

DE GALVANISCHE GASBATTERIJ.

ALLIANCE CIGARETTES

AMERICAN TOBACCO COMPANY
NEW YORK

SOLE IMPORTERS
THE AMERICAN TOBACCO COMPANY

DR. J. VAN DER WOUDE
M. R. I. BUREAU

AMSTERDAM
DE WOUDE & VAN DER WOUDE

J. VAN DER WOUDE
AMSTERDAM

AMSTERDAM
DE WOUDE & VAN DER WOUDE

4

DE
GALVANISCHE GASBATTERIJ.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Dokter in de Wis- en Natuurkundige Wetenschappen,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEYDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^r. P. L. RIJKE,

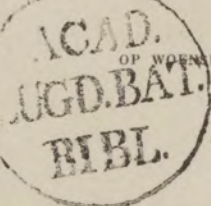
HOOGLEERAAR IN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE WETENSCHAPPEN,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

DOOR

ADOLF VAN OVEN,

VAN 'S GRAVENHAGE,



OP WOENSDAG DEN 2^{den} APRIL 1862, DES NAMIDDAGS
TE 3 URE.

TE LEYDEN, BIJ JAC^s. HAZENBERG, CORN^s. ZOON.
1862.

DE

GALLIANISCHE KASSELN

AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH

VERLEHRT VON

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h. Dr. theol. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

18

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

19

Dr. phil. h. c. h. Dr. med. h. c. h.

20

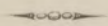
Aan mijne geliefde Moeder.

1840

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

VOORREDE.



Bij het einde mijner Academische loopbaan, is het mij een aangename pligt een woord van dank te rigten tot allen in wier hulp en vriendschap, ik mij in zoo hooge mate heb mogen verheugen.

In de eerste plaats rigt ik mij vol warme genegenheid tot U, Hooggeleerde RIJKE, Hooggeschatte Promotor! Steeds zijt Gij voor mij de leidsman en vriend geweest, wiens hulp en raad ik nooit te vergeefs inriep; steeds waart Gij bereid mij in mijne proefnemingen met Uwe rijke onderzinking bij te staan, of wist Gij mij weêr moed in te spreken, wanneer mijne krachten te kort schoten; daarvoor dank ik U, Hooggeachte Leermester! even als ook voor de hulp, mij ook weder bij de bewerking van dit proefschrift betoond; maar den meesten dank ben ik U verschuldigd, omdat Gij het zijt, die in mij dezelfde liefde voor onze wetenschap hebt weten op te wekken, die U bezielt.

Blijf voor mij wat Gij tot nog toe geweest zijt; laat ik ook later de voorlichting genieten, waarin ik mij als student mogt verheugen! Ik voor mij zal trachten in mijn volgend leven te toonen, dat ik Uw onderwijs en Uwe vriendschap niet onwaardig was!

Ik reken het mij ten voorregt Uw uitstekend onderwijs te hebben genoten, Hooggeleerde H. H. KAISER en VERDAM; ik gevoel levendig, dat ik U beiden veel verschuldigd ben. Weest overtuigd dat ik Uwe lessen, die mij van zoo onschatbaar veel nut geweest zijn, evenmin zal vergeten als de welwillendheid, die ik van U heb ondervonden.

Neemt ook Gij, Hooggeleerde H. H. J. VAN DER HOEVEN en VAN DER BOON MESCH mijnen dank aan voor het van U genoten onderwijs; hoe korten tijd ik daarvan ook gebruik gemaakt moge hebben, toch was het lang genoeg om mij voor altijd aan U te verplichten!

Al heb ik bij dit werk de hulp Uwer uitstekende talenten moeten missen, Zeergel. Dr. J. BOSSCHA, toch is het mij eene behoefte ook U een enkel woord van dank toe te spreken voor de welwillendheid, mij vroeger betoond. Het deed mij leed Uwe heldere, duidelijke voorstellingen en Uwe hulp bij mijne practische oefeningen te missen, juist toen ik geleerd had die naar waarde te schatten; — maar Gij zijt tot ruimeren werkring geroepen, waar mijne beste wenschen U gevolgd zijn. — Moge ik eenmaal in de gelegenheid zijn U mijne dankbaarheid en hoogachting met daden te toonen.

Hoogst aangenaam was het mij, Zeergel. Dr. L. LEVOIR ook in Uw bijzijn eenige jaren op het Physisch Kabinet werkzaam te zijn; ik zal niet ligt vergeten hoe vaak Gij uw eigen werk verliet om mij met Uwe uitnemend practische kennis behulpzaam te zijn. — Wordt mijn wensch

vervuld, dan blijft de vriendschap, die, vooral in de laatste maanden op het Physisch Kabinet gevormd is, ook elders en altijd bestaan.

En Gij, Waarde Vrienden, die mij het leven gedurende zes jaren zoo genotrijk en gelukkig gemaakt hebt, en nu voor het grootste deel reeds verspreid zijt door ons vaderland! al zijn wij gescheiden, steeds zullen wij blijven gedenken aan de lieve woorden van ons vrolijk Studentenlied:

»Und sind wir auch fern von einander, Doch bleiben die Herzen sich nah.»

INHOUD.



Inleiding	Bladz. 1.
-----------------	-----------

EERSTE HOOFDSTUK.

Het beginsel van krachtsbehoud	4.
--------------------------------------	----

TWEEDE HOOFDSTUK.

De gasbatterij	57.
§ 1. Historisch overzicht der onderzoekingen omtrent de gasbatterij.	59.
§ 2. Proeven van BEETZ	79.
§ 3. Proeven van GROVE, SCHÖNBEIN, VIARD en MATTEUCCI...	93.

DERDE HOOFDSTUK.

HET BEGINSSEL VAN KRACHTSBEHOUD IN DE GASBATTERIJ.

§ 1. Batterij met twee gassen	97.
§ 2. Batterij met één gas	122.
Besluit	137.
Aanhangsel	140.
Stellingen	165.

REVISION

REVISION

The present volume is intended to be a revision of the first volume, and it is hoped that it will be found to be a more complete and accurate statement of the facts and principles of the subject than the first volume. The present volume is intended to be a revision of the first volume, and it is hoped that it will be found to be a more complete and accurate statement of the facts and principles of the subject than the first volume.

INLEIDING.

Het beginsel van behoud van arbeidsvermogen, door HELMHOLTZ, THOMSON en Dr. BOSSCHA, op de verschijnselen van den galvanischen stroom toegepast, heeft een nieuw licht doen opgaan over vele punten, die gedurende lange jaren de aandacht getrokken hadden der meest beroemde Physici. Veel, wat tot nog toe duister was, is daardoor opgehelderd; veel onbepaalds heeft eene bepaalde beteekenis verkregen, en het is aan dat beginsel dat wij juistere begrippen te danken hebben, omtrent de bron der galvanische werking.

Daar ik bij een vroeger werk gezien had, dat vele verschijnselen, die onverklaarbaar schenen, door de toepassing van dit beginsel, zoo al niet *geheel* verklaard, dan toch grootendeels opgehelderd werden, zoo hoopte ik ook dat de toepassing daarvan op de gasbatterij, mij misschien eenige resultaten zou leveren omtrent de oorzaak harer werking.

Bij dit onderzoek wordt men als van zelf op verwante vraagstukken gevoerd, zoo als de polarisatie en de geleiding van zwakke stroomen door vloeii-

stoffen, die wij echter alléén in zoover behandelen zullen, als zij met ons onderwerp in betrekking staan.

A priori volgt uit het beginsel van behoud van arbeid, voor de galvanische werkingen, slechts één eisch, n. l. dat dezelfde hoeveelheid arbeidsvermogen, die vernietigd wordt, om een stroom op te wekken, geheel terug gevonden moet worden in de warmte, de scheikundige ontleding of den mechanischen arbeid, welke door dien stroom wordt voortgebracht.

Verbindt men echter de vergelijking, die wij hierdoor verkrijgen, met die, welke de uitdrukkingen zijn van bekende wetten in het galvanismus, dan volgen daaruit nieuwe resultaten, die aan de ervaring getoetst moeten worden; worden deze door de waarneming niet bewaarheid, dan geeft dit ons regt tot het besluit, dat die wetten onjuist zijn, en wij zijn er dus toe geleid leemten te zien, die wij zonder toepassing van het beginsel, misschien niet zouden hebben opgemerkt.

Ik heb het eerste hoofdstuk van mijn werk gewijd aan eene korte schets van de resultaten, die uit de toepassing van het beginsel op den stroom volgen, en aan eene vergelijking daarvan met die, welke door de metingen verkregen zijn. In het tweede gedeelte vindt men eerst een historisch overzicht der proeven, welke mij omtrent de gasbatterij bekend zijn, en daarna, voor zooveel ik die heb kunnen geven, eene kritische beschouwing dier proeven. Men zal zien dat ik mij daar o. a. genoodzaakt heb gezien de volledigste reeks metingen omtrent ons onderwerp te verwerpen, hetgeen zeker bij zulk

een kleinen voorraad, mijn onderzoek niet rijker maakt aan resultaten, maar het is beter weinig waarnemingen te gebruiken, dan proeven, die ons op het dwaalspoor zouden brengen.

Eindelijk heb ik in het derde hoofdstuk, met het oog op het beginsel van krachtsbehoud, getracht eene theorie der gasbatterij te ontwerpen, en te gelijkertijd die theorie getoetst aan alle waarnemingen, die met het onderwerp in verband stonden.

Daar ik tot de conclusie kom, dat er omtrent zeer belangrijke punten, groot gebrek aan waarnemingen bestaat, zoo is het mijn vurige wensch, dat ik tijd en gelegenheid moge vinden, die waarnemingen later aan deze theorie toe te voegen, want hoezeer ik ook, zoo als men in den loop van dit stuk zien zal, in vele opzigten van SCHÖNBEIN in meening verschil, volkomen geef ik hem toe wat hij in een zijner stukken (Pogg. Annalen, Bd. 58, S. 572) van de gasbatterij zegt:

»Die Physiker dürften daher für ihre Untersuchungen nicht leicht einen Gegenstand wählen können, der interessantere seiten darböte und wichtigere Resultate verspräche.»

Ik geloof, dat het niet onmogelijk is, dat wij langs dezen weg den sleutel vinden, tot het juist begrip van de zoo geheimzinnige, katalytische werkingen, en misschien ook van de zenuwstroomen.

EERSTE HOOFDSTUK.

HET BEGINSSEL VAN KRACHTSBEHOUD.

§ 1.

Wanneer men een stuk zink in verdund zwavelzuur dompelt, dan zal het metaal in het zuur worden opgelost, en gedurende die oplossing zal er eene bepaalde hoeveelheid warmte ontwikkeld worden, die alleen afhangt van de hoeveelheid metaal, die zich met het zuur verbindt.

Wanneer men nu dit zink in hetzelfde zuur brengt, maar zóó, dat het met eenig ander metaal galvanisch verbonden is, dan wordt, voor dezelfde hoeveelheid zink, die opgelost wordt, in dit element niet meer dezelfde hoeveelheid warmte ontwikkeld als in het eerste geval, en die hoeveelheid warmte zal minder worden naarmate de draad, die het zink buiten het element met het andere metaal verbindt, langer is.

Het eerste, wat de toepassing van het beginsel van krachtsbehoud ons hier leert is, dat het arbeidsvermogen, dat door de oplossing van eene bepaalde hoeveelheid zink verloren gaat, en dat wij in het eerste geval geheel terugkregen in den vorm

van warmte, welke op de plaats der oplossing zelve ontwikkelde, nu geheel teruggevonden moet worden in de warmte, die over den ganschen keten verspreid is, of in eenigen anderen arbeid (van scheikundigen of mechanischen aard), welke door den stroom verrigt wordt.

Noemen wij met HELMHOLTZ de warmte, vrij wordende bij de verbinding van 1 aequivalent zink met $\text{SO}_4 : a_z$, die, welke verbruikt wordt voor de ontleding van $\text{SO}_4 \text{H}$ en $\text{SO}_4 \text{Cu} : a_h$ en a_c , dan is de warmte, die in het element opgewekt wordt bij de oplossing van 1 aeq. zink: $a_z - a_h$; noemt men de verspreide warmte W , den mechanischen of scheikundigen arbeid ϑ , dan moet op een keten, die slechts door een metaaldraad gesloten is, de formule

$$W = a_z - a_c \dots \dots \dots (1)$$

van toepassing zijn, terwijl men voor een keten, waarin nog andere arbeid verrigt wordt, moet hebben ¹⁾:

$$W + \frac{\vartheta}{\gamma} = a_z - a_c \dots \dots \dots (2)$$

Deze beide formules zijn door de proeven volkomen bevestigd.

JOULE trachtte reeds in 1842 ²⁾ te bewijzen dat de hoeveelheid warmte, welke bij eene verbinding

¹⁾ γ stelt overal in dit stuk het mechanisch aequivalent der warmte voor.

²⁾ Philosophical Magazine, vol. 20.

vrij wordt steeds dezelfde is, hetzij door die verbinding een stroom opgewekt, en de warmte dus over den ganschen keten verspreid wordt, hetzij dit niet gebeurt en de warmte op de plaats zelve ontwikkelt, waar de verbinding geschiedt. Hij vond voor de verbindingswarmte van zink, ijzer, kalium en waterstof met zuurstof:

Bij regtstreeksche verbinding.	Langs galvanischen weg.
Zn. O. 10,8.	Zn. O. 13,83.
Fe. O. 9,48.	Fe. O. 12,36.
K. O. 17,6.	K. O. 21,17.
H. O. 8,36.	H. O. 10,47.

JOULE stelt zich tevreden met de uitkomst, dat deze getallen volkomen evenredig aan elkander zijn ¹⁾; volgens het beginsel van krachtsbehoud is dit echter niet genoeg; zij moesten gelijk zijn. Dat dit niet het geval is, wijt JOULE aan fouten van waarneming; deze fout zou dan echter niet alleen zeer groot, maar ook zeer constant zijn, doch er is eene andere oorzaak voor dit verschil aan te wijzen, en als men die in rekening brengt, beantwoorden de resultaten dezer proeven volkomen aan de eischen der theorie. JOULE zelf heeft deze oorzaak later be-

¹⁾

$$\frac{13,83}{10,8} = 1,28.$$

$$\frac{12,36}{9,48} = 1,30.$$

$$\frac{21,17}{17,6} = 1,20.$$

$$\frac{10,47}{8,36} = 1,25.$$

merkt, en de door hem begane fout verbeterd ¹⁾. Langs regstreekschen weg nam hij waar hoeveel warmte er vrij wordt bij de verbinding van zink met zuurstof; — in den keten echter is een deel van de door hem waargenomene warmte het resultaat van de verbinding van het gevormde zinkoxyde tot Sulphas zinci, zoodat hij om de getallen, door hem langs verschillende wegen verkregen, vergelijkbaar te maken, voor elk wigtje zink van de laatst waargenomene warmte 334 calorien moet aftrekken, om de verbindingswarmte van zink met zuurstof te vinden. Door deze aftrekking veranderen de getallen, die de warmte voorstellen, langs galvanischen weg ontwikkeld, in:

Zn. O.	11° ²⁾ .
Fe. O.	9,86.
K. O.	17,13.
H. O.	8,33.

welke volmaakt overeenstemmen met die der reeks 10,8; 9,48; 17,6; 8,36, door regstreeksche verbinding gevonden.

¹⁾ Phil. Mag. v. 22 p. 204.

²⁾ Hij vindt nl. dat de verbinding van 2,1104 gram zink met O en SO₂ eene hoeveelheid warmte ontwikkelt, van $7,68 \times 453,59 = 3485$ Caloriën; dit zal dus voor elk gram zink 1651 Cal. bedragen. Hierbij zijn nu 334 Caloriën voor de verbinding tot Sulphas Zinci, zoodat men 1317 Cal. overhoudt voor de verbinding van zink met zuurstof, en deze hoeveelheid is in staat om het water van zijn Calorimeter (1 pond avoir du poids) $\frac{1317}{453,59} = 2^{\circ},903$ (Celsius) te verwarmen. Voor 32,58 grein = 2,1104 wigtjes vindt men dus $6^{\circ},13$ C. = 11° F.

Een tweede bewijs voor de formules

$$W = a_z - a_h \text{ en } W + \frac{\vartheta}{\gamma} = a_z - a_h$$

vinden wij in de proeven van FAVRE in de Annales de Chimie et Physique t. 40 en later in de Comptes rendus 1854, p. 1212, en in die van 15 Julij 1857. — In het eerste stuk beschrijft hij eene proef, die daarin bestond dat hij een galvanisch element in zijn bekenden kwik-calorimeter plaatste, en de warmte waarnam, die opgewekt werd in den tijd, dat 1 wiglje waterstof aan de negatieve electrode ontwikkelde.

Hij vond hiervoor eene hoeveelheid van 18124 Caloriën, terwijl vroeger langs geheel anderen weg door hem en SILBERMANN, voor $a_z - a_h$ de waarde 18444 gevonden was. De overeenstemming tusschen deze beide getallen is goed, zonder echter verrassend te zijn, doch bij eene aandachtige beschouwing van deze waarnemingen, zal men ook vele redenen vinden om FAVRE's proeven juist niet den hoogsten graad van nauwkeurigheid toe te kennen.

Uit zijn stuk »Recherches sur les courants hydro-électriques» in de Comptes rendus van 1854 kunnen wij het bewijs voor onze tweede formule putten. Hij brengt eene batterij van vijf elementen, eerst zonder ontleedtoestel, in den calorimeter en vindt dan voor elk aequivalent zink, dat in den ganschen keten wordt verbruikt, eene warmte-ontwikkeling van 18796 caloriën. Brengt hij nu een ontleedtoestel met SO_4H tusschen platinaplatten in dien keten, dan verandert die hoeveelheid warmte in 11769 caloriën, zoodat, wanneer formule (2) juist is:

$$\frac{\vartheta}{\gamma} = (a_2 - a_0) - W = 18796 - 11769 = 7027 \text{ Cal.}$$

moet zijn; deze waarde van ϑ is nu in dit geval de warmte, noodig om $\frac{1}{2}$ equivalent $= \frac{1}{2}$ wigtje ¹⁾ waterstof uit SO_4H vrij te maken; dit bedraagt dus $5 \times 7027 = 35135$ caloriën per wigtje waterstof, terwijl FAVRE EN SILBERMANN vroeger daarvoor 34462 caloriën vonden.

Verbonden zij den keten met een ontleedtoestel, waarin sulphas cupri tusschen platina electroden was geplaatst, dan verminderde de ontwikkelde warmte van 18796 op 12728, waaruit dus volgen zou, dat voor de afscheiding van $\frac{1}{2}$ equivalent $= 6,54$ wigtje koper uit SO_4Cu 6068 caloriën noodig waren, dus voor 1 wigtje 957 caloriën, welk getal, maar zeer weinig afwijkt van de waarde 940 door F. en S. bij regtstreeksche verbinding gevonden. Wanneer bij dit ontleedtoestel de positieve electrode met koper bedekt was, dat zich dus weër tot sulphas cupri kon verbinden, dan bedroeg de warmte, welke over den ganschen keten verspreid werd bij de oplossing van 1 equivalent zink, evenveel als wanneer dit ontleedtoestel niet in den keten was.

Voor het geval dat ϑ niet, zoo als boven, een scheikundig, maar een mechanisch arbeidsvermogen voorstelt, vinden wij een bewijs onzer formule in FAVRE's verhandeling in de C. R. 1857.

Hij bepaalde eerst weder de hoeveelheid opgewekte

¹⁾ Hij gebruikte eene batterij van 5 elementen, en in deze geheele batterij werd 1 aeq. zink verbruikt, dus $\frac{1}{5}$ aeq. in iedere cel; er moest dus $\frac{1}{2}$ aeq. koper worden afgescheiden in het ontleedtoestel.

warmte, in het geval dat de stroom volstrekt geen anderen arbeid verrigt, en vond daarvoor 18682 caloriën. Bij zijne tweede proef moest de stroom een electro-magneet doen wentelen, waardoor een arbeid van 151,24 elponden verrigt werd; de hoeveelheid warmte in den calorimeter bedroeg nu slechts 18574, zoodat volgens onze tweede vergelijking het verschil $18682 - 18574 = 308$ caloriën gelijk moet staan met den mechanischen arbeid van 151,24 elponden, en werkelijk is ook $\frac{151,24}{0,4255} = 309$ caloriën.

Nog vinden wij eene bevestiging van deze beide formules, die in THOMSON'S handen de grondformules der mechanische theorie der electrolyse geworden zijn, in proeven van JOULE (Phil. Mag. 25). Hij deelt daar de twee volgende waarnemingen mede:

1°. Vergelijkt hij de warmte, welke in een keten vrij wordt, wanneer de stroom een electro-magneet met eene bepaalde snelheid doet wentelen, en dus een bekenden mechanischen arbeid verrigt, met die, welke wordt opgewekt als die stroom geen mechanischen arbeid verrigt.

2°. Door het draaijen van een magneet, waartoe een bekende mechanische arbeid noodig is, wekt hij een magneto-electrischen stroom op, en meet de warmte welke in dien keten vrij wordt. In het eerste geval moet, volgens het beginsel van krachtsbehoud

$$a_x - a_x = W + \frac{\phi}{\gamma}$$

zijn; in het tweede geval moet de mechanische arbeid H

(in Caloriën, $\frac{H}{\gamma}$), besteed aan het draaijen van den electro-magneet, en dus gebruikt om den stroom op te wekken, gelijk zijn aan de door den stroom opgewekte warmte, als er geen ontledingen of verbindingen in den keten plaats grijpen; en is dit wel het geval dan zal $\frac{H}{\gamma}$ gelijk moeten zijn aan de warmte die vrij wordt, \pm die, welke het resultaat is der scheikundige reactiën:

$$\frac{H}{\gamma} = W \pm (a_z - a_x).$$

Joule neemt al deze formules aan en bepaalt daardoor uit zijne proeven de waarde van het mechanisch aequivalent der warmte (γ). Hij vindt daarvoor eene gemiddelde waarde van 440 elponden, welke niet veel afwijkt van de algemeen aangenomene waarde $423\frac{1}{2}$.

Wij kunnen hieruit dus met zekerheid besluiten dat deze grondstelling door de proeven volkomen is bevestigd, en zullen nu in een kort overzicht de verdere gevolgen nagaan, welke uit de toepassing daarvan op den galvanischen stroom voort-spruiten.

§ 2.

Wanneer wij de grootheid, die wij tot nog toe door den vorm $a_z - a_c$ voorstelden, in het algemeen a noemen, dan heeft het beginsel van krachtsbehoud ons geleerd, dat deze hoeveelheid warmte a opge-

wekt door de reactiën, die het gevolg zijn van de oplossing van 1 electrochemisch equivalent metaal, gelijk is aan de hoeveelheid arbeid, welke in dien tijd in den ganschen keten verrigt wordt.

Daaruit heeft THOMSON nu twee gevolgen afgeleid die voor de theorie van den galvanischen stroom van het hoogste belang zijn; het voornaamste resultaat zijner beschouwingen bestaat daarin dat de grootheid E in de formule van ohm eene bepaalde beteekenis heeft verkregen; hetgeen ons namelijk leert, dat de electromotorische kracht van een galvanischen stroom het arbeids-aequivalent is van alle reactiën, welke in de eenheid van tijd in dien keten plaats hebben, om de eenheid van stroom op te wekken ¹⁾.

THOMSON stelt zich, bij de ontwikkeling dezer stelling, het geval voor dat de stroom ²⁾ opgewekt door een magneto-electrisch rotatietoestel een galvanisch element of een ontleed-toestel doorloopt. Volgens het beginsel in § 1 ontwikkeld, moet dan de arbeid H , welke in 1 seconde besteed wordt om door het draaijen van het toestel, den stroom te doen circuleren, onder den vorm van warmte en gewonen scheikundig arbeidsvermogen teruggevonden worden in den ganschen keten. Zij nu W de warmte in de eenheid van tijd over den geheelen keten verspreid, α het electro thermisch aequivalent van het scheikundig arbeidsvermogen, dat men wint door de ont-

¹⁾ Dr. BOSSCHA noemt deze grootheid: Electro-dynamisch aequivalent der reactie.

²⁾ Phil. Mag. serie 4, vol. 2; verder POGG, Ann. 101, Dr. BOSSCHA, Ueber die Mechanische theorie der Electrolyse.

ledingen, welke door de eenheid van stroom veroorzaakt worden, γ het mechanisch aequivalent der warmte en I de stroomsterkte, dan is γW het arbeids-aequivalent der verspreide warmte, terwijl, volgens de wet van FARADAY $\gamma \times I \alpha$ dat van het gewonnen scheikundig arbeidsvermogen voorstelt. De arbeid, door den stroom I in de eenheid van tijd verrigt is dus:

$$\gamma W + \gamma I \alpha;$$

en deze moet gelijk zijn aan den arbeid H besteed om den stroom gedurende de eenheid van tijd te onderhouden; hieruit volgt dus:

$$H = \gamma W + \gamma I \alpha \dots \dots \dots (I).$$

Zijn magneto-electrisch toestel nu bestaat uit eene schijf, die om eene loodregte as kan draaijen; aan het middelpunt en aan den omtrek zijn draden vastgehecht, die den stroom moeten geleiden. De arbeid, welke besteed moet worden om, door het draaijen dier schijf den stroom gedurende 1 seconde te onderhouden, zal gelijk zijn aan de tegenwerkende kracht van het aardmagnetisme, vermenigvuldigd met de ruimte, welke zij in de eenheid van tijd doorloopt. Beschouwt men nu een enkel element van de straal tusschen de beide draden en noemt men de lengte van dat element dz , en de kracht, welke het aardmagnetisme op de eenheid van lengte uitoefent T , dan is de kracht, noodig om dat element in beweging te brengen, als er de

stroom I doorgaat $TI dz$; ligt dit deeltje nu op een afstand z van het middelpunt en is de hoeksnelheid der schijf w , dan zal de ruimte welke dit deeltje in de eenheid van tijd doorloopt

$$wz,$$

zijn; en dus de arbeid voor die beweging noodig:

$$TI dz \times wz.$$

Deze uitdrukking nu integreerende over de geheele lengte der straal r , vindt men:

$$H = \int_0^r T I w z dz = \frac{1}{2} T I w r^2.$$

Deze waarde in vergelijking (I) substituerende, vindt men:

$$\frac{1}{2} T I w r^2 = \gamma (W + I\alpha) \dots (II).$$

Volgens de wet van JOULE is nu echter:

$$W = A I^2 R$$

als R de weerstand van den ganschen keten voorstelt, en dus verandert verg. (II), in:

$$\frac{1}{2} T I w r^2 = \gamma (A I^2 R + I\alpha)$$

door I deelende

$$\frac{1}{2} T w r^2 = \gamma \cdot A I R + \gamma \alpha$$

waaruit

$$\frac{1}{2} T w r^2 - \gamma \alpha = \gamma A R$$

en door $\gamma A R$ deelende

$$\frac{\frac{1}{2} T w r^2 - \gamma \alpha}{\gamma A R} = I \dots \dots \dots (III).$$

Zoolang nu de hoeksnelheid w zoo groot is dat

$$\frac{1}{2} T w r^2 > \gamma \alpha$$

blijft, zal de stroom het galvanisch element doorloopen in eene rigting tegengesteld aan die, waarin het zelf een stroom zoude opwekken. Wordt daarentegen w zoo gering dat

$$\frac{1}{2} T w r^2 < \gamma \alpha$$

wordt, dan zal het element den stroom opwekken, die de schijf met zekere snelheid in dezelfde rigting zal doen draaijen en, hoewel de arbeid, dien men aan het draaijen besteedt, nu kleiner is dan die welken men zou moeten besteden om bij afbreking der draden de wrijving en den weerstand der lucht te overwinnen, zal de schijf toch blijven draaijen, daar het toestel in een electro-magnetisch veranderd is, en de stroom nu den arbeid levert om de werking van het aardmagnetisme te overwinnen, dat nu de schijf in rust tracht te houden.

Tusschen die twee toestanden is er nu een, waarin

$$w = \frac{\gamma \alpha}{\frac{1}{2} T r^2}$$

en de stroomsterkte nul is; men zal dan, om de schijf

te draaijen geen meerderen arbeid behoeven te besteden dan die, welke noodig is om weerstand en wrijving te overwinnen en natuurlijk kan dit geval alleen plaats hebben als de electromotorische kracht der schijf gelijk is aan die van het galvanisch element; de electrom. kracht der schijf is nu steeds $\frac{1}{2} T r^2 w$; is er juist evenwigt tusschen de beide krachten, dan ziet men dat deze waarde $\frac{1}{2} T r^2 w$ gelijk wordt aan $\gamma \alpha$; $\gamma \alpha = E$ stelt dus de electromotorische kracht van het element of der electrolyte voor ¹⁾).

De electromotorische kracht van een element is dus het electro-dynamisch aequivalent der scheikundige reactiën, welke in dien keten plaats hebben.

Eene tweede stelling, die uit deze beschouwing volgt, bepaalt de waarde van A in de formule

¹⁾ THOMSON maakt bij zijne beschouwing geen onderscheid tusschen het geval van een galvanisch element, dat zelf een stroom kan opwekken en een ontleedtoestel. Zoolang in dit laatste geval $\frac{1}{2} T r^2 w > \gamma \alpha$ blijft, zal de redenering echter volmaakt dezelfde zijn; wordt echter de kracht der schijf kleiner dan die, welke voor de ontleding vereischt wordt, dan verandert de beschouwingwijze al naar mate men aanneemt dat vloeistoffen zwakke stroomen zonder ontleding kunnen geleiden of niet. In het laatste geval zal het, zoodra

$$\frac{1}{2} T r^2 w < \gamma \alpha \text{ wordt,}$$

hetzelfde zijn alsof er geen andere el. kracht dan die der schijf in den keten was, en al het verbruikte arbeidsvermogen zal als warmte worden teruggevonden. Neemt men aan dat de vloeistof steeds ontleed wordt, dan schiet er niets anders over dan tevens aan te nemen dat α veranderlijk is, met de stroomsterkte die de ontleding veroorzaakt, want anders zou de stroom moeten ophouden, zoodra

$$\frac{1}{2} T r^2 w < \gamma \alpha \text{ werd.}$$

Op dit punt komen wij later terug.

$W = A I^2 R$; d. i. zij leert ons hoeveel warmte er door de eenheid van stroom in de eenheid van weêrstand zal worden opgewekt gedurende een seconde.

Vergelijkt men formule (III) met de formule van

OHM $I = \frac{E}{R}$, dan volgt daaruit dadelijk:

$\gamma A = 1$ en dus $A = \frac{1}{\gamma}$ ¹⁾. A is dus de hoeveelheid warmte die in staat zou zijn 1 arbeidseenheid te verrigten d. i.

$$\frac{1}{423,5 \times 10^6 \times 9,811.} \text{ Calorie.}$$

De gansche beschouwing, welke tot deze belangrijke stellingen geleid heeft, rust op de wetten van FARADAY, JOULE en OHM, en THOMSON neemt aan dat deze volkomen bewezen zijn. Daar de wet van OHM, zoowel als de electrolytische wetten, dikwijls be-

¹⁾ De waarde van A in de formule van JOULE kan men ook aldus vinden. Uit THOMSON's theorema volgt, dat bij de eenheid van stroom de warmte over den keten verspreid, gelijk is aan de el. kracht, dus:

$$\gamma W = E$$

en voor een stroom I $\gamma W = E I$

volgens de wet van OHM $I = \frac{E}{R}$

waaruit $\gamma W = I^2 R$

en dus $W = \frac{1}{\gamma} I^2 R$

is $I = 1$, en $R = 1$ dan wordt $W = \frac{1}{\gamma}$, de warmte, vrij wordende in de eenheid van weerstand, door de eenheid van stroom $= \frac{1}{\gamma} =$ warmte die in staat is om een arbeidseenheid te verrigten.

streden zijn, terwijl de wet van JOULE voor sommige deelen van den keten niet doorgaat, zullen wij in korte woorden, de onderzoekingen omtrent deze wetten nagaan.

1. ELECTROLYTISCHE WETTEN VAN FARADAY.

In zijne beroemde »Experimental Researches» ontwikkelde FARADAY het eerst de gronden der stelling dat »de hoeveelheid stof in de eenheid van tijd ontleed, evenredig is aan de stroomsterkte.» In n^o. 577, 505 en 510 had hij reeds de meening geuit dat de ontleding door eene constante hoeveelheid electriciteit veroorzaakt, constant is; doch eerst in n^o. 718 bewees hij dat de grootte der electroden geene verandering te weeg bracht in de hoeveelheid ontlede stof; terwijl ons in n^o. 724 het meest directe bewijs der wet gegeven werd. Hij beschrijft daar eene proef, waarin een stroom, na een voltameter doorloopen te hebben, in twee takken verdeeld wordt; in elk dezer takken is weder een voltameter geplaatst, en na deze doorloopen te hebben, vereenigen de beide takken zich weêr tot één stroom. Zij I de hoofdstroom in den eersten voltameter, I_1 en I_2 de sterkte der vertakte stroomen, dan is $I = I_1 + I_2$, en nu vond FARADAY dat steeds de hoeveelheid stof A in den eersten voltameter ontleed, gelijk was aan de som der hoeveelheden B en C in de beide andere voltameters. Men heeft dus de vergelijkingen $I = I_1 + I_2$ en $A = B + C$ welke laatste grootheden functiën van I , I_1 en I_2 moeten zijn, en dus

$$F(J) = F(J_1) + F(J_2)$$

en te gelijktijd:

$$F(J) = F(J_1 + J_2) \text{ uit } J = J_1 + J_2$$

waaruit volgt dat $F(J)$, $F(J_1)$, $F(J_2)$ t. w. A, B en C evenredig zijn aan J , J_1 en J_2 ¹⁾.

Ook voor gesmolten metaalverbindingen geven zijne proeven de meest overtuigende resultaten; doch men moet in aanmerking nemen dat zijne stroomen nooit zeer zwak waren, en dat hij de scheikundige ontleding ook nooit regtstreeks met andere werkingen van den stroom heeft vergeleken.

JACOBI deelt in de Pogg. Ann. Bd. 48, p. 26 eene reeks proeven mede, ondernomen met het doel om de evenredigheid der scheikundige en magnetische uitwerkselen van den stroom te bewijzen. Binnen de grenzen zijner waarnemingen is de wet, naar ik meen,

¹⁾ Immers vindt men door te differentieren met betrekking tot J_1 of J_2 , uit de vergelijking:

$$F(J_1) + F(J_2) = F(J_1 + J_2)$$

$$F_1(J_1) = F_1(J_1 + J_2)$$

waaruit volgt dat, aangezien deze vergelijking doorgaan moet voor alle waarden van J_1 en J_2 , de waarde van $F_1(J_1)$ onafhankelijk is van J_2 en dus:

$$F_1(J_1) = \frac{dF(J_1)}{dJ_1} = \text{constante} = a$$

$$F(J_1) = a J_1 = B$$

$$\text{eveneens } F(J_2) = a J_2 = C.$$

door deze proeven volkomen bewezen; maar zijn zwakste stroom ontleedt nog 7,05 kub. duim gas per minuut; en het is dus mogelijk dat bij gebruik van nog zwakkere stroomen de wet niet meer doorgaat. Juist met het oog hierop, ondernam BUFF een onderzoek omtrent hetzelfde onderwerp, door hem medegedeeld in de *Annalen der Chem. und Pharmacie*, Bd. 85, p. 1, en later Bd. 88. Zijn zwakste stroom gaf in 100 uur een zilver-neêrslag van 129,04 mgr, dus van 1,29 mgr per uur, en zijne waarnemingen bewijzen volkomen dat ook dan de electrolytische wet nog waar is ¹⁾.

Voor stroomen, die zoo zwak zijn dat de ontleding, als die bestaat, niet meer zichtbaar is, kan men natuurlijk de wet niet verifiëren, maar wanneer het al waar moge zijn, hetgeen ik echter niet geloof, dat een deel der electriciteit door vloeistoffen op de wijze der metalen geleid wordt, d. i. zonder ontleding, dan is dit deel toch zoo uiterst gering dat het geene waarneembare afwijking der wet van FARADAY kan veroorzaken.

2. WET VAN JOULE.

Volgens de onderzoekingen van JOULE zou de warmte door een galvanischen stroom in een draad of vloeistof opgewekt, evenredig zijn aan het vierkant

¹⁾ Het equivalent getal van zilver is 108, dus stemt 1,29 mgr. zilver overeen met 0,012 mgr. waterstof; 1 kub. duim waterstof weegt 0,0896 mgr. en dus zijn de stroomen, waarmee BUFF experimenteerde zoo zwak, dat hij in een uur slechts 0,13 kub. duim waterstof zou zien ontwikkelen.

der stroomsterkte en aan den weêrstand. In eene verhandeling over dit onderwerp (Phil. Mag. v. 19, p. 260), onderzoekt hij eerst de verwarming van twee koperdraden en een buis met kwik gevuld, en zijn besluit dat voor deze weerstanden de wet doorgaat, is zeker onbetwistbaar. Vervolgens nam hij de warmte waar, die in de vloeistof van zijn element vrij werd, en hoewel hij uit deze proef eveneens het besluit trekt dat ook voor vloeistoffen zijne wet doorgaat, zoo is dit echter alleen aan eene verkeerde beschouwingswijze te wijten, en geven ons deze proeven juist het bewijs dat in sommige vloeistoffen de warmte-ontwikkeling niet kan worden voorgesteld door de formule $W = A J^2 R$.

Hij bepaalt volgens de Ohm'sche methode den weêrstand van het element $R = 0,295 r$, als r de weêrstand van een' draad is, waarin een stroom van $1,88 Q$ ¹⁾ in een uur eene hoeveelheid warmte van $7^{\circ},56 F$. opwekte.

Dit element leverde nu gedurende één uur een stroom van $1,8 Q$ en werd daardoor $4^{\circ},6$ verwarmd. Volgens de formule $W = A J^2 R$ zou deze verwarming

$$W = \left(\frac{1,8}{1,88} \right)^2 \times 0,295 \times 7,56 = 2^{\circ},03$$

hebben moeten bedragen. Hieruit volgt dat in het element $4,6 - 2,03 = 2^{\circ},57 F$ te veel werd opge-

¹⁾ Q is zijne stroomeenheid, welke in staat is 9 grein water per uur te ontleden.

wekt, en dat de wet van JOULE hier dus niet door-
gaat ¹⁾.

Evenmin heeft hij regt tot het besluit, dat in de
ontleedtoestellen, waarvan hij in het laatste deel van
zijn stuk gewag maakt, de wet bewaarheid zou wor-
den. Uit zijne proeven blijkt ten duidelijkste dat er
in sommige doorsneden van den keten meer warmte
vrij wordt dan uit de formule $W = A J^2 R$ zou vol-
gen. Dat hij voor die vloeistoffen de wet toch bewaar-
heid meent te vinden, ligt daaraan dat hij den weêrstand
dier vloeistoffen verkeerd bepaalt: wanneer een draad
van den weêrstand 4,4 in den keten is, is volgens
de wet van OHM

$$J = \frac{E}{R + 4,4}.$$

Nu brengt hij de electrolijte in den keten en
schrijft dan $J = \frac{E}{R + x}$ als x de gezochte weêr-
stand is. Zoo als bekend is, moest de laatste for-
mule zijn

¹⁾ JOULE komt tot het resultaat dat zijne wet ook hier door-
gaat, omdat hij van de waargenomene warmte, die afrekt welke
vrij wordt bij de verbinding van het zinkoxyde met SO_3 ; deze
zou dus, zoo als FARADAY ook reeds meende, niets bijdragen tot den
stroom maar lokaal vrij worden. Daar vele en sterke gronden te-
gen deze onderstelling pleiten, en zij tegenwoordig algemeen ver-
worpen wordt (zie Dr. BOSSCHA, Mech. theorie der Electolyse, t. a. p.),
zoo kunnen wij deze oorzaak voor de grootere warmte-ontwikkeling
niet aannemen. Buitendien al ware dit zoo, dan gaat de formule
 $W = A J^2 R$ hier toch niet door.

$$J = \frac{E - p}{R + x};$$

uit zijne proeven volgt dat $p = 0,269 E$ is, waaruit verder $x = 2,16 r$. Met dezen weerstand volgens de formule de warmte berekenende, vindt men:

$$W = \left(\frac{1,9}{1,88}\right)^2 \times 7^{\circ},56 \times 2,16 \times \frac{60}{20} = 5^{\circ},56$$

terwijl de waarneming hiervoor $7^{\circ},26$ gaf ¹⁾.

Alleen bij gebruik van koper-electroden in sulphas cupri, waarvoor R op $5,5 r$ bepaald werd, blijkt

¹⁾ De waarde van p hebben wij afgeleid uit twee proeven op pag. 272 en pag. 273 (Ph. M. v. 19) vermeld; de eerste is eene bepaling van de stroomsterkte van 10 elementen met een ontleedtoestel, de tweede die van de stroomsterkte van 20 elementen met hetzelfde ontleedtoestel. Hij vindt:

$$1,805 Q = \frac{E}{R + 4,4}; \quad 1,9 Q = \frac{E - p}{R + x} \quad \text{en} \quad 0,846 Q = \frac{\frac{1}{2} E - p}{\frac{1}{2} R + x}$$

waaruit $x = 2,16 r$ en $p = 0,269 E$.

De warmte-ontwikkeling volgens de formule (5,56) is berekend uit zijne opgaaf dat een stroom van $1,88 Q$ den draad r in een uur $7,56^{\circ}$ verwarmde; nu heeft hij in bovenstaande proef een stroom van $1,9 Q$ die een weerstand $= 2,16 r$ gedurende $20'$ doorloopt. Men heeft dus, uitgaande van de formule $W = A J^2 R t$

$$W : W' = J^2 R t : J'^2 R' t'$$

$$7,56 : W' = (1,88)^2 \times 60 : (1,9)^2 \times 2,16 \times 20$$

$$W' = \left(\frac{1,9}{1,88}\right)^2 \times 7,56 \times 2,16 \times \frac{60}{20} = 5,56.$$

de wet volkomen door te gaan, daar volgens de formule de warmte door een stroom $1 \times Q$ gedurende een half uur daarin opgewekt,

$$\left(\frac{1}{1,88}\right)^2 \times 7,56 \times 5,5 \times \frac{30}{60} = 5^{\circ},88$$

moest bedragen, terwijl de waargenomene warmte $5^{\circ},8$ was.

De proeven van LENZ (Pogg. Ann. 61), bevestigen JOULE's resultaten volkomen, voor zoo verre zij op metalen weêrstanden betrekking hebben; de warmte-ontwikkeling in vloeistoffen heeft LENZ niet onderzocht. Het werk van BOTTO bevat eveneens alleen eene bevestiging der wet voor metalen draden. BECQUEREL deelt metingen mede omtrent de warmte-ontwikkeling in draden, die volgens zijne meening zeer goed met elkaâr overeenstemmen, maar die, hoewel zij de formule van JOULE bevestigen, toch veel minder goede resultaten geven dan JOULE's eigen proeven. Uit zijne waarnemingen met sulphas cupri en sulphas zinci, (de anode was in 't eerste geval koper, in 't tweede zink), blijkt dat voor deze vloeistoffen de wet door gaat, maar even zeker bewijzen die met verdund zwavelzuur tusschen platinaplaten, dat in dit toestel de verwarming niet kan worden uitgedrukt door de formule $W = J^2 R$ ¹⁾. Eindelijk vindt men in een

¹⁾ Even als JOULE tracht hij door verkeerde onderstellingen deze proeven toch tot bewijzen voor de wet te doen dienen; hij telt bij de waargenomene warmte, nog de warmte op, die voor de ontleding noodig is, hetgeen natuurlijk verkeerd is omdat de

later stuk van JOULE ¹⁾, behalve nog eenige proeven voor metalen, nog eene proef waaruit de formule ook bewezen wordt voor een ontleedtoestel, waarin sulphas zinci tusschen zink-electroden wordt ontleed.

Een laatste bewijs, dat in vloeistoffen, waarin gasontwikkeling plaats heeft, de wet van JOULE niet doorgaat, leveren ons de proeven van FAVRE, (Ann. de Ch. et Ph. t. 40). Uit de tijdsruimte, welke de stroom bij verschillende weerstanden noodig had om 1 wigtje gas te ontwikkelen kan men de verhouding dier weerstanden berekenen. Men heeft b. v. zonder grooten uiterlijken wederstand $J = \frac{E}{R}$, met een weêrstand r of r' , $J' = \frac{E}{R+r'}$ en $J'' = \frac{E}{R+r''}$, is er nu in deze drie gevallen voor de ontwikkeling van 1 wigtje waterstof een tijd van t , t' en t'' seconden noodig, dan is:

$$J : J' : J'' = \frac{1}{t} : \frac{1}{t'} : \frac{1}{t''}$$

en

$$R : R + r : R + r' = t : t' : t''.$$

Hieruit volgt dat men r , r' enz. in R kan uitdrukken. Nu vond hij:

waargenomene warmte reeds op zich zelve grooter en niet kleiner is dan de wet voorspelt.

¹⁾ On the heat evolved by chemical combinations, Phil. Mag. serie 4, vol. 3, p. 490.

In	r	. . .	4965	caloriën	in	R	13127	caloriën.
»	2 r	. . .	6557	»	»	»	11690	»
»	4 r	. . .	7746	»	»	»	10459	»
»	8 r	. . .	9050	»	»	»	8992	»
»	λ	. . .	8100	»	»	»	10050	»
»	2 λ	. . .	9685	»	»	»	8581	»

Ging de wet van JOULE door, dan zou men moeten hebben, daar $r = 1,37 R$ is,

$$r : R = 1,37 ; 1 = 4965 : W.$$

en dus :

Bij de eerste proef.	W.	=	5624	voor de warmte in R,				
»	»	tweede	»	» = 2400	»	»	»	»
»	»	derde	»	» = 1415	»	»	»	»
»	»	vierde	»	» = 824	»	»	»	»
»	»	vijfde	»	» = 1456	»	»	»	»
»	»	zesde	»	» = 870	»	»	»	»

Men ziet hieruit dat de waargenomene warmtehoeveelheden volstrekt niet overeenkomen met die, welke uit de formule zijn afgeleid; trekt men deze beide waarden voor elke proef van elkander af, dan blijft er een verschil, dat bij alle proeven vrij wel hetzelfde is en wel gemiddeld 8912 caloriën bedraagt, maar voor de zwakke stroomen toch iets kleiner is dan voor de sterke.

Wij komen tot het besluit dat voor vloeistoffen waarin geen gasontwikkeling plaats heeft, de wet van JOULE even goed doorgaat, als voor metalen, maar in elementen en ontleedtoestellen waarin gasen vrij worden, heeft er steeds eene sterkere

warmte-ontwikkeling plaats dan de wet van JOULE voorspelt.

5. WET VAN OHM.

Bij zijne onderzoekingen omtrent den weêrstand van telegraaflijnen ¹⁾, meende JACOBI reeds in 1845 op te merken dat in de formule van OHM E en R veranderen, wanneer men een zeer grooten weêrstand in den keten bragt, doch te gelijktijd bewees hij ²⁾ dat eene zeer geringe verandering in die grootheden, zeer vergroot overgaat in de metingen.

DUMONCEL heeft in eene reeks verhandelingen in L'Institut trachten te bewijzen dat deze veranderingen zeer groot kunnen zijn, en dat in de formule van OHM $J = \frac{E}{R + r}$, E en R beide van r

¹⁾ P. A. Bd. 69, p. 204. WEBER (P. A. 61, p. 431) neemt deze vermeerdering volstrekt niet waar, hoewel de verschillen tusschen zijne weêrstanden zeer groot zijn.

²⁾ P. A. 69, p. 199. In allen fällen, wo die El. kraft von einer Beobachtung zur andern, und zwar durch Vermehrung der Stromesstärke gewachsen ist, müssen die Resultate der auf die gewöhnliche weise angestellten Berechnung, immer zu hoch, und zwar höher noch, als die höchste der wirklich stattgehabten El. Kräfte, ausfallen.

Is er eene verandering van E op nE , waarin $n > 1$ dan vindt men door de gewone berekening voor E , niet nE of eene waarde daar tusschen in, maar men vindt $nE + \frac{(nE - E)r'}{r - r'}$ als r en r' de twee weêrstanden zijn. De verandering gaat dus vergroot over.

en J afhangen, waardoor de formule eigenlijk veel van hare groote waarde verliezen zou. Wij zullen zeer kort zijn in de behandeling dezer stukken, en alleen deze opmerking laten voorafgaan: wanneer een keten, hoe constant die ook zijn moge, lang gesloten blijft, dan zullen zoowel E als R veranderen, en bij ketens waar gasontwikkeling of andere storende werkingen plaats hebben, zou het zelfs mogelijk zijn dat het inbrengen van een zeer grooten weêrstand, eene of andere dier werkingen versterkte of verzwakte en aldus op E invloed uitoefende. Hierin ligt echter volstrekt geen argument tegen de wet van OHM, daar deze ons alleen leert, dat bij zekere waarde E voor de electr. kracht en $R + r$ voor den weêrstand, de stroomsterkte wordt uitgedrukt door de verhouding $\frac{E}{R + r}$; alleen wanneer die veranderingen werkelijk zoo groot waren als uit DUMONCEL's getallen blijkt, zou men met eenige zekerheid kunnen zeggen dat voor zeer verschillende weêrstanden, E en R veranderlijke grootheden zijn, afhankelijk van J en r .

Ik hoop aan te toonen dat de basis van DUMONCEL's onderzoek verkeerd is, dat zijne methode tot bepaling van den weêrstand R, op valsche gronden rust en dat zijne beide eerste stukken zóó vol zijn van onjuiste begrippen, dat wij de latere met stilzwijgen kunnen voorbijgaan.

In zijn eerste stuk deelt DUMONCEL ons mede dat hij volgens de methode van OHM den weêrstand en de electromotorische kracht van een element van DANIELL bepaald heeft, door de stroomsterkte I en

I' te meten met twee verschillende weêrstanden van 10 en 20 kilometers. Hij volbragt die meting eerst met eene boussole met 24 windingen, en herhaalde haar toen met eene van 50. Zijn nu α en α' de hoeken van afwijking in het eerste geval, β en β' die van de boussole met 50 windingen, dan is, volgens DUMONCEL:

$$\begin{array}{l} \text{Voor de boussole} \\ \text{met 24 windingen} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \sinus \alpha = \frac{E}{R + 24 s + 10000} \\ \sinus \alpha' = \frac{E}{R + 24 s + 20000} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Voor die met 50} \\ \text{windingen} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \sinus \beta = \frac{E}{R + 50 s + 10000} \\ \sinus \beta' = \frac{E}{R + 50 s + 20000} \end{array} \right.$$

Nu vindt hij uit de beide eerste formules $E = 6849$ en $R + 24 s = 1757$, uit de andere $E = 10270$ en $R + 50 s = 1486$.

Dit verschil, waarover hij zich in het eerste oogenblik zeer verbaasde, schrijft hij teregt toe aan het verschil in werking der windingen, maar reeds lang is men gewoon dit op eenvoudiger en doeltreffender wijze in rekening te brengen, dan DUMONCEL dit opgeeft. »On comprend,» zegt hij, »que si l'on ne tient pas compte des nombres de tours, l'augmentation d'intensité se trouve attribuée dans la formule à la force électromotrice. Il suffit de considérer que si l'intensité du courant pour une seule révolution est

$$I = \frac{E}{R + s} \quad (1)$$

elle sera pour t ou t' révolutions

$$I = \frac{t E}{R + t s} \quad (2) \quad \text{ou} \quad \frac{t' E}{R + t' s} \quad (3)$$

Volgens deze redenering zou de wet van OHM, die stroomsterkte, electromotorische kracht en weerstand op de meest eenvoudige wijze verbindt, in zoo verre onjuist zijn dat dit verband ook zou afhangen van het meet-instrument, waarmede men de stroomsterkte bepaalt. Een van beide nu: de wet van OHM is juist of zij is het niet. Is zij niet juist dan heeft DUMONCEL volstrekt geen regt uit verg. (1) bovenstaande vergelijkingen (2) en (3) af te leiden, omdat die toch weêr gegrond zijn op de formule van OHM voor één element, als de stroom door ééne winding om de naald geleid wordt: $I = \frac{E}{R + s}$.

Is zij juist (en op dit punt is hare juistheid nooit bestreden), dan is het ook voor die formule, volkomen onverschillig hoe die stroomsterkte bepaald wordt; door welke zijner uitwerkselen men den stroom ook meten moge, zoodra men weêr dezelfde stroomsterkte heeft, bestaat er ook weêr dezelfde verhouding tusschen I , E , en $R + s$. Volgens DUMONCEL's redenering zou eene verandering in het meet-instrument, (als men b. v. t windingen gebruikt in plaats van eene) dezelfde uitwerking hebben, alsof men in het element platen gebruikte met t -maal grooter oppervlakte, hetgeen blijkbaar ongerijmd is.

De formule moet hier blijven:

$$I = \frac{E}{R + s};$$

alleen houde men in het oog, dat wanneer men bij eene sinus- of tangens-boussole eene afwijking α waarneemt, men niet, zoo als DUMONCEL doet, voor I in de formule, $\sin. \alpha$ of $\text{tang. } \alpha$ in de plaats mag schrijven, maar $C \sin. \alpha$ of $C \text{ tang. } \alpha$, en die C wordt dan door vele en verschillende omstandigheden bepaald, daar zij afhangt van de magnetische kracht der naald, van den afstand der naald tot de ring, en o. a. ook van het aantal windingen. Bij de bepaling van E en R volgens de methode van OHM, verdwijnt deze constante uit de waarde van R , hetgeen zeer natuurlijk is, daar men R altijd bepaalt in verhouding tot een anderen weerstand, dien men in den keten brengt, en deze verhouding zal natuurlijk onafhankelijk zijn, van de bijzondere wijze, waarop men de stroomsterkte gemeten heeft. Uit de waarde van E verdwijnt deze constante echter niet; heeft men bij een weerstand r en r' buiten het element de afwijkingen α en α' , dan is

$$I = C \sin. \alpha = \frac{E}{R + r} \quad \text{en} \quad I' = C \sin. \alpha' = \frac{E}{R + r'}$$

waaruit volgt:

$$R = \frac{r' \sin. \alpha' - r \sin. \alpha}{\sin. \alpha - \sin. \alpha'}$$

en

$$E = \frac{\sin. \alpha. \sin. \alpha'}{\sin. \alpha. - \sin. \alpha'} \cdot C (r - r') = \alpha' C (r - r').$$

De absolute waarde van E zal nu echter, evenmin als die van R afhankelijk kunnen zijn van de wijze waarop I bepaald is, en heeft men met dit meet-instrument voor E gevonden $a C (r - r')$ en met een ander $E = a' C' (r - r')$, dan moet ook

$$a C = a' C';$$

maar welke beteekenis heeft nu deze constante in de waarde van E? Eenvoudig deze, dat zij de waarde bepaalt der willekeurige eenheden, waarin E is uitgedrukt, en de oorzaak dat DUMONCEL met zijne boussole met 24 windingen $E = 6849$ en met die met 50 " $E = 10270$ vindt, ligt alleen daarin, dat E in die beide gevallen in verschillende eenheden is uitgedrukt.

Deze redenering is volstrekt niet nieuw en geen der Duitsche natuuronderzoekers zal ooit DUMONCEL toegeven dat hij nu eindelijk de oorzaak gevonden heeft waarom de waarden van E door verschillende physici verkregen, zoo slecht overeenstemmen; evenmin zou die oorzaak, wanneer zij hierin bestond, uit den weg geruimd zijn, wanneer men, zoo als DUMONCEL wil, steeds, door gebruik zijner factoren t en t' ¹⁾ de afwijkingen terugbragt tot wat zij zouden zijn wanneer de stroom slechts eenmaal om de naald gevoerd werd. Immers hiermede is niets verholpen, want alle boussoles, waar de stroom slechts ééne winding doorloopt, zullen daarom voor denzelfden stroom toch niet dezelfde afwijking ge-

¹⁾ t en t' stellen het aantal windingen der beide boussoles voor.

ven, daar de uitwerking op de naald nog van vele andere omstandigheden afhangt, en zelfs als men dit middel gebruikt zullen verschillende natuurkundigen de el. kracht toch nog in verschillende eenheden uitdrukken. Dit laatste nu doet ook niets ter zake, want het is bekend genoeg dat men slechts heeft na te gaan hoeveel stof in de eenheid van tijd ontleed wordt door een stroom, die eene bepaalde afwijking der boussole veroorzaakt, om de constante C te leeren kennen, en E uit te drukken in de algemeen bekende Webersche eenheden.

Eene andere vraag is deze: is het in de resultaten niet hetzelfde of men DUMONCEL's wijze van berekenen volgt en voor t en t' windingen de formules:

$$I = \frac{t E}{R + t s} \text{ en } I' = \frac{t' E}{R + t' s}$$

gebruikt, dan wel de wijze, waarvan wij boven spraken, en volgens welke de formules in die beide gevallen zouden zijn:

$$I = \frac{E}{R + s} = C \sin. \alpha \text{ en } I' = \frac{E}{R + s'} = C' \sin. \alpha'$$

Gaan wij dit na, dan zien wij:

1^o. dat DUMONCEL, uitgaande van de formule

$$I = \frac{E}{R + s}$$

voor ééne winding, geen regt heeft om voor t win-

dingen te stellen $I = \frac{t E}{R + t s}$, want is de weerstand van ééne winding s dan zal die van t windingen wel omtrent ts zijn, maar daarom zal de magnetische werking der t windingen niet t maal grooter zijn dan die van eene, aangezien alle draden niet dezelfde ligging met betrekking tot de naald zullen hebben.

Ten tweede stelt DUMONCEL in het verder beloop zijner redenering, $t = 1$, en daardoor vervalt hij weêr volkomen in hetzelfde euvel, dat hij wilde ontwijken, en vindt E in geheel willekeurige eenheden; het is alsof hij voor zijne boussole met 24

(t) windingen stelt: $\frac{E}{R + s} = \sin \alpha$, en dus als eenheid van stroom dien aanneemt, die in deze boussole eene afwijking van 90° zou kunnen voortbrengen.

Behoudens deze beide opmerkingen zou men op die wijze werkelijk dezelfde uitkomsten moeten verkrijgen; maar DUMONCEL, die uit de beide metingen twee zeer verschillende waarden voor R , namelijk 1737 en 1486 vond, wil door zijne coëfficiënten t en t' die waarden doen overeenstemmen.

Daartoe bepaalt hij eerst de verhouding $\frac{t'}{t}$:

Uit zijne meting volgt:

$$\text{met } t \text{ windingen } \left\{ \begin{array}{l} I = \frac{t E}{R + s + r} = \sin \alpha \\ I' = \frac{t' E}{R + s + r'} = \sin \alpha' \end{array} \right\} I.$$

$$\text{met } t' \text{ windingen } \left\{ \begin{array}{l} I_1 = \frac{t' E}{R + s' + r} = \sin \beta \\ I_1' = \frac{t' E}{R + s' + r'} = \sin \beta' \end{array} \right\} \text{ II.}$$

waaruit door deeling:

$$E = \frac{\sin. \alpha \sin. \alpha'}{t (\sin. \alpha - \sin. \alpha')} (r' - r) \dots \text{ III.}$$

en

$$E = \frac{\sin. \beta \sin. \beta'}{t' (\sin. \beta - \sin. \beta')} (r' - r) \dots \text{ IV.}$$

en

$$R = \frac{t E}{\sin. \alpha} - (r + s) \dots \text{ V.}$$

$$R = \frac{t' E}{\sin. \beta} - (r + s') \dots \text{ VI.}$$

In deze beide laatste formules laat hij met opzet de factoren t en t' staan, maar men houde in het oog dat die coëfficiënten daar voorkomen als factoren van het produkt E en $t' E$, en daar nu de waarden van E , in III en IV, t en t' in den noemer bevatten, zoo zijn eigenlijk de coëfficiënten t en t' uit de waarden van R en R' verdwenen.

DUMONCEL vindt uit zijne proeven door de vergg: III en IV:

$$E = \frac{6849}{t} (\alpha) \text{ en } E = \frac{10270}{t'} (\beta).$$

Eene substitutie daarvan in R doet, zoo als men ziet, t en t' uit V en VI verdwijnen.

Door gelijkstelling van α en β vindt men:

$$\frac{t'}{t} = 1,49 (\gamma)$$

en om nu te bewijzen dat deze beschouwingwijze de ware is, substitueert DUMONCEL deze waarde weêr in eene uitdrukking voor E, ten einde daar in plaats van 10270 de waarde 6849 te vinden. Natuurlijk kan deze substitutie niet plaats hebben in (α) of (β) waaruit (γ) gevonden is; maar DUMONCEL maakt nu voor dit doel eene geheel nieuwe formule die niet bestaat en waaruit hij tot zijne groote tevredenheid $E = 6874$ vindt ¹⁾.

¹⁾ Dat dit zijne goedkeuring wegdraagt is dáárom vreemd omdat 6849 en 6874 niet twee waarden zijn door twee proeven verkregen, welker verschil men aan waarnemingsfouten kan toeschrijven, maar dat het laatste getal het resultaat is der vergelijking $E = \frac{10270}{t'} = \frac{6849}{t}$ en der substitutie van de daaruit gevonnene waarde voor $\frac{t}{t'}$ in een der beide uitdrukkingen van E, — het moest dus volkomen gelijk zijn aan 6849. DUMONCEL gebruikt echter de formule;

$$E = \frac{\sin. \beta \sin. \beta'}{t' (\sin. \alpha - \sin. \alpha')} (r - r') \dots (7)$$

welke hij op eene voor mij onbegrijpelijke wijze afleidt uit de beide grondformulen III en IV

$$E = \frac{\sin. \alpha \sin. \alpha'}{t (\sin. \alpha - \sin. \alpha')} (r - r') = \frac{6849}{t} (3)$$

en

$$E = \frac{\sin. \beta \sin. \beta'}{t' (\sin. \beta - \sin. \beta')} (r - r') = \frac{10270}{t'} (4).$$

Vergg: 3 en 4 zijn door de waarneming verkregen, verg. 7 echter bestaat niet en de waarde 6874, die DUM. er uit afleidt, is denkbeeldig.

Op dit resultaat bouwt hij nu voort, en gebruikt nu deze waarde $E = 6874$ in de vergg: (V) en (VI), ten einde de beide waarden van R in betere overeenstemming met elkander te brengen, hetgeen, hem daardoor dan ook werkelijk gelukt.

De vergg. V en VI echter kan men ook schrijven

$$R = \frac{\sin. \alpha'}{\sin. \alpha - \sin. \alpha'} (r - r') - (r + s)$$

en

$$R = \frac{\sin. \beta'}{\sin. \beta - \sin. \beta'} (r - r') - (r + s)$$

waaruit t en t' zijn verdwenen, even als ook E ; de waarde van R hangt dus alleen van de hoeken α en α' , β en β' af en het is onmogelijk die beide waarden, waarvan de een 1757, de ander 1486 is, met elkander te doen overeenstemmen. En hiermede in verband is de eenige conclusie, welke men met regt uit DUMONCEL's verhandeling kan trekken, die waarvoor men werkelijk niet zooveel woorden en cijfers behoefde, dat de weêrstand binnen het element niet bepaald kan worden door uiterlijke weêrstanden van 10000 en 20000 meters; de geringste fout in de meting gaat hoogst vergroot over in de waarde van R , en geeft in DUMONCEL's metingen zelfs voor R , vermeerderd met den weêrstand van 50 windingen eene kleinere waarde (1486), dan voor $R + 24$ windingen (1757); ware $\frac{\sin. \beta}{\sin. \beta'}$ slechts $\frac{1}{100}$ kleiner dan zou $R + s'$ 1750 el worden in plaats van 1486.

In een zijner volgende stukken (Inst. 6 Maart 1861) deelt hij nu metingen van R mede, waaruit blijkt dat

met zeer geringen weerstand buiten 't element $R = 406$.

„ een weerst. van 10000 el „ „ $R = 541$.

„ „ „ „ 20000 el „ „ $R = 584$.

Hieruit trekt hij het besluit, dat de verandering in R veel grooter is dan JACOBI en anderen meenden; dit besluit nu is valsch omdat zijne methode meëbrengt, dat men voor R, al bleef die constant, grooter waarden moet vinden naarmate de weêrstand buiten 't element grooter is. Hij verdeelt den stroom in twee takken, die beiden om een differentiaal galvanometer loopen, doch in tegengestelde rigting; — door een Rheostaat in een der takken brengt hij de naald op nul en rekt dan dat de weêrstanden in de beide takken gelijk zijn ¹⁾.

Nu plaatst hij in den anderen tak twee Daniellsche elementen, die zooveel mogelijk gelijk zijn en die met de beide koperpolen met elkander verbonden worden; en meet dan hoeveel windingen hij door den Rheostaat in den anderen tak moet brengen om de naald weêr op nul te krijgen. Dit aantal windingen T is dan gelijk aan den weêrstand van twee Daniellsche elementen ²⁾. Deze metingen herhaalt hij nu, als in

¹⁾ Zelfs hiertoe heeft hij geen regt, daar het niet enkel van den weêrstand der beide draden afhangt of de naald op het nulpunt zal komen, maar van de momenten dier draden. (Zie Dr. BOSSCHA's dissertatie „*de Galvanometro differentiali*.”)

²⁾ Ten einde mogelijke polarisatie-werkingen onschadelijk te maken, bepaalt hij deze waarde van T tweemaal, eens wanneer de

den tak der elementen de weêrstand van 10000 of 20000 el gebragt is, en vindt in de laatste gevallen voor R grootere waarden dan in het eerste.

Zij T het aantal windingen in het eerste geval, wanneer de elementen in de ééne rigting staan, T' wanneer zij omgekeerd zijn, en zij x de invloed van den differentiaal stroom der beide elementen, dan is:

$$2 R + x = T \text{ en } 2 R - x = T' \text{ waaruit}$$

$$R = \frac{1}{4} (T + T') \dots (I).$$

Brengt men nu nog een draad r in den tak der elementen dan is, volgens Dum.:

$$2 R + r + x = T_1 \text{ en } 2 R + r - x = T_1' \text{ waaruit}$$

$$R = \frac{1}{4} (T_1 + T_1' - 2 r) \dots (II).$$

Dat deze formules nu beiden voor R eene te groote waarde geven, en wel des te grooter naarmate r toeneemt, blijkt uit de volgende beschouwing.

Volgens het principe van KIRCHHOFF is de uitdrukking voor de sterkte der beide stroomen, die, als de elementen niet in den keten zijn, om den Differentiaal Galvanometer circuleren:

twee elementen van DANIELL in de ééne rigting geplaatst zijn, en daarna wanneer zij beiden te gelijk omgekeerd worden, zoodat zij nog wel tegengesteld blijven aan elkander, maar dat, zoo als DUMONCEL meent, hun differentiaalstroom omkeert.

$$J_1 = \frac{b E}{ac + ab + bc} \quad \text{en} \quad J_1' = \frac{a E}{ac + ab + bc}$$

als c den weêrstand in den onverdeelden draad, a en b dien van de beide takken voorstelt. Is de naald op nul dan is $I_1 = I_1'$ en $a = b$ (III).

Nu brengt hij de twee elementen in den tak b en door in a , T windingen bij te voegen komt de naald weêr op nul; zij nu E' de electromotorische kracht en R de weêrstand der beide elementen, dan worden de formules van KIRCHHOFF:

$$I = I_2 + I_2' \quad I c + I_2 (a + T) = E$$

en

$$I_2 (a + T) - I_2' (b + 2 R) = E'$$

waaruit volgt:

$$I_2 = \frac{(b + 2R) E + c E'}{(a + T) c + (b + 2R) c + (a + T) (b + 2R)}$$

en

$$I_2' = \frac{(a + T) E - (a + T + c) E'}{(a + T) c + (b + 2R) c + (a + T) (b + 2R)}$$

Is nu weder $I_2 = I_2'$ dan moet:

$$(a + T) E - (a + T + c) E' = (b + 2R) E + c E'$$

Volgens verg. III is $a = b$.
dus volgt uit deze vergelijking

$$2 R = T - (a + T + 2c) \frac{E'}{E}$$

Keert men de beide elementen om, dan zal men eveneens hebben 1):

$$2 R = T' - (a + T' + 2 c) \frac{E'}{E}$$

door optelling:

$$4 R = T + T' - (2 a + T + T' + 4 c) \frac{E'}{E}$$

en dus

$$R = \frac{1}{4} (T + T') - \frac{1}{4} (T + T' + 2 a + 4 c) \frac{E'}{E}$$

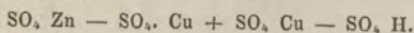
volgens DUMONCEL's verg. (I) is: $R = \frac{1}{4} (T + T')$.

Zijne waarde voor R is dus

$$\frac{1}{4} (T + T' + 2 a + 4 c) \frac{E'}{E} \text{ te groot,}$$

en naarmate zijne weêrstanden in den keten b grooter worden, zal natuurlijk $T + T'$ moeten toenemen en wordt dus de grootheid, die hij van de

1) Natuurlijk zal de werking der beide elementen niet omgekeerd worden, zoo als DUMONCEL meent; immers de stroom van het element in het onvertakte deel van den draad zal eerst N^o. 1 zóó doorloopen dat het SO₄ aan het zink gebragt en het SO₄ Cu ontleed wordt, terwijl in N^o. 2 SO₄ juist aan het koper komt, waardoor dit wordt opgelost en water ontleed. Nu zet hij de beide elementen om, zoodat N^o. 2 in plaats van N^o. 1 komt en omgekeerd; natuurlijk zullen dan de reactiën die vroeger in N^o. 1 plaats hadden nu in N^o. 2 tot stand komen en E' zal steeds hetzelfde blijven, steeds gelijk:



waargenomene waarde $T + T'$ had moeten aftrekken steeds grooter. Ik meen dat hieruit de getallen door DUMONCEL gevonden, volkomen te verklaren zijn.

Wij zullen DUMONCEL niet verder volgen in zijne beschouwingen omtrent de verklaring van een verschijnsel dat, naar ik meen, niet bestaat; hij wil

voor de formule van OHM schrijven: $I = \frac{E - e}{R + r}$

waarin e eene grootheid is afhingende van I en r , evenzeer als R . De polarisatie, waarvan e de electromotorische kracht zou voorstellen, wordt door hem, zonder eenige voldoende reden, naar de positieve pool verplaatst; terwijl van de weinige feiten die omtrent de polarisatie vast staan, toch wel het zekerste is, dat zij in een element hoofdzakelijk veroorzaakt wordt door werkingen aan de negatieve pool.

Wanneer wij alle kringredeneringen en onbegrijpelijke combinatiën van onbewezen formules, die wij in deze stukken vinden, wilden nagaan, zouden wij te ver van ons onderwerp afdwalen; wij gaan dus zijne volgende stukken met stilzwijgen voorbij en besluiten dat alle schijnbare afwijkingen van de wet van OHM, te wijten zijn aan verandering van R , door dat de vloeistof van aard verandert, of van E door dat de locale werkingen die warmte absorberen, eenigzins gewijzigd worden, maar voor werkelijk constante elementen is het uit de proeven van OHM, FECHNER, POUILLET en anderen genoegzaam bewezen dat de formule

$$I = \frac{E}{R + r}$$

het ware verband uitdrukt tusschen stroomsterkte, electromotorische kracht en weêrstand.

4.

Passen wij nu deze resultaten toe op de verg. III van pag. 15, waaruit de beide stellingen van THOMSON volgen, dan zien wij dat, aangezien de formule $W = A I^2 R$ niet altijd doorgaat, ook zijne eerste stelling, dat de electromotorische kracht gelijk is aan het electro-dynamisch aequivalent der scheikundige reactiën, alleen gelden kan voor ketens die aan de wet van JOULE voldoen. — Stellen wij nu in ketens waar dit niet het geval is:

$$W = A I^2 R + \mu I.$$

waarin μ dan de hoeveelheid warmte voorstelt, die voor de eenheid van stroom over den ganschen keten meer wordt opgewekt dan uit de formule van JOULE volgt.

In de grondformulen der Mechanische theorie der Electrolyse (II en III pag. 14 en 15) zal hierdoor nu eenige wijziging moeten gebragt worden. Men zal nu moeten stellen:

$$\frac{1}{2} w F I r^2 = \gamma (A I^2 R + \mu I + \alpha I)$$

waaruit

$$I = \frac{\frac{1}{2} F r^2 w - \gamma \alpha - \gamma \mu}{\gamma A R} \quad (\text{III})$$

en vindt dus voor ketens, waarin de wet van JOULE niet doorgaat, eene andere formule.

In deze beschouwing zoowel als in die op pag. 14 en 15 speelt het element, waarin de stroom van het rotatiestoestel circuleert, de rol van ontleedtoestel, d. i. men heeft aangenomen dat de scheikundige reactiën, die daarin plaats grijpen, arbeid of warmte noodig hebben om tot stand te komen; — dezen arbeid noemden wij electromotorische kracht, en wij zien dat die nu niet meer $\gamma\alpha$, maar $\gamma\alpha + \gamma\mu$ is. — Is het toestel een element dat zelf een stroom levert, zóódat de verbindingswarmte die, welke voor de ontledingen noodig is, overtreft dan wordt in onze formule (III) $\gamma\alpha$ positief en $\frac{1}{2}Fr^2w$ negatief; is $I = 0$ dan volgt daaruit $\gamma\alpha - \gamma\mu = \frac{1}{2}Fr^2w =$ Electromotorische kracht. Wij zien dus dat voor ontleedtoestellen ¹⁾ de Electrom. kracht voorgesteld wordt door het electro-dynamisch aequivalent der scheikundige reactiën vermeerderd met dat der locale warmte-ontwikkeling; — terwijl de electromotorische kracht van een element, waarin de wet van JOULE niet doorgaat, voorgesteld wordt door het electro-dynamisch aequivalent der scheikundige reactiën verminderd met dat der locale warmte.

Deze resultaten, waartoe het beginsel van krachtsbehoud ons geleid heeft, zijn voor sommige ketens door Dr. BOSSCHA aan de ervaring getoetst; wij zullen daarover niet in den breede uitwijden, maar alleen nog een kort overzicht van zijn werk geven en datzelfde voor sommige andere ketens laten volgen.

¹⁾ Met dien naam bedoel ik in het algemeen elementen die zelve niet in staat zijn een stroom op te wekken, en waar de ontledingen, die er in plaats hebben meer warmte absorberen dan de verbindingen opleveren.

§ III.

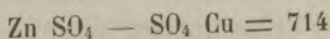
Een der eerste resultaten van de toepassing van het beginsel op den stroom is: dat in de formule van JOULE $A = \frac{1}{\gamma}$ zijn moet; — de proeven, door QUINCTUS ICILIUS in de Pogg. Ann. Bd. 101 vermeld zijn ondernomen met het doel om deze grootheid te bepalen, vooral met het oog op de reeds vermelde proeven van LENZ (P. A. 61), waaruit bij $A = 10, 96 \times 10^{-10}$ vindt, terwijl de theoretische waarde van $A = 2, 406 \times 10^{-10}$ bedraagt. In een stuk door Dr. BOSSCHA bij de Akademie van Wetenschappen ingezonden »Over de bepaling van het Mech. equivalent der warmte, door galvanische metingen» ¹⁾ bewijst hij dat dit verschil geheel moet worden toegeschreven aan het groot verschil in den specifieke weêrstand van draden van hetzelfde metaal; laat men de weêrstandsopgaven van LENZ geheel buiten rekening en gebruikt men alleen zijne andere opgaven, dan komt de waarde van A welke uit de proeven van LENZ volgt, even goed met de theoretische overeen als de getallen door QUINCTUS ICILIUS gevonden.

Ten tweede moet nu in ketens, waarvoor de wet van JOULE doorgaat, zoo als in het element van DANIELL ²⁾ de electromotorische kracht van den stroom

¹⁾ Verslagen en mededeelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen, Natuurk. A fd. 1859.

²⁾ Dat deze wet hier doorgaat maken wij daaruit op, dat zij bewaarheid gevonden is in alle vloeistoffen waar geene gasontwikkeling plaats heeft.

gelijk zijn aan het electro-dynamisch aequivalent der reactien. Die reactien zijn: vorming van sulphas zinci en ontleding van sulphas cupri; volgens de proeven van FAVRE ED SILBERMANN is voor 1 wigkje zink:



waaruit voor het electro-dynamisch aequivalent volgt:

$$714 \times 0,00005388 \times 423,5 \times 9811 \times 10^6 \\ = 10050 \times 10^7$$

Aan het einde van de vroeger besprokene verhandeling van JOULE (Phil. Mag. v. 25 pag. 441) vinden wij opgegeven dat voor elk pond zink, dat in het element van DANIELL wordt opgelost, de stroom eene hoeveelheid warmte ontwikkelt, welke in staat is 1 Pd. water 735,°5 C in temperatuur te doen stijgen, waaruit voor E volgt 10315×10^7 .

In het 101^{ste} deel der P. A. p. 518, en verder Bd. 105 p. 487 en Bd. 103 p. 596 komen stukken van Dr. BOSSCHA voor, waarin hij uit de proeven van JOULE en uit eigen waarnemingen, voor E waarden vindt van 10238×10^7 en van 10451×10^7 . Nemen wij het midden van alle waarden voor E gevonden, dan hebben wij:

$$E = 10315 \times 10^7 \text{ uit vroegere proeven van JOULE}$$

$$E = 10238 \times 10^7 \text{ » proeven van Dr. BOSSCHA.}$$

$$E = 10451 \times 10^7 \text{ » de door den Hr. BOSSCHA berekende proeven van JOULE}$$

en als middental:

$E = 10540 \times 10^7$ welke waarde niet veel afwijkt van $\gamma \alpha = 10050 \times 10^7$, zijnde het electrodyn. equivalent uit de proeven van FAVRE ED SILBERMANN.

In die elementen en ontleedtoestellen, waar de wet van JOULE niet doorgaat, moet volgens het beginsel van krachtsbehoud de electromotorische kracht gelijk zijn aan het electrodynamisch equivalent der scheikundige reactien, verminderd of vermeerderd met het equivalent van die hoeveelheid warmte, welke in den keten *meer* vrij wordt dan de wet van JOULE voorspelt.

In het element van GROVE moet volgens FAVRE het electrodynamisch equivalent der reactien 19900×10^7 zijn ¹⁾. In dit element nu gaat de wet van JOULE niet door en werkelijk vindt men ook uit twee bepalingen van E, in het 19^{de} en 25^{ste} deel van het Phil. Mag. dat E kleiner is dan 19900×10^7 . In het laatste stuk zegt JOULE dat de stroom, waar-

¹⁾ Zoo als men weet is het niet geheel zeker waarin het salpeterzuur door de H ontleed wordt, evenmin als de proeven omtrent de warmte, bij die ontleding geabsorbeerd, resultaten gegeven hebben, die boven allen twijfel verheven zijn. Wel zegt FAVRE (Ann. de Ch. et Ph. t. 40 p. 314), dat hij, bewezen hebbende dat 3 equivalenten zuurstof bij de scheiding uit salpeterzuur 20655 Calorien absorberen, daaruit kan besluiten dat voor de ontleding van $N O_5$ in $N O_4$ en O, 6885 C: noodig zijn; maar niemand verzekert ons dat deze de eenige ontleding is, welke door de waterstof wordt teweeg gebracht. — Integendeel is het waarschijnlijk dat er ook $N O_2$ gevormd wordt, daar de vloeistof van kleur verandert. Neemt men dit getal echter aan, dan heeft men per

wigtje zink $\frac{6885}{32,6} = 211$ en dus voor de reactie

$Zn. SO_4 - N O_4. O = 1626 - 211 = 1415$,
waaruit voor het el. dyn. aeq. dezer reactie volgt 19900×10^7 .

door in een element van GROVE 1 pond zink wordt opgelost, in staat was 1 pond water 2200° F. te verwarmen, waaruit voor E volgt:

$$\frac{2200}{9} \times 5 \times 425,5 \times 9811 \times 10^6 + 0,00003388 \\ = 17200 \times 10^7.$$

In het 19^{de} deel, deelt hij eene regtstreeksche meting van E mede, terwijl tevens voor $\frac{4,77}{6} \times \frac{52,38}{15,458}$ gr. zink, die opgelost werd de locale verwarming van 2 pond water, $0,99^{\circ}$ F. was. Deze bedroeg dus $0,594^{\circ}$ F. = $0,35^{\circ}$ C = 500° Calorien per wigtje zink. Het el. dyn. aequivalent der locale verwarming is dus 4250×10^7 . Uit zijne metingen volgt voor E de waarde 16700×10^7 1)

1) JOULE geeft op dat zijne stroomeenheid Q per uur 9 grein water (dus $\frac{9}{15,438 \times 3600}$ wigtjes per seconde) ontleedde; de eenheid van WEBER ontleedt per seconde 0,00009376 wigtjes water, waaruit volgt:

$$Q = 17,27 \text{ (eenheden van WEBER)}$$

Verder zegt hij dat een stroom 1,88 Q in staat is 2 pd. (a.v.d.p.s.) water $7,56^{\circ}$ F. = $4,2^{\circ}$ C. te verwarmen, door de warmte welke in 1 uur in zijn weêrstand r wordt opgewekt; wij hebben dus

$$W = 4,2 \times 907,19 \text{ Caloriën}$$

$$I = 1,88 \times 17,27;$$

$$t = 3600 \text{ en } A = 2,407 \times 10^{-10}$$

en dus uit

$$W = A I^2 r t, \quad r = 4170 \times 10^6$$

Eindelijk geeft hij nog deze twee waarnemingen:

$$4,77 Q = \frac{E}{R + 0,06 r} \text{ en } 0,863 Q = \frac{E}{R + 2,26 r}$$

waaruit volgt:

$$R = 0,427 r. \quad E = 16700 \times 10^7.$$

Men heeft dus:

$$E = 16700 \times 10^7 \dots (I)$$

volgens FAVRE is

$$\gamma \alpha = 19920 \times 10^7$$

en

$$\gamma \mu = 4250 \times 10^7$$

waaruit

$$\gamma \alpha - \gamma \mu = 15690 \times 10^7 \dots (II).$$

De overeenstemming is niet zoo goed als voor het element van DANIELL, maar de waarde van $\gamma \alpha$, volgens FAVRE's opgaven berekend, is lang niet zeker, terwijl bij de waarneming van μ ook vele bronnen van fouten bestaan. Wij kunnen dus ook dit resultaat als eene bevestiging onzer theorie beschouwen.

In alle elementen met zwavelzuur, waarin zink de positieve en eenig ander metaal de negatieve pool uitmaakt, heeft er vorming van sulphas zinci en ontleding van $S O_4 H$ plaats. Volgens de proeven van FAVRE en SILBERMANN wordt er bij deze reactie voor elk wigtje zink, dat zich verbindt, eene hoeveelheid warmte van 568 ¹⁾ caloriën vrij; het electro-dynamisch aequivalent daarvan is 7990×10^7 , en was er geene storende werking, die eene locale warmte-ontwikkeling ten gevolge had, dan zou dit getal tevens de electromotorische kracht dezer elementen moeten voorstellen. Ondertusschen

¹⁾ Zie Annales de Ch. et Ph. 1853, T. 37, p. 440.

zagen wij dat in deze elementen de wet van JOULE niet doorgaat, terwijl uit de proeven van JOULE, FAVRE, LENZ, SAWELJEW e. a. blijkt, dat de El. kracht dezer ketens verandert, met den aard van het metaal, waaraan de waterstof ontwikkelt; de grootere, locale warmte-ontwikkeling moet dus ook veranderen.

Dr. BOSSCHA ¹⁾ heeft uit JOULE's proeven (Phil. Mag. vol. 19) het electromotorisch vermogen van een element van SMEE op 4670×10^7 berekend. De locale warmte-ontwikkeling in dat element moet dus bedragen 235 caloriën per wigtje zink ²⁾, welke in staat zouden zijn 2 Pd. water $0,47^\circ$ F. te verwarmen. JOULE neemt bij de oplossing van 3,798 wigtjes zink in zijn element eene verwarming waar van $4,6^\circ$ F; volgens zijne formule zou die 2,03 moeten bedragen; het verschil $= 2,57^\circ$ F is de locale warmte-ontwikkeling bij de oplossing van 3,798 gr. zink; voor elk wigtje zink bedraagt dit $\frac{2,57}{3,798} = 0,68^\circ$ F; volgens de theorie had JOULE in zijn element dus eene temperatuurs-verhooging moeten waarnemen van $2,03 + (0,47 \times 3,798) = 3,82^\circ$ F, terwijl hij $4,6^\circ$ F vond. Het verschil is nog al groot

¹⁾ Zie de verhandeling: „Bepaling van het Mech. neq. der warmte p. 7; of Verslagen van het Prov. Utrechtsch Genootschap.”

²⁾ Men heeft namelijk $\gamma^\alpha = 7990 \times 10^7$; trekt men hiervan af $E = 4670 \times 10^7$, dan blijft voor γ^μ over 3320×10^7 arbeideenheden, en dus voor de warmte-ontwikkeling per wigtje zink $\frac{3320 \times 10^7}{0,00003389} \times 2,407 \times 10^{-10} = 235$ caloriën.

maar ligt hier ten stelligste aan waarnemingsfouten of verkeerde opgaven ¹⁾).

Zijne tweede proef geeft voor E de waarde 4590×10^7 , waaruit voor de verwarming, die hij volgens eene dergelijke berekening als de bovenstaande, in zijn element had moeten waarnemen 4° F. volgt, terwijl hij werkelijk $4,4^{\circ}$ vond.

Wanneer men de proeven van FAVRE in de Ann. de Ch., t. 40, en de Comptes rendus, t. 47, p. 599 medege-deeld, op dezelfde wijze berekent, dan ziet men dat hoewel de overeenstemming nooit bijzonder groot is, toch ten naasten bij de locale warmte-ontwik-keling gelijk bevonden wordt aan het verschil tus-schen $\gamma\alpha$ en E; maar alle proeven van alle waar-nemers leeren ons dat die locale warmte en dus ook E verschillend is bij gebruik van verschillende ne-gatieve elektroden ²⁾).

¹⁾ Dit besluit ik uit de twee volgende omstandigheden:

1^o. De warmte-ontwikkeling door hem in den ganschen keten waargenomen is iets meer dan 568, welke de hoeveelheid voor-stelt, die wij $\gamma\alpha$ noemden, en uit de resultaten van § 1 blijkt dat dit onmogelijk is.

2^o. De opgave van den weerstand van zijn element schijnt bij deze proef ook verkeerd, want hij vindt dien bij twee proeven waar-tusschen *alleen* het verschil bestaat dat de elektroden den éénen keer tweemaal digter bij elkaar staan dan den anderen, volmaakt gelijk (0,2937).

²⁾ Voor een zink-ijzer keten vindt men uit JOULE's proeven (Phil. Mag. vol. 19, p. 271) $E = 4975 \times 10^7$, terwijl wij voor een element van SMEE 4670×10^7 vonden. Zie verder ook nog: FECHNER, Maassbestimmungen, S. 60; WHEATSTONE, P. A. 72, S. 522; JOULE, Phil. Mag. 24, p. 113; BUFF, P. A. 73, S. 497.

Als uitdrukking voor de electromotorische kracht der polarisatie vonden wij (Cf. p. 44)

$$p = \gamma (\alpha + \mu);$$

volgens de waarnemingen van FAVRE en SILBERMANN is voor de ontleding van 1 wigtje water eene hoeveelheid warmte van 34462 caloriën noodig; α bedraagt dus $0,03590$ en $\gamma \alpha = 14900 \times 10^7$.

Uit de vele proeven van verschillende waarne-
mers kan men door de formule $I = \frac{E - p}{R + r}$, p be-
rekenen en vindt dan $p = 2,35$ $D = 24300 \times 10^7$;
het electro-dynamisch aequivalent der locale warm-
te-ontwikkeling in een water-ontleedtoestel moet dus
zijn: $24300 \times 10^7 - 14900 \times 10^7 = 9400 \times 10^7$.

Bij zijne meergemelde proeven (Phil. Mag. v. 19)
geeft JOULE op dat een stroom 1,9 Q in 2 \mathfrak{C} wa-
ter, gedurende 20 minuten eene temperatuurs-
verhooging van $4^{\circ},05$ C. opwekt. Volgens de for-
mule $W = A I^2 R t$ moest die verwarming slechts
 $3^{\circ},1$ C zijn; de locale warmte-ontwikkeling is dus
 $0^{\circ},93$ C. Nu staat het el. dyn. aeq. 9400×10^7 ge-
lijk met eene locale warmte van 668 caloriën per
wigtje, en deze zoude dus voor zijn stroom, die
1,537 wigtje oplost, 893 caloriën bedragen, welke
in staat zijn om 2 $\mathfrak{C} = 907,2$ wigtjes water $\frac{893}{907,2}$
 $= 0,984^{\circ}$ C. te verwarmen; de waargenomene ver-
warming bedroeg $0,93^{\circ}$ C., en ook hier is dus aan
de eischen der theorie voldaan.

In de »Memoirs of the Litt. and Phil. Society of
Manchester,» serie II, vol. VII, 1843, komt een

stuk van JOULE voor, waarin hij proeven mededeelt, welke juist ondernomen zijn met het doel om de grootere, locale warmte-ontwikkeling te onderzoeken. Hij bepaalt daarin den weêrstand der electrolyt r en de El. kracht der polarisatie z ; deze waarde z bestaat uit twee deelen: den arbeid noodig voor de waterontleding $\gamma \alpha$, en de warmte, welke in het ontleedtoestel vrij wordt. Uit JOULE's proeven blijkt dat bij verandering der electroden ook z veranderde, $\gamma \alpha$ behoudt natuurlijk steeds dezelfde waarde en dus blijkt daaruit dat ook hier de onbekende invloed, welke, ten nadeele der El. kracht, eene locale warmte-ontwikkeling te weeg brengt, afhankelijk is van den aard der metalen, waaraan de gassen ontwikkelen. Wij laten zijne resultaten volgen:

z = arbeid, in 't geheel noodig voor de ontleding tusschen:

I	}	Platina en zink	28990×10^7
		Platina en platina	25540×10^7
		Geplatineerd zilver	18040×10^7
		" " " " " " "	18165×10^7
		" " " " " " "	19610×10^7
		" " " " " " "	19610×10^7

$z - \gamma \alpha.$

II	}	$28990 \times 10^7 - 13990 \times 10^7 = 15000 \times 10^7$
		$25540 \times 10^7 - \quad \quad \quad = 11550 \times 10^7$
		$18040 \times 10^7 - \quad \quad \quad = 4050 \times 10^7$
		$18165 \times 10^7 - \quad \quad \quad = 4175 \times 10^7$
		$19610 \times 10^7 - \quad \quad \quad = 5620 \times 10^7$

III.

Waargenomene warmte.	$W = AI^2Rt$.	Verschil = locale warmte.
11°,37 F.	6,426	4,944 voor een stroom = 3,479 Q.
11,427	7,271	4,156 " " " = 3,658 Q.
13,929	11,715	2,214 " " " = 6,281 Q.
12,871	10,581	2,290 " " " = 4,707 Q.
12,628	9,591	3,037 " " " = 4,918 Q.
9,37	7,59	1,78 " " " = 3,111 Q.

IV.

El. dijn. aeq. der locale warmte.	Electrom. kracht volgens tabel II:
$\mu = 14330 \times 10^7$	15000×10^7 platina zink.
$\mu = 11450 \times 10^7$	11550×10^7 " platina.
$\mu = 3550 \times 10^7$	4110×10^7 geplatineerd zilver.
$\mu = 4905 \times 10^7$	4225×10^7 " platina.
$\mu = 6230 \times 10^7$	5675×10^7 " "
$\mu = 5770 \times 10^7$	5675×10^7 " "

In bovenstaande tabellen vindt men de resultaten van de berekening zijner proeven. In rij I is de waarde van z opgegeven, zoo als die door JOULE gevonden werd; rij II bevat $z - \gamma \alpha$, verkregen door aftrekking van $1,35 \times 733$ kaloriën van de getallen der vorige rij, daar JOULE deze waarde voor $\gamma \alpha$ opgeeft. Rij III bevat de waargenomene warmte, en de uit de formule $W = A I^2 R t$ berekende, benevens het

verschil daar tusschen welke de locale warmte voorstelt. Het electro-dynamisch aequivalent dezer laatste, benevens de waarden van $z - \gamma \alpha$ vindt men naast elkaar in rij IV, en men ziet dat zij vrij goed overeenstemmen, en dus ook hierdoor wederom bevestigd wordt dat in de formule van OHM

$$I = \frac{E - p}{R + r}$$

p het electro-dynamisch aequivalent is der scheikundige ontleding, vermeerderd met dat der locale warmte-ontwikkeling.

Verlangt men nader te weten, welke de oorzaak is dezer locale warmte-ontwikkeling, m. a. w. waaraan het te wijten kan zijn dat p grooter is dan de verbindingswarmte van H met O, men leze de stukken van Dr. BOSSCHA (P. A. 103, p. 487); ik zal die niet bespreken, want, zoo als de Heer BOSSCHA zelf erkent (p. 513), welke hypothese men ook aanneme om de warmte-ontwikkeling te verklaren, steeds blijven de volgende resultaten geheel onafhankelijk daarvan:

I. De arbeid, welke door een' galvanischen stroom gedurende zekeren tijd verrigt wordt, is volkomen gelijk aan het arbeidsvermogen dat door de scheikundige reactiën in de batterij verbruikt wordt om dien stroom te onderhouden.

II. In een keten waarvoor in alle doorsneden de wet van JOULE doorgaat, is de Electromotorische kracht (de teller der Ohm'sche formule) gelijk aan het electro-dynamisch aequivalent der scheikundige

reactiën, die in den ganschen keten plaats hebben.

III. In ketens, waarvoor de wet van JOULE niet doorgaat, wordt er in sommige doorsneden, ten gevolge der gasontwikkeling meer warmte vrij dan die wet voorspelt, en de Electromotorische kracht is dan gelijk aan het el. dyn. aeq. der reactiën, verminderd met dat der te groote warmte-ontwikkeling.

TWEEDE HOOFDSTUK.

DE GASBATTERIJ.

De beschouwing van sommige elementen heeft de theorie bevestigd, welke uit de toepassing van het beginsel van krachtsbehoud was afgeleid.

Toch moet men zich niet voorstellen dat alle duistere punten nu geheel zijn opgehelderd, en dat onderzoekingen omtrent Electromotorische kracht en polarisatie, ten eenemale overbodig zouden zijn. Neen, veeleer heeft die theorie ons groote gapingen doen zien en staan wij nog, vooral met betrekking tot polarisatie, voor vele onopgeloste vraagstukken.

Van waar b. v. die vermindering in electromotorische kracht zoodra ergens in den keten gasontwikkeling plaats heeft; van waar de groote arbeid, noodig om water galvanisch te ontleiden, welke, zoo als bekend is, veel grooter is dan de verbindingswarmte van H en O; — van waar eindelijk de verandering in electromotorische kracht, waaraan alle ketens, na korten tijd gewerkt te hebben, min of meer onderhevig zijn? 't Is waar, voor die laatste vragen heeft men een antwoord: de polarisatie, — maar dit is niet meer dan een naam, een woord

waaraan misschien geen twee physici dezelfde be-
teekenis hechten.

Ik meen dat de groote rol, welke de gassen in de verschijnselen van den stroom spelen, opgehelderd zou kunnen worden, wanneer wij eene juiste kennis hadden van de werking der gasbatterij van GROVE. Dáár zijn die gassen, die in de gewone ketens meestal als schadelijk worden beschouwd, tot electromotoren verheven, dáár heeft men vele der omstandigheden, die bij polarisatie zooveel bijdragen tot verzwakking van den stroom, en die hier nu juist noodig zijn voor zijn ontstaan.

Maar de weinige verspreide waarnemingen omtrent de gasbatterij vormen geen aaneengeschakeld geheel, waaruit men regtstreeks hare theorie kan afleiden; — hier spreken twee waarnemers elkaár lijnregt tegen, daar weder brengt men haar in een naauw, en naar ik meen, verkeerd verband met de polarisatie. — Sommige onderzoekers hebben geene naauwkeurige metingen meêgedeeld, terwijl een ander eene geheele serie geeft, die, gebruikt zoo als zij daar ligt, tot verkeerde resultaten moet leiden.

Alleen wanneer men zich laat leiden door de theorie, in ons vorig hoofdstuk aan de proeven getoetst, kan men hopen uit deze waarnemingen eenig resultaat te trekken; — zij kan ons misschien wel tot vraagpunten voeren waarop wij het antwoord moeten schuldig blijven, maar zij kan ons, mits zij goed toegepast worde, nooit op het dwaalspoor brengen.

Wij geven dus eerst een historisch overzicht der waarnemingen, om daarna aan de hand van het

beginsel van krachtsbehoud die onderzoeken te critiseren en er, voor zoover zulks mogelijk is, bruikbare resultaten uit af te leiden.

§ 1.

HISTORISCH OVERZIGT DER ONDERZOEKINGEN OMTRENT DE GASBATTERIJ.

In Februarij 1859 beschreef de Engelsche natuurkundige GROVE, eene waarneming, die hij mededeelde als eene belangrijke proeve van de bekende eigenschap van het platina, de verbinding van sommige gassen te weeg te brengen onder omstandigheden, waarin zij zich, zonder hulp van het platina, niet zouden verbinden ¹⁾.

Twee reepjes platina werden door den bodem van een glas gebragt, zoodat de onderste uiteinden buiten het glas reikten, en met een naauwkeurigen galvanometer konden worden verbonden, terwijl de andere uiteinden zich tot eene hoogte van omtrent 2 duim vertikaal in het glas verhieven. Ten einde de oppervlakte van het metaal zooveel mogelijk te zuiveren, werd het glas met SO_4H gevuld en werden beide platen eenigen tijd als positieve electroden eener zuil gebruikt; — daarna plaatste hij boven de eene reep een buisje met waterstofgas, boven de andere een met zuurstof gevuld. Op het oogenblik dat metaal en gas met elkâar in aanraking kwamen, week

¹⁾ Phil. Mag. v. 14 1839 p. 129.

de naald zeer sterk af; en bleven de platen voor de helft in het zuur en voor de helft in het gas, dan veroorzaakte de stroom eene blijvende afwijking van 15° .

Wanneer men de buisjes zoo ver opligte dat de platina platen geheel in het zuur dompelden dan keerde de naald *langzaam* tot nul terug, maar werden de buizen dan weêr in den vorigen stand gebragt dan was de afwijking weêr sterker dan te voren.

Platina platen, die beiden met hetzelfde gas omringd waren, hetzij lucht, waterstof of zuurstof vertoonden deze verschijnselen niet.

Hij eindigt deze verhandeling met de hoop uit te drukken, dat het hem langs dezen weg mogt gelukken water te ontleden door middel van de verbinding van waterstof met zuurstof; — doch meer dan drie jaren verliepen, eer hij weder op dit onderwerp terugkwam. — Eerst in December 1842 maakte hij daaromtrent weder eenige onderzoekingen bekend, — waaruit bleek, dat het hem werkelijk gelukt was op deze wijze water te ontleden.

Hij stelde eene batterij zamen uit 50 paar buisjes, die twee aan twee in ge-aciduleerd water gedompeld waren; zij waren beurtelings met waterstof en zuurstof gevuld, terwijl als metaal geplatineerd platina gebruikt werd ¹⁾. De waterstof-buis

¹⁾ Dit platineren geschiedt alleen omdat hij *onderstelt* daardoor eene grootere oppervlakte te krijgen waar gas, metaal en vloeistof elkander raken. "As the chemical or catalytic action could only be supposed to take place, with ordinary platina foil, at the line or water-mark where the liquid, gas and platina met, the chief difficulty was to obtain anything like a notable surface of action.

van het ééne glas was door een' platina-draad verbonden met de zuurstof buis van het volgende, en aldus was eene batterij zamengesteld van 50 elementen.

Deze batterij gaf gevoelige schokken, een vonk tusschen koolspitsen, en eene blijvende afwijking der magneetnaald van 60° . Reeds 26 cellen waren in staat water te ontleden, 4 waren voldoende voor de ontleding van Jod-Kalium, en dit laatste werd zelfs nog ontleed wanneer het zuur door gedistilleerd water vervangen was.

Wanneer de buizen gevuld werden met lucht, of met koolzuur aan de eene en stikstof aan de andere zijde, nam hij volstrekt geene werking waar, evenmin wanneer hij stikstof en zuurstof gebruikte. Waterstof tegenover stikstof gaf een' zwakken stroom, waaraan de stikstof echter volstrekt geen deel had, want wanneer dit gas weggelaten werd en de buizen met geaciduleerd water gevuld werden, bleef de werking dezelfde. Hij besloot daaruit dat deze te wijten was aan de waterstof in verband met de zuurstof, die in het water was opgelost.

Ten einde den invloed te onderzoeken, welchen het Ozon hier zou kunnen hebben, gebruikte hij eerst H en O die door electrolyse verkregen waren, en later waterstof uit zink en zwavelzuur bereid, en zuurstof uit chloras potassae en bruinsteen, doch in beide gevallen zag hij dezelfde verschijnselen.

Grove eindigt dit stuk met op de theoretische volkomenheid zijner batterij te wijzen, daar men hier, zegt hij, aan beide kanten scheikundige verbinding heeft, die den stroom opwekt of althans versterkt, terwijl de

stroom van alle andere bekende batterijen opgewekt wordt door de scheikundige verwantschap aan de eene pool, en tegengewerkt door die aan de andere. Eindelijk voegt hij er bij dat uit de werking dezer batterij blijkt dat gassen, bij hunne verbinding en den overgang tot den vloeibaren toestand, een arbeidsvermogen leveren, toereikend om dezelfde vloeistof te ontleden en de deelen in den gasvormigen toestand te doen overgaan.

Korten tijd daarna beschreef GROVE in de *Philosophical Transactions* van 1843 eene reeks van proeven omtrent den besten vorm zijner gasbatterij en de werking van verschillende gassen.

Zoo als hij de batterij bij deze proeven het eerst gebruikte, was elk element een glazen beker met houten dekplaat, waardoor de twee glazen buizen in het glas reikten; de platina platen vulden de bovenste helft der buizen en werden met de uiteinden door de wanden van het glas geleid. De tweede vorm, welken hij aan deze elementen gaf, was een open glazen beker, tegen welks binnensten rand een stuk hout geklemd werd dat de glazen buizen doorliet, — de platina platen waren niet door smelting van het glas daarin gebragt, maar vulden de geheele lengte der buis, waren van onder omgebogen, en eindigden, na door het hout te zijn heengegaan in knopjes, waaraan de draden bevestigd werden.

De derde vorm, door hem gebruikt, is die, welke men gewoonlijk in de leerboeken vindt afgebeeld, — het element is geheel van glas en de lucht heeft daarin geen vrijen toegang.

Om deze laatste reden geeft GROVE aan deze inrig-

ting de voorkeur, doch de meeste der volgende waarnemingen zijn met de beide eerste elementen volbragt.

Zijne eerste onderzoekingen betreffen alleen zuurstof en waterstof; 10 cellen met H en O geladen, ontleedden in een voltameter in 36 uur 2,1 kub. duim knalgas, terwijl er in de waterstof-buizen steeds iets meer gas verdween dan overeenkwam met de verdwenen zuurstof of met de hoeveelheid knalgas, in den voltameter ontwikkeld. — Dit verschijnsel schreef hij toe aan eene locale werking tusschen de waterstof en dat gedeelte der in het water opgeloste zuurstof dat juist aan de waterstofbuis grenst; een weinig waterstof zou zich daarmede verbinden, zonder daardoor deel te nemen aan den stroom.

In 't algemeen vond hij de electrolytische wet volkomen bewaarheid.

Wanneer de platina platen geheel met vloeistof omgeven en dus niet met het gas, dat boven die vloeistof stond, in aanraking waren, dan was er bijna geene werking.

Wanneer een element met H en O verbonden werd met een ander waarin alleen waterstof was, dan nam hij in deze laatste cel waterontleding waar; — de waterstof verdween, en in het andere buisje, waarin geaciduleerd water geweest was, ontwikkelde waterstof.

Een enkel element, alleen met waterstof geladen, vertoonde in het eerst eene zwakke werking, maar toen de cel onder eene glazen klok geplaatst was, hield die werking weldra op, en begon eerst weder

nadat het element 15 minuten aan de lucht blootgesteld geweest was. — Hij trekt uit deze laatste proef het besluit dat de werking der waterstof dáárom in 't algemeen levendiger schijnt dan die der zuurstof, omdat er altijd vrije zuurstof in de vloeistof opgelost is, welke met de H galvanisch werken kan. Het omgekeerde zou plaats hebben als wij ons in eene atmosfeer van waterstof bevonden.

Zoo als men had kunnen verwachten gaf H tegenover Salpeterzuur eene vrij sterke werking; drie cellen waren in staat water te ontleiden. — Zuurstof met ijzer-*vitriool* gaf een' zeer zwakken stroom, die ook maar kort van duur was; doch de scheikundige reagentiën bewezen dat er ijzeroxijde gevormd was.

Nu gaat hij er toe over de werking van verschillende andere gassoorten te onderzoeken, en vindt bij allen altijd een spoor van werking, die bij sommigen echter slechts een enkel oogenblik duurt en uiterst zwak is. — Alleen chloor en zuurstof aan den éénen kant, en waterstof en kooloxyde aan den anderen geven eene sterke en blijvende werking. — Zuurstof tegenover N O gaf geen', tegenover N O₂ een' uiterst zwakken stroom die slechts weinige minuten duurde; — met oliemakendgas was er eenige werking doch te gering om er iets uit te besluiten. Tegenover CO gaf de zuurstof eene zwakke maar blijvende werking waarbij echter in 14 dagen, slechts 0,1 kub. duim zuurstof en 0,25 k. d. kooloxyde geabsorbeerd werd.

Chloor werd zeer snel opgelost, zoowel wanneer het met zuurstof gecombineerd werd, als wanneer men alleen het tegenover buizen met zwavelzuur plaatste. In dit laatste geval verschenen er eenige gasblaasjes op

het platina in de positieve buis; hij heeft niet onderzocht welk gas dit was, doch meent dat het wel zuurstof zijn kon.

Twee elementen, waarin chloor tegenover waterstof geplaatst is, zijn in staat water te ontleden. — Heeft men chloor tegenover kooloxyde dan zijn hiervoor 10 cellen noodig. Ook H tegenover CO geeft een stroom, waarin de H positief is, doch deze stroom moet, volgens GROVE, weêr geheel worden toegeschreven aan de zuurstof, die in het water is opgelost.

In een bijvoegsel tot de oorspronkelijke verhandeling voert hij eerst eenige onbetwistbare bewijzen aan, dat in een element waarvan eene der buizen met H, de andere met zwavelzuur gevuld is, en waar de lucht geen toegang heeft, de werking niet te danken is aan de waterstof alleen, maaraan deze in verband met de zuurstof, die in het water was opgelost; — is deze laatste verbruikt dan houdt de stroom op.

Hoewel sommige der uitdrukkingen, waarvan GROVE zich bij de verklaring dezer werkingen, bedient, min of meer duister zijn, is het toch duidelijk genoeg dat hij den stroom toeschrijft aan verbinding van de H en O, die hij er onder den gasvorm inbrengt, met de O en H van het water. Het schijnt echter bepaald, dat hij het er voor houdt dat de gassen deze eigenschap aan den katalytischen invloed van het platina te danken hebben ¹⁾.

¹⁾ Hij wijst op de overeenkomst tusschen deze verschijnselen en die verbindingen, welke volgens FARADAY'S onderzoekingen, door de werking van het platina regtstreeks tot stand komen.

Ch. MATTEUCCI deelde in het voorjaar van 1843 ¹⁾ aan de Academie eene verhandeling mede, naar aanleiding dezer proeven van GROVE. Hij had omtrent hetzelfde onderwerp vroeger eenige proeven gedaan, waarvan hij reeds sommigen openbaar gemaakt had ²⁾, en die hij nu had voortgezet.

Hij gebruikt twee buisjes, die aan het eene uiteinde met eene kurk gesloten waren, terwijl het andere open bleef, — door die kurk werd eene platina plaat gestoken, waaraan een koperdraad verbonden was, die naar een' galvanometer gevoerd werd. Die buizen werden met uitgekookt, gedistilleerd water gevuld, en toen in een' bak met dezelfde vloeistof het onderste boven gekeerd. Nu wacht hij eerst zoolang tot hij, bij verbinding van de beide koperdraden met den galvanometer, geene afwijking ziet, hetgeen, zegt hij, echter zeer moeilijk te bereiken is. —

Zonderling klinkt naast de verklaring, welke hij omtrent de oorzaak der werkingen in zijne batterij geeft, deze opmerking: "*Of course Cl and H, which unite without platinum, will à fortiori unite with the aid of plat: or they may in the gas-batterij occasion secondary action, the O evolved by the decomposition of water by Cl, combining with the free H in the other tube.*" Hoe hij dit eene sekundaire werking kan noemen en toch tegelijkertijd de electrolyse van het water en de verbinding der vrij gewordenen gassen met die welke het platina omgeven, als oorzaak van de werking zijner H-O zuil aannemen, is mij niet regt duidelijk.

¹⁾ Comptes rendus de l'Acad. t. 16, p. 846.

²⁾ Zijne vroegere waarnemingen kan men vinden in de C. R. t. 7, p. 741; zij bestaan alleen daarin dat twee platina platen een' stroom geven als men ze eerst in H en O dompelt, en dan te zamen in eene vloeistof plaatst en verbindt; — zelfs ontstaat die stroom reeds wanneer men slechts eene der platen in O of H gedompeld heeft.

Brengt hij nu in eene der buisjes waterstof dan ziet hij eene afwijking van 15 à 20 graden; zuurstof geeft 5 à 6°; lucht volstrekt niets; stikstof veroorzaakt eene afwijking van 8 à 10 graden in dezelfde rigting als de waterstof. Kooloxyd werkte bijna even sterk als waterstof, terwijl een mengsel van O en H, zelfs wanneer er 9 deelen O tegen 1 deel H waren, nog een stroom in 't leven riep in dezelfde rigting als zuivere waterstof.

Zonderling zijn nog twee opmerkingen, die hij nu laat volgen: 1°. welk ook het gas zij, waarmede men de proef neemt, steeds krijgt men den sterken stroom eerst na eenigen tijd. ¹⁾ Na een buisje met H gevuld te hebben sluit hij den stroom en neemt eene afwijking waar van 12 graden; nu breekt hij den stroom af en ziet, wanneer hij dien na 4 minuten herstelt een uitslag van 25°, en zoo steeds voort tot 60° toe; — 2°. verkoelt men het buisje, waarin het gas zich bevindt, dan is de stroom zwakker, zoo zelfs dat de aanraking van dat buisje met een stukje ijs de afwijking van 60° op 25° deed dalen.

Zijne laatste proeven zijn met verschillende gasen in beide buisjes te gelijk; hij vond den sterken stroom met waterstof en zuurstof, en in 't algemeen afwijkingen bij de volgende combinatiën, N met O; H met CH₂; H met N; CO met O; H met knalgas en knalgas met zuurstof.

¹⁾ Uit waarnemingen, gedurende het afdrukken van dit proef-schrift genomen, meen ik te mogen afleiden dat deze opmerking niet juist is.

Hij besluit zijne verhandeling met de opmerking dat deze proeven het onmogelijk maken zijne vroegere verklaring te behouden, volgens welke de stroom het gevolg was van de verbinding der beide gassen onder den invloed van het platina; immers zag hij toch elk der gassen voor zich zelf een' stroom opwekken. Hij schrijft den stroom daarom uitsluitend toe aan de werking van het gas op het platina en beschouwt de vloeistof als niets meer dan geleider. Deze werking zou het platina negatief de waterstof positief electriseren, en deze positieve electriciteit verbreidt zich dan in de vloeistof. — Zeer te regt eindigt hij dezen volzin met de woorden: »mais il resterait toujours à expliquer les développemens d'électricité par l'action des différens gaz sur le platine;» — d. i. »mijne verklaring is er eigenlijk *geene*.»

Geheel afwijkende van deze resultaten zijn die, welke SCHÖNBEIN omstreeks denzelfden tijd, in Pogg. Ann. 1) openbaar maakte. — Wij zullen S. hier niet volgen in zijne theoretische bespiegelingen maar alleen in 't kort zijne proeven mededeelen.

Reeds vroeger (P. A. 56) had hij opgemerkt dat water, waarin H is opgelost, een' stroom geeft wanneer men het door platina in galvanische verbinding stelt met zuiver water; water, waarin zuurstof was opgelost, gaf op deze wijze echter geen' stroom. — Als argumenten tegen GROVE's meening dat de stroom ontstaan zou door scheikundige

1) P. A. 58 p. 361.

verbinding der gassen door katalytische werking van het platina voert hij voornamelijk aan 1°. dat hij een' stroom verkrijgt, wanneer hij H-houdend water met zuiver water verbindt, dat geheel van zuurstof bevrijd is; 2°. wordt die stroom niet versterkt wanneer hij zuurstof in het waterstof-houdend water voert.

Hij schrijft de werking der gaszuil toe aan de vorming van een waterstof suboxyde en laat de zuurstof in de andere buizen eene depolariserende rol spelen. — Verder vindt hij het zeer begrijpelijk dat, zoo als GROVE zegt, O met N, of CO₂ met O, geen' stroom levert, daar hij ook gevonden had, dat stikstof-houdend water tegenover zuurstof-houdend geen stroom leverde.

Chloorhoudend water voltaïsch verbonden met zuiver water wekt een' even sterken stroom op als eene platina-plaat, die een oogenblik in eene atmosfeer van chloor gebragt zijnde, daarna tegenover eene zuivere platina-plaat in water gedompeld wordt. — De proeven, waarop hij in deze verhandeling telkens doelt, zijn door hem meêgedeeld in het 56^{ste} en 57^{ste} deel van Pogg. Ann. Zij komen hierop neêr: bij gebruik van zuivere platina platen als electroden in een ontleedtoestel geene gasontwikkeling waarnemende, bragt hij op beiden of alleen op de negatieve (dit was onverschillig), superoxyden of ligt reduceerbare metaaloxiden, chroom, zoutzuur, sulphas cupri of nitras argenti en zag dan sterkere gasontwikkeling aan de positieve pool. — Bedekte hij de positieve plaat alleen met eene dezer stoffen, dan bragt dit geene versterking teweeg. — Die gasontwikkeling werd eveneens vermeerderd, wanneer hij als negatieve

electrode eene plaat gebruikte, die vroeger in O gestaan of als anode gediend had. — Deze lagen van gas, superoxyde of vloeistof versterken den stroom dus, volgens S. omdat zij depolariserend werken.

Deze laatste meening verdedigt hij (P. A. 62) ook nog omtrent de gasbatterij, met betrekking tot de zuurstof; hij houdt staande dat een element, met waterstof in de eene buis, terwijl de andere met zuur gevuld is, dat volstrekt geen zuurstof opgelost houdt, toch zou kunnen werken, maar niet zoo sterk als wanneer de zuurstof dáár was om depolariserend te werken. Ten einde te bewijzen dat het mogelijk is dat een enkelvoudig ligchaam, met een electrolyt galvanisch verbonden, die datzelfde ligchaam als een harer ionen bevat, toch in staat is een' stroom op te wekken, vermeldt hij deze proef: heeft men in een vat, dat door een poreus tusschenschot in twee deelen verdeeld is, geconcentreerd zoutzuur, en in dat zoutzuur aan een der beide kanten, vrij chloor opgelost, dan krijgt men een' stroom zoodra men die beide vloeistoffen door een goud of platina reep verbindt. — Hier kan men niet aannemen dat aan de andere zijde toevallig H zou zijn opgelost; en is het mogelijk dat vrij chloor zoutzuur ontleedt en het chloor uit de verbinding verdrijft, dan is het ook mogelijk dat waterstofgas aan het water de zuurstof onttrekken en aldus een stroom opwekken kan. — SCHÖNBEIN voegt er echter bij dat deze stroom zeer spoedig ophoudt

SCHÖNBEIN eindigt deze beschouwingen met eene vergelijking tusschen de gas-zuil en zijne superoxyde ketens; en werkelijk is het waar dat ook bij dezen,

volgens hem, de waterstof aan het water zou worden onttrokken om zich weder met zuurstof te verbinden.

In de Phil. Trans. van 1845 deelt GROVE ons eenige nadere waarnemingen mede, volbragt met het element dat geheel van de lucht was afgesloten. Zuurstof tegenover $N O_2$ gaf een' stroom, welke drie maanden gesloten bleef, na welken tijd 1 deel O verdwenen was tegen 4,2 deelen $N O_2$; schrijft men deze 0,2 aan de grootere oplosbaarheid van $N O_2$ toe, dan is dit juist de verhouding, waarin zij salpeterigzuur vormen.

Een stukje phosphorus, in een' kraag van mica in eene der buizen in eene atmosfeer van stikstof geplaatst, terwijl de andere buis met zuurstof gevuld was, veroorzaakte een' stroom, die in staat was Jod-Kalium te ontleden. Na drie maanden bedroeg de afwijking nog 8° , — 1 kub. duim O was verbruikt, de vloeistof was in de stikstofbuis niet gestegen, maar het phosphorus had 0,4 wigtje in gewigt verloren, waaruit hij besluit dat er $P_2 O_3$ gevormd was. — Ook wanneer de phosphorus in eenig ander gas dan stikstof geplaatst was, in CO_2 , in $N O$, of $N O_2$, bleef het resultaat hetzelfde, — doch de werking was onmerkbaar, wanneer men zoowel de buis waarin het phosphorus geplaatst was als de andere, met zuurstof vulde.

GROVE blijft steeds volhouden dat de stroom, van een element, waar eene der buizen met waterstof, de andere met $SO_4 H$ gevuld is, uitsluitend te wijten is aan de werking dezer waterstof in verband met de in het water opgeloste zuurstof; — hij houdt het blijk-

baar voor onmogelijk dat dit element zonder zuurstof zou werken. — Als bewijs hiervoor, hecht hij, zeer te regt de grootste waarde aan het feit dat wanneer de lucht geen vrijen toegang heeft, de stroom weldra ophoudt.

SCHÖNBEIN komt in het 74^{ste} deel der P. A. weder tegen deze zienswijze op en verdedigt zijne meening dat de H alleen hier den stroom opwekt en de zuurstof slechts eene depolariserende rol speelt.

De voornaamste waarneming, waarop hij deze theorie grondvest is deze, dat H in water, dat door zorgvuldig uitkoken of door zwavelwaterstof zooveel mogelijk van lucht beroofd is, toch een stroom opwekt; hij erkent echter dat deze stroom weldra ophoudt, wanneer men den toegang der lucht onmogelijk maakt, maar schrijft dit toe aan polarisatie der negatieve electrode. Hij geeft dus de juistheid van GROVE's proeven toe, maar verschilt alleen van hem in de verklaring.

Tegenover GROVE's waarneming stelt hij echter eene andere van niet minder gewigt: plaatst men Ozon-houdende lucht in eene der buizen, aan het einde eener reeks water-moleculen, dan ontstaat er bij sluiting tot een keten door dit gas *alleen*, een stroom, die echter weldra ophoudt. — Hier kan men niet aannemen dat waterstof in het water is opgelost, zegt S., en men ziet dus dat het wel mogelijk is dat eenig ligchaam een electrolyt ontleedt, waarvan een der Jonen dat ligchaam zelf is. Voor het overige is dit laatste voorbeeld van denzelfden aard als de vroeger door hem beschreven chloorzoutzuur keten.

De theoretische beschouwingen welke GROVE, SCHÖNBEIN EN MATTEUCCI aan de verklaring hunner waarnemingen ten grondslag leggen en verbinden, bespreken wij later, na kennis genomen te hebben van de in het werk gestelde pogingen om de el. kracht der gasbatterij onder verschillende omstandigheden te bepalen.

In eene uitgebreide verhandeling „Ueber die Electromotorische kraft der Gase” (P. A. 77 p. 495) deelt BEETZ eene reeks metingen mede, waarbij de gaszuil slechts een enkel oogenblik gesloten behoeft te zijn. — Zoodra dit niet het geval is, zoodra het voor de meting noodzakelijk is dat de stroom lang gesloten blijft, zal men, naar zijne meening, zeer onzekere resultaten krijgen, daar de oorspronkelijke electromotorische kracht door polarisatie verschijnselen verzwakt, ja geheel opgeheven kan worden. Daarom zijn ook alle gasbatterijen inconstant en zelfs in de H-O zuil, waar men à priori geene polarisatie kan vermoeden, wordt de stroom eerst na eenigen tijd constant.

Hij bedient zich daarom van POGGENDORFF'S compensatie-methode om de electromotorische kracht zijner gasbatterijen met die van een element van GROVE te vergelijken; de kracht van dit laatste bepaalde hij bij elke proef regtstreeks.

Hij werkte met geplatineerde platinaplaten, die zoo zorgvuldig mogelijk gereinigd werden, doch vond bij eene latere proef met gladde platinaplaten, dat dit in zijne resultaten geen verschil maakte.

Hij vond de electromotorische kracht eener H-O zuil omtrent gelijk aan die van een element van DANIELL,

verder die van eene zuil, waarin alleen waterstof was $\frac{21}{24}$, en bij gebruik van enkel zuurstof $\frac{3}{24}$ van de eerste. De electromotorische wet volgens welke H-platina + O-platina gelijk moet zijn aan H-O vond hij volkomen bewaarheid, niet alleen met waterstof en zuurstof, maar met alle andere gassen. Hij nam galvanische werking waar met alle gassen, waarmee GROVE geëxperimenteerd had, doch bij die welke volgens GROVE geene blijvende werking gaven, was ook volgens deze metingen, de stroom uiterst gering.

Wanneer de eene buis met H gevuld is, en de andere geen gas bevat, maar in plaats van het platina een' reep koper, dan vindt hij nog een' stroom, waarbij de waterstof de positieve, het koper de negatieve pool vormt; de electromotorische kracht van dat element is 3,68 als die van een element van GROVE omtrent 42 is. Verplaatst hij het koper door zink, dan keert de stroom om en de waterstof wordt de negatieve, het zink de positieve pool van dit element, waarvan de kracht $\frac{19,7}{42}$ van eene GROVE'sche cel is.

Omtrent de plaats der electriciteits-opwekking, leveren zijne proeven volgens zijne eigene getuigenis geene afdoende uitkomsten. Gassen die gemakkelijk in water worden opgelost, geven evenzeer een stroom wanneer het platina geheel onder het zuur gedompeld is, als wanneer het in het gas reikt, ja zelfs werkte zijn waterstof-chloor-element het sterkste als het chloor geheel in het water geabsorbeerd was. Hiermede in verband staat de volgende waarneming: zijne platinaplatten werden over het bovenste gedeelte

zoover ze in het gas reikten, met schellak bedekt, terwijl het deel, dat in de vloeistof reikte metalliek bleef, — de electromotorische kracht van dit element was slechts $\frac{5}{8}$ van die der gewone inrigting.

Nog deelt hij eenige proeven mede, waarbij in plaats van platina, kool of zilver gebruikt werd, de electromotorische kracht wordt bij gebruik van kool omtrent op de helft verminderd, bij gebruik van zilver op $\frac{1}{20}$; — doch zij blijft vrij wel evenredig aan die, welke men met platina waarneemt. Veel vertrouwen verdienen deze laatste proeven echter volgens zijne eigene getuigenis, niet.

Hij eindigt met er op te wijzen dat, bij gebruik van verschillende metalen de electromotorische kracht verschillend zal zijn, omdat het metaal niet volkomen door het gas bedekt wordt, evenmin als bij de polarisatie de scheikundige natuur der metalen onverschillig is. — Alleen wanneer het metaal geheel met gas bekleed was zou het onverschillig zijn welk metaal men gebruikte; van daar dat de electromotorische kracht van platina, dat door electrolyse met gasen bekleed is, veel grooter is dan wanneer men de gasen langs scheikundigen weg ontwikkelt en dan in de buizen brengt. Immers, zegt BEETZ, vond POGGENDORFF voor de electromotorische kracht van blanke platinaplaten 55, van geplatineerden 40 terwijl hij met scheikundig bereide gasen voor E 24 vond.

De opmerking dat electrolytisch afgescheiden gasen in de gasbatterij sterkere werking veroorzaken, dan wanneer men ze op de gewone wijze bereid heeft, vindt men ook door OSANN bevestigd (P. A.

79); — in het eerste geval waren twee elementen in staat zoutzuur te ontleden, in het laatste niet.

In zijne uitgebreide verhandeling over de electromotorische kracht, (Ann. de Chimie et de Physique t. 48 p. 200) wijdt BECQUEREL ook eenige bladzijden aan de gasbatterij; — hij verwijst eerst naar eene vroegere verhandeling (Ann. de Ch. et de Ph. t. 37 p. 385), waarin hij aantoonde dat wanneer men een' platina-draad in eene buis brengt met chloorgoud-oplossing en waterstof, zoodat het platina voor de helft in het gas, en voor de helft in de vloeistof dompelt, de waterstof verdwijnt en het goud op den draad wordt neêrgeslagen. De waterstof is niet in staat deze werking uit te oefenen, als men het platina achterwege laat of het door een gouddraad vervangt; vervangt men de waterstof zelve door lucht dan slaat er geen goud op den platinadraad neêr.

Neemt hij twee draden, waarvan de een geheel in de vloeistof gedompeld is, terwijl de andere zich gedeeltelijk in het gas en vóór een klein deel in de vloeistof bevindt, dan krijgt hij een' stroom, wanneer hij deze draden verbindt. Eene batterij van vier zulke elementen deed de naald van een zeer gevoeligen Multiplicateur 17 à 18° afwijken, doch gedurende de vier maanden dat de stroom gesloten bleef, was deze afwijking zeer veranderlijk. Hij vervaardigde nu ter vergelijking drie verschillende batterijen, eene volgens de boven beschrevene inrigting, eene uit waterstof, platina en verdund zwavelzuur, en de derde met H, platina en Sulphas cupri. In het eerste oogenblik was de tweede het sterkst, daar zij eene afwijking van 35° veroorzaakte, terwijl die

van de eerste batterij slechts 30° , voor die met Sulphas cupri slechts 2° , bedroeg; doch na zes dagen was de afwijking der batterij, die verdund zwavelzuur bevatte, volkomen nul geworden, terwijl die met chloorgoud na 4 maanden nog 24° bedroeg; de batterij met Sulphas cupri verzwakte langzaam, daalde in 14 dagen van 2° op $0^\circ,5$ en hield toen geheel op te werken.

In zijne verhandeling over de Electromotorische kracht bepaalt hij de el. kracht eener gasbatterij van zes elementen met geplatineerd platina, in het eerste oogenblik der werking op 155, als men de electromotorische kracht van een element van GROVE 100 stelt; na 5 minuten bedroeg de kracht der gasbatterij nog slechts 100, na 15 minuten was zij op 89 gedaald en na 35 minuten op 75. Wanneer hij den stroom deed ophouden en na eenigen tijd weer sloot werd de werking weër even sterk als vroeger. Voor een element met chloorgoud met gepolijste platen vindt hij 0,05 van de kracht eener GROVESCHE cel, met geplatineerde platen 0,08.

Zijne waarnemingen komen, zoo als wij later zien zullen, volstrekt niet met die van BEETZ overeen, en de wijze waarop hij eene betere overeenstemming verkrijgt dan die welke werkelijk bestaat, is geheel verkeerd ¹⁾.

¹⁾ Hij vergist zich namelijk geheel en al bij het overbrengen der getallen van BEETZ in zijne eenheden. Wil men deze reductie verrigten, dan moet men in aanmerking nemen dat de kracht van een GROVE'sch element door hem 100, door BEETZ 42 gesteld wordt en dat dus 100 zijner eenheden gelijk staan met 42 eenheden van BEETZ.

Hoewel VIARD's onderzoek in de Ann. d. C. et. P. t. 36 en 42 publiek gemaakt, eigenlijk niet direct de gasbatterij betreft, deelt hij toch resultaten meê die voor ons onderwerp van veel belang kunnen ztjn, en die mij toeschijnen in juistheid met alle voorgaanden te kunnen wedijveren.

VIARD bewijst hier dat, wanneer men twee platen van hetzelfde metaal in twee electrolyten dompelt, die alleen dáárin verschillen dat er in de eene lucht is opgelost, terwijl de andere zooveel mogelijk is uitgekookt, er altijd een stroom ontstaat, waarin het metaal in de zuurstofhoudende vloeistof de negatieve pool wordt. Hij bewijst dit, naar ik meen, overtuigend, voor zink, ijzer, koper, zilver in vele en verschillende vloeistoffen; doch hij voegt er niet bij in hoeverre die stroom blijvend is. Wanneer hij zijn toestel den vorm eener gasbatterij geeft, en dan in de eene buis zuurstof brengt, terwijl de andere met vloeistof gevuld blijft, dan zijn de resultaten volkomen dezelfde. Het is zeer opmerkelijk dat platina juist het metaal is, waarmeê deze proef hem het moeilijkst wilde gelukken, terwijl de stroom, dien hij eindelijk verkreeg, zeer snel afnam, en hij zeer groote platina platen gebruiken moest.

In het tweede gedeelte van zijn werk levert hij een vernieuwd bewijs voor het reeds vroeger bekende feit dat de gewone, meest gebruikelijke elementen veel sterker werken, wanneer de vloeistof vrije zuurstof bevat of aan de lucht staat, dan wanneer zij uitgekookt en van de lucht afgesloten is, en dat deze zuurstof haren invloed *alleen* aan het negatieve metaal ten gunste der werking doet ge-

voelen, daar ophooping van zuurstof om de positieve pool de werking juist vermindert.

Wij hebben nu de voornaamste proeven medege-
deeld, welke met ons onderwerp in verband staan.
In vergelijking met de vele onderzoekingen, die de
polarisatie heeft uitgelokt, zijn deze werkelijk niet
talrijk, vooral wanneer men in aanmerking neemt
dat de meeste Physici zulk een naauw verband tus-
schen de oorzaak der werking in de gasbatterij en
de polarisatie aannemen.

Dit is des te meer jammer, omdat de resultaten
van GROVE, MATTEUCCI, SCHÖNBEIN EN VIARD met el-
kander in strijd zijn; de eenige metingen, waar-
over wij bij ons onderzoek te beschikken hebben
zijn die van BEETZ, en deze reeks is werkelijk zoo
uitgebreid, en omvat zoozeer alle betwiste pun-
ten dat zij voldoende moet schijnen om de geheele
quaestie te beslissen. Juist omdat deze bepalingen,
als zij voor ons doel bruikbaar waren van zoo groot
gewicht zouden zijn, zullen wij beginnen met de
methode van waarneming en resultaten nader te be-
schouwen.

§ II.

PROEVEN VAN BEETZ.

Voor wij een naderen blik werpen op de door
BEETZ verkregene resultaten, zullen wij trachten te
bewijzen dat de methode door hem gevolgd niet die-
nen kan om de grootheid te bepalen, die wij noo-

dig hebben: de electromotorische kracht van den galvanischen stroom; en wel om de eenvoudige reden dat er bij deze methode geen stroom bestaat.

De oorzaak, waardoor in een gesloten keten in het allereerste oogenblik electriciteit wordt opgewekt, moge geheel en uitsluitend van scheikundigen aard zijn of niet, toch zal wel niemand ontkennen dat zoodra de *stroom* eenmaal bestaat de bron van zijn voortdurend bestaan in de scheikundige reactiën moet gelegen zijn. De verbindingswarmte moet hem het voedsel geven, waardoor hij in staat is eene zekere en bepaalde hoeveelheid arbeid te verrigten, en zoodra men de scheikundige reactiën belet zal de stroom ophouden. Wij zagen vroeger hoe het beginsel van krachtsbehoud leert dat

in de grondformule van het Galvanisme $I = \frac{E}{R}$, E

het equivalent is der scheikundige reactiën; of deze E nu identiek is met de oorspronkelijke *electromotorische* kracht in de eigenlijke beteekenis des woords, weten wij niet, — maar wij moeten die kracht meten door hare uitwerkselen, waaraan zij evenredig is en aldus wordt E voor ons de maat dier onbekende kracht.

Hoe wordt nu volgens de methode van POGGENDORFF de electromotorische kracht bepaald? De stroom van eenig constant element, van GROVE b. v., doorloopt eerst eene sinusboussole en verdeelt zich dan in twee takken, die aan de andere pool van het GROVE'sch element weër zamenkomen; in een' dier takken is het element geplaatst, waarvan men de

verhouding der el^{mot.} kracht tot die van het element van GROVE wil bepalen, en tevens een zeer gevoelig meetinstrument.

Noemt men nu de stroomsterkte in den onverdeelden draad I, die in den tak, waar het element geplaatst is I₁, die in den anderen tak I₂, de weêrstanden in die takken r, r₁ en r₂, de electromotorische krachten K en K' dan heeft men:

$$I = I_1 + I_2, \quad I r + I_2 r_2 = K, \quad I_1 r_1 + I_2 r_2 = K'$$

waaruit volgt:

$$I = \frac{(r_1 + r_2) K - r_2 K'}{r r_1 + r r_2 + r_1 r_2}, \quad I_2 = \frac{r_1 K + r K'}{r r_1 + r r_2 + r_1 r_2}$$

en

$$I_1 = \frac{(r + r_2) K' - r_2 K}{r r_1 + r r_2 + r_1 r_2} \dots (I).$$

Wanneer men nu op eene of andere wijze r₂ verandert, dan zal men het er toe kunnen brengen, dat in de formule (I.) (r + r₂) K' = r₂ K worde; het gevolg daarvan zal zijn dat I₁ = 0 is, en men op dat oogenblik geene afwijking ziet van den multiplier, die in dien tak geplaatst is.

Op het oogenblik dat men dit waarneemt, moet dus

$$(r + r_2) K' = r_2 K$$

zijn, waaruit

$$K' = \frac{r_2}{r + r_2} K \dots (II).$$

en, om de verhouding der electromotorische krachten te kennen, heeft men dan nog slechts r en r₂ te bepalen.

Substitueert men de waarde van K' uit de vergelijking (II) in de waarden voor I en I_2 gevonden, dan wordt

$$I = \frac{K}{r + r_2} = I_2$$

en deze vergelijking weder combinerende met (II) volgt daaruit:

$$I = \frac{K'}{r_2}$$

of

$$K' = r_2 I \dots, \text{ (III).}$$

Men kan dus volgens deze methode K' op twee wijzen bepalen: door meting van r_1 en r_2 of van r_2 en de stroomsterkte I in den hoofdraad.

Deze methode komt dus daarop neêr dat men K' meet voor een element, op een oogenblik dat men den stroom in dat element heeft vernietigd, en dat er dus geene scheikundige reactiën plaats grijpen; op een oogenblik waarop volgens de beteekenis vroeger voor K' gevonden, zij eigenlijk nul zijn moest.

Ondertusschen kunnen wij dit laatste toch ook niet aannemen, want is $K' = 0$ dan volgt uit formules II en III dat ook $K = 0$ zou moeten zijn, hetgeen blijkbaar valsch is; maar tot dit besluit kan onze beschouwing ook niet leiden, omdat onze formules op dit geval niet van toepassing zijn. Al bestaan er geene scheikundige reactiën, die volgens het beginsel van krachtsbehoud, den maat zijn der electromotorische kracht, toch blijft deze bestaan en uit zich in — spanning, in »dem Tendenz zum strom,

zoo als POGGENDORFF het zelf noemt ¹⁾). Deze spanning nu wordt door de compensatie-methode gemeten, d. i. zij wordt vergeleken met de electromotorische kracht van een ander element, waarin alle scheikundige reactiën in volle werking zijn, en nu is het duidelijk dat deze methode alleen dan goede resultaten zal geven als de spanning der galvanische elementen vóór dat zij gesloten zijn, evenredig is aan de electromotorische kracht van den stroom, dien men in een' gesloten keten verkrijgt.

Ik meen echter dat het vrij zeker bewezen is dat deze evenredigheid niet bestaat, en wel om de volgende redenen:

Wanneer de spanning, die den stroom voorafgaat, evenredig was aan de electromotorische kracht van den stroom, dan moesten alle elementen uit zink en eenig ander metaal in zwavelzuur bestaande, volgens de Comp. methode gemeten, dezelfde electromotorische kracht hebben, daar de spanning zou worden voorgesteld door de verwantschap of de el. aantrekking van SO_4 tot zink verminderd met die van SO_4 tot H. Hierop is echter te antwoorden dat, juist uit POGGENDORFF's oogpunt beschouwd, de spanning niet hierdoor veroorzaakt wordt, maar door de elektrische aantrekking van SO_4 tot zink verminderd met die van SO_4 tot het electro-negatieve metaal; hoe minder verwantschap dit laatste metaal voor SO_4 heeft des te geringer zal dan die laatstgenoemde aantrekking zijn en des te grooter de spanning van het element, — hetgeen ook door de waarne-

¹⁾ P. A. 54.

ming bewaarheid wordt. Maar neemt men dit aan, dan zal die spanning zeker niet evenredig kunnen zijn aan de grootheid, die wij op THOMSON'S voorbeeld, electromotorische kracht van een gesloten keten hebben genoemd; — bij deze immers komt de verwantschap van het electronegatieve metaal voor het SO_4 volstrekt niet in aanmerking, maar bij de verbinding van SO_4 met Zn en de ontleding van SO_4H komt nog eene andere werking, die de el. kracht vermindert, die van het electro-neg. metaal op eenige tot nog toe onbekende wijze afhangt, maar zeker niet in verband staat met de verwantschap van dat metaal voor SO_4 ¹⁾.

POGGENDORFF'S eigen metingen bewijzen dan ook voldoende dat deze evenredigheid in de werkelijkheid niet bestaat: bij een vroeger onderzoek had hij door de methode van OHM gevonden, dat een zink-ijzer keten (in SO_4H) sterker is dan een zink-koper keten in dezelfde vloeistof, terwijl toch ijzer positief tegen koper is, daar de el. kracht van de eerste 21,31, van de tweede 11,86 was. Door middel zijner compensatie-methode vindt hij nu: E (zink-ijzer) = 7,599; E' (zink-koper) = 13,792 terwijl een ijzer-koper element eene kracht = 6 had. Hieruit blijkt dus dadelijk dat de spanningen in het laatste geval gemeten, verre van evenredig zijn aan de el^{mot.} krachten, wanneer die regtstreeks bepaald worden.

Men zou mij op deze gansche redenering kunnen tegenwerpen, dat zooals POGGENDORFF zelf zegt, dit

¹⁾ Het bewijs hiervan vindt men in Dr. BOSSCHA'S Verhandeling (P. A. 103).

verschil daarvan komt dat bij zijne methode de *polarisatie* wordt opgeheven, d. i. de chemische reactiën niet plaats hebben; terwijl men de methode van OHM volgende, natuurlijk den invloed daarvan in de meting van E opneemt.

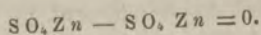
Doch men moet niet uit het oog verliezen, dat POGGENDORFF iets geheel anders door het woord *polarisatie* verstaat als men in de mechanische theorie der electrolyse doen kan: de electromotorische kracht van den stroom, door een zink-koper element opgewekt is het resultaat van de verbinding van SO_4 met zink, van de ontleding van SO_4H en van de werking, die door de *waterstofgas-ontwikkeling* aan het koper veroorzaakt wordt; men noeme deze laatste werking *polarisatie* of hoe men anders wil, zij behoort evenzeer tot het wezen van het element als de vorming van sulphas zinci en de ontleding van SO_4H ; men zal nooit een zink-koper element in SO_4H kunnen hebben zonder die locale werking en alleen wanneer men met POGGENDORFF den stroom belet te circuleren, doet men ook die werking ophouden ¹⁾.

¹⁾ Het is juist omdat men dit verschil tusschen spanning en elmot. kracht uit het oog verliest, dat men dikwijls zulke uiteenloopende resultaten trekt uit dezelfde proeven; zóó is het b. v. alleen daardoor dat BEETZ uit de proeven van BUFF (P. A. 73) een geheel verkeerdt resultaat trekt, evenals WISEMANN in een ander geval, dezelfde fout begaat. — BEETZ vindt in zijne gasbatterij, waar zink tegenover waterstof geplaatst was, het zink sterk positief en het verwondert hem zeer dat BUFF, zoo als hij het uitdrukt, eene gewone zinkplaat tegenover eene die met H bedekt is, negatief vond. Beide waarnemingen zijn echter juist, maar BEETZ meet spanningen, en BUFF vindt den arbeid noodig om water te ontleden tusschen zink electroden, d. i. BUFF meet het resultaat der scheik.

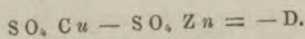
Maar genoeg hiervan; weinige woorden zullen voldoende zijn om te bewijzen, dat zelfs wanneer men aanneemt, dat de spanning wel evenredig is aan de el. kracht, POGGENDORFF's methode toch niet te verkiezen is om die te bepalen, en vooral niet in een onderzoek omtrent de gasbatterij.

reactiën $\text{SO}_4 \text{Zn} - \text{SO}_4 \text{H} - \varphi (\text{Zn})$; ($\varphi (\text{Zn})$ stelt de kracht der locale werking voor, die den stroom verzwakt als waterstof aan eene zinkplaat ontwikkelt), en het is zeer natuurlijk dat zij geheel verschillende uitkomsten krijgen.

BETZ vergist zich hier op dezelfde wijze als WIEDEMANN, wanneer hij uit BUFF's proeven afleidt dat een element bestaande uit zink als positief, koper als neg. metaal en zink-vitriool als vloeistof eene kracht heeft gelijk staande met de el. kracht van een element van DANIELL. (Lehre vom Galvanismus Bd. I, p. 230). Integendeel zou de elmot. kracht van het element, zooals WIEDEMANN het stelt, nul moeten zijn, want de reactiën die daarin zouden plaats grijpen zijn:



BUFF heeft zinkvitriool ontleed tusschen koper als *positieve* pool en zink als *negatieve*, zoodat het koper zich met zwavelzuur moest verbinden, terwijl het zink uit $\text{SO}_4 \text{Zn}$ op het zink neêrslieg. De elmot. kracht van deze reactie is natuurlijk



gelijk aan die van een element van DANIELL, — en zoolang als men deze combinatie als ontleedtoestel gebruikt, zal zij eene tegenwerkende kracht hebben gelijk aan de elmot. kracht van een element van DANIELL, maar daaruit volgt evenmin dat dit element alleen een stroom zou geven, even sterk als dat van DANIELL, als een waterontleedtoestel met platina platen hiertoe in staat zou zijn. Dit is werkelijk een der beste voorbeelden van het groote verschil tusschen het gebied der spanningen en der electromotorische krachten, — en doet ons duidelijk zien hoezeer men mistast, als men de resultaten, door meting van elmot. krachten verkregen, op spanningen overbrengt of omgekeerd.

Het mathematische geval waarin I_1 juist nul is, zal in de meeste gevallen niet worden waargenomen; meestal, zoo niet immer, zal er nog een uiterst zwakke stroom bestaan, welke nu eens in deze, dan in gene rigting loopt, en dit maakt juist de methode ter bereiking van ons oogmerk niet bruikbaar. Valt nl. het verschil in de ééne rigting, b. v. zóó dat de stroom van het hoofdelement de overhand behoudt, dan circuleert in de cel, waarvan men de electrom. kracht wil bepalen, een stroom tegengesteld aan dien, welken het element uit zich zelf zou opwekken. Zij dit b. v. een zink-koper element, dan zal in het genoemde geval, het koper worden opgelost en waterstof aan de zink oppervlakte ontwikkelen; — heeft daarentegen de stroom in de tegenovergestelde rigting nog eenige geringe waarde, dan heeft men in dit element vorming van sulphas zinci en ontwikkeling van waterstof aan de oppervlakte van het koper. Klaarblijkelijk zal men in de beide gevallen eene geheel verschillende waarde voor de electromotorische kracht moeten vinden.

Bij de gasbatterij noemde ik dit bezwaar nog grooter en wel om de volgende reden: bij de elementen door POGGENDORFF gebruikt, weet men zeker dat zij in staat zijn een stroom te leveren, en hoewel het mogelijk is dat de invloed van den hoofdstroom de kracht van het element min of meer versterkt, zoo zal dit toch niet tot geheel verkeerde gevolgtrekkingen kunnen leiden. Maar bij vele der gasbatterijen b. v. bij die, bestaande uit zuurstof tegenover verdund zwavelzuur is de groote vraag, of deze batterij in staat is eenen stroom op te wekken of niet,

de scheikundige verwantschappen schijnen elkander volkomen in evenwigt te houden en zoodra combineert men nu dit element op de door POGGENDORFF beschreven wijze met eene sterkere cel dan zal men in het gaselement werkelijk eene electromotorische kracht opwekken die vroeger niet bestond. De stroom die een gaselement doorloopt, dat zelf niet in staat zou zijn een stroom op te wekken, zal daarin ontleding veroorzaken en dus el. kracht (der polarisatie) opwekken; neemt men aan, zoo als P. doet, dat die stroom vernietigd is, dan zal er in het gaselement ook geen el^{mot.} kracht bestaan, en $K' = 0$ zijn. Daar r en r_2 nu steeds bepaalde, eindige waarden hebben, kan in dat geval aan de formule II:

$$K' = \frac{r_2}{r + r_2} K$$

nooit voldaan worden, zonder dat $K = 0$ is. Men zal dien stroom dus niet kunnen vernietigen, maar men zal wel door r zeer groot te maken, den stroom zoo uitermate kunnen verzwakken, dat men meent hem geheel vernietigd en dus K' gevonden te hebben.

Of deze stroomopwekking bij de metingen van BEETZ het geval geweest is of niet, valt moeilijk te beslissen; hij schijnt werkelijk spanningen gemeten te hebben, hetgeen ik voornamelijk opmaak uit het resultaat, dat hij voor de gasbatterij de electromotorische wet zoo volkomen bevestigd vindt. En juist hierin ligt een tweede bezwaar; want dat de electromotorische wet doorgaat is zeer natuurlijk wanneer men zijne metingen als spanningsbepalingen beschouwt; — onbegrijpelijk wanneer

men aanneemt dat hier electromotorische krachten bepaald zijn van werkelijk bestaande stroomen.

POGGENDORFF zegt van zijne methode aan het einde van een stuk, (P. A. t. 70) waarin hij metingen mededeelt die de electromotorische wet bewijzen, dat men toch niet kan aannemen, dat »beide, die *compensations-methode* und das *Electromotorische Gesetz falsch wären,*” — en hij heeft daarin ook volkomen gelijk, maar beiden, comp. methode en electromotorische wet zijn alleen toepasselijk op elektrische spanningen; — door de methode bepaalt men geen electromotorische krachten, maar men kan daardoor wel de wet bewijzen; door het meten van electromotorische krachten langs een' anderen weg zal men de electromotorische wet nooit kunnen bewijzen.

In de laatste paragraaf zijner uitstekende verhandeling over de mechanische theorie der electrolyse (P. A. Bd. 103 p. 408) brengt Dr. BOSSCHA de electromotorische wet in overeenstemming met die theorie, voor zoo ver dit betreft de proeven van LENZ en SAWELJEW, die de electromotorische wet in een vorm gesteld hebben, waardoor zij eene zeer beperkte beteekenis verkrijgt. Zij luidt daar aldus: wanneer men een metaal M in eene vloeistof F voltaïsch verbindt met een ander metaal M_1 in eene vloeistof F_1 en daarna met een derde metaal M_2 in eene vloeistof F_2 , en men vindt voor de electromotorische kracht der eerste combinatie a , voor die der tweede b , dan is het verschil $a-b$ constant, welke combinatie MF men ook gebruikt moge hebben. Bepaalt men b. v. de electromotorische kracht van een zink-koper element in $SO_4 H$ op A , en die van een zink-platina element

in dezelfde vloeistof op B, en vervangt men dan in die beide ketens het zink door ijzer dan zal A veranderen in A' en B in B', maar de proeven van LENZ en SAWELJEW bewijzen dat men steeds heeft $A-B = A'-B'$ en dit komt volkomen overeen met de mechanische theorie, want volgens deze is:

$$A = \text{Zn. SO}_4 - \text{SO}_4 \text{ H} - \varphi (\text{Cu})$$

$$B = \text{Zn. SO}_4 - \text{SO}_4 \text{ H} - \varphi (\text{Pt})$$

en dus

$$A-B = \varphi (\text{Pt}) - \varphi (\text{Cu})$$

evenzoo is:

$$A' = \text{Fe SO}_4 - \text{SO}_4 \text{ H} - \varphi (\text{Cu})$$

$$B' = \text{Fe SO}_4 - \text{SO}_4 \text{ H} - \varphi (\text{Pt})$$

waaruit

$$A'-B' = \varphi (\text{Pt}) - \varphi (\text{Cu}) = A-B.$$

Zoo als de electromotorische wet echter door POGGENDORFF en anderen gesteld wordt, komt zij hierop neêr dat de kracht van een zink-platina element b. v. gelijk moet zijn aan de som der krachten van een zink-koper en een koper-platina element, en teregt merkt Dr. BOSSCHA op (l. a. p.) dat voor dit geval de wet niet kan worden afgeleid uit de mechanische theorie der electrolyse. Nemen wij eenige voorbeelden uit de vele metingen van POGGENDORFF (P. A. 70): daar vindt hij o. a.

$$\text{Electrom. kracht zink-koper} = 15,52$$

$$\text{zink-tin} = 7,7$$

$$\text{tin-koper} = 7,79.$$

Dit nu overbrengende in formules, welke de mechanische theorie ons hiervoor geeft, verkrijgt men:

$$(I) \text{ Zn. SO}_4 - \text{HO} - \varphi (\text{Cu}) = 15,52$$

$$(II) \text{ Zn. SO}_4 - \text{HO} - \varphi (\text{St}) = 7,7$$

$$(III) \text{ St. SO}_4 - \text{HO} - \varphi (\text{Cu}) = 7,79.$$

Telt men (II) bij (III) en trekt van die som (I) af dan volgt er, als noodzakelijk vereischte:

$$\text{St. SO}_4 - \text{HO} - \varphi (\text{St}) = 0;$$

evenzoo kan men ook vinden:

$$\text{Cu. SO}_4 - \text{HO} - \varphi (\text{Cu}) = 0$$

$$\text{Zn. SO}_4 - \text{HO} - \varphi (\text{Zn}) = 0 \text{ enz.}$$

Deze formules nu stellen de som voor van de scheikundige reactiën die in een toestel plaats moeten hebben, waar twee platen van hetzelfde metaal, zink, tin of koper in zwavelzuur gedompeld zijn, *als men een stroom door dien toestel voert*. Gaat de electromotorische wet door, dan moet de som van die reactiën en der locale werking, die wij door $\varphi (\text{Zn})$, $\varphi (\text{Cu})$ en $\varphi (\text{St})$ aanduiden, nul zijn en dus de kracht van den stroom noch vermeerderen noch verminderen. Ondertusschen weet men dat zulk een toestel wel invloed uitoefent; — uit eene proef van BUFF (P. A. 73 p. 312) bleek dat een toestel, die twee platen zink in zwavelzuur bevatte, de electromotorische kracht van den stroom, die er doorging, verminderde; de grootte dier verzwakking was omtrent $\frac{1}{7}$ van de kracht van een BUNSENSCH element ¹⁾, zoodat men ziet dat som der reactiën hier volstrekt niet $= 0$ is. Evenzoo leidt Dr.

¹⁾ Zie de noot pag. 86.

BOSSCHA (P. A. 103 p. 308) uit de proeven van LENZ EN SAWELJEW de volgende electrothermische aequivalenten af:

$$\begin{aligned}(\text{H.O}) + \varphi (\text{Pt}) &= 0,04703 \text{ (I)} \\(\text{H.O}) + \varphi (\text{Fe}) &= 0,04806 \text{ (II)} \\(\text{H.O}) + \varphi (\text{Cu}) &= 0,05164 \text{ (III)} \\(\text{H.O}) + \varphi (\text{St}) &= 0,05717 \text{ (IV)} \\(\text{H.O}) + \varphi (\text{Hg}) &= 0,06547 \text{ (V)} \\(\text{H.O}) + \varphi (\text{Zn}) &= 0,06556 \text{ (VI)}\end{aligned}$$

Trekt men de waarde in verg. (VI), af van 0,05625, welk getal het electrothermisch aequivalent voorstelt der vorming van sulphas zinci, dan houdt men over

$$\text{SO}_4 \text{ Zn} - \text{HO} - \varphi (\text{Zn}) = -0,01 = \frac{5}{12} \text{ DANIELL}$$

evenzoo

$$\text{SO}_4 \text{ Cu} - \text{HO} - \varphi (\text{Cu}) = -0,02 = \frac{5}{6} \quad "$$

Voor de overigen kon ik geene bepalingen van $\text{SO}_4 \text{ Fe}$, $\text{SO}_4 \text{ St}$. enz. vinden.

Men ziet dus hieruit dat de electromotorische wet op de kracht in den gesloten keten niet toepasselijk en de compensatie-methode voor hare meting niet bruikbaar is. Wij zijn dus om deze reden genoodzaakt de reeks metingen van BEETZ alle waarde te ontzeggen met betrekking tot het doel dat wij beoogen; en dan blijven, als vaststaande feiten, omtrent de gasbatterij, alleen die over, welke de proeven van GROVE, SCHÖNBEIN EN VIARD ons geleverd hebben.

Wij zullen dus, vóór wij overgaan tot het behandelen van de theorie der batterij, eerst in 't kort die feiten nagaan.

§ 3.

Proeven van GROVE, SCHÖNBEIN, VIARD en MATTEUCCI.

Het is zeker dat de positieve resultaten ons door GROVE medegedeeld van zeer veel gewigt zijn en wel vooral dáárom omdat hunne juistheid mij boven allen twijfel verheven schijnt.

Wanneer men ziet dat hij gedurende eenigen tijd zijne batterijen gesloten hield, tegelijkertijd de magnetische werkingen naging en de scheikundige ontleding, door dien stroom veroorzaakt, aan eene regtstreeksche meting onderwierp, dan kan er geen twijfel bestaan dat, waar hij zegt eene bepaalde werking te hebben waargenomen, deze niet aan toevallige omstandigheden te wijten kan geweest zijn maar werkelijk bestond. Wij weten dus zeker dat H tegenover O, H tegenover Cl, O tegenover CO en Cl tegenover CO een' stroom geven. — Even zeker weten wij dat H alleen een' sterken stroom geeft als de electrolyt salpeterzuur is, — en dat O *alleen*, een zwakken stroom geeft als zij boven ijzervitriool geplaatst is. Maar in al die gevallen waar GROVE's resultaten van negatieven aard zijn, daar zijn zij niet beslissend genoeg, daar zijn zij *niet* boven allen twijfel verheven. Misschien pleit dit nog meer vóór de juistheid der proeven dan er tegen, want waarschijnlijk zullen vele dier twijfelachtige werkingen steeds worden waargenomen, bij proeven zoo als die van GROVE; maar toch is het ook ontegenzeggelijk, dat, voor uiterst zwakke stroomen, zijne herkenningsteekenen lang niet zoo juist waren als die van VIARD.

GROVE komt tot het besluit, dat hij tot het laatst toe tegen SCHÖNBEIN verdedigd, en dat door dezen ook volstrekt niet voldoende wederlegd is, dat de werking welke de H ongetwijfeld in de eerste oogenblikken vertoont, ophoudt zoodra de zuurstof, die in het water is opgelost verbruikt is, waaruit men zou opmaken dat een gas alléén geen stroom opwekt; maar daar tegenover staat het feit door SCHÖNBEIN aangehaald, dat chloor in geconcentreerd zoutzuur een stroom opwekt, zonder dat er eenig ander gas bij is, dat het chloor daarin behulpzaam kan zijn. Daar tegenover staan ook MATTEUCCI's proeven, die, wanneer hij werkelijk blijvende stroomen gezien heeft, bewijzen zouden dat zoowel zuurstof alleen, als H, N, C O en een mengsel van H en O in staat is alleen een stroom op te wekken. Zoowel de proeven van GROVE als die van SCHÖNBEIN bewijzen omtrent gewone zuurstof en omtrent stikstof zoozeer het tegenovergestelde, dat ik toch geneigd ben, de stroomen door MATTEUCCI waargenomen aan andere vreemde oorzaken (diffusie, oplossing of condensatie) toe te schrijven. Te meer ben ik daartoe geneigd na de lezing van VIARD's proeven; — daaruit immers kan men zoo regt duidelijk zien hoe veel moeite het kost om de metaaloppervlakten zoo identiek te krijgen dat zij niet reeds uit zich zelve een stroom geven, en hoe groot het aandeel is, dat deze stroom nog heeft in de grootere afwijking, die men verkrijgt als men er gassen op brengt.

Bij alle waarnemingen, die ons bekend zijn omtrent den stroom door één gas opgewekt in een electrolyt, waarvan datzelfde gas een der ionen uitmaakte, moeten wij wel in het oog

houden dat nergens opgemerkt is dat aan de andere platina electrode gasbellen verschenen, of dat het gas, dat den stroom zou opwekken verminderde. Natuurlijk is dit van het hoogste belang voor de verklaring dezer verschijnselen. Zondert men MATTEUCCI's proeven uit, dan bestaat er maar ééne proef, waarbij men bij gebruik van platinaplatten, door één gas een' blijvenden stroom kreeg, een stroom die ontledingen veroorzaakte terwijl het gas werd verbruikt, namelijk de proef van BECQUEREL met waterstof in chloorgoud-oplossing. — Even zeker zal men de waarheid van SCHÖNBEIN's opmerking moeten toegeven, dat Ozon aan het eene uiteinde van eene rij watermoleculen, en chloor in geconcentreerd zoutzuur een' stroom opwekken; maar wat daarbij met het ozon en met het chloor gebeurt en of deze stroom werkelijk aan scheikundige verbinding te wijten is, heeft nog geen enkele proef ons geleerd.

Met andere metalen als platina tot electroden is het door VIARD's proeven volkomen bewezen dat zuurstof in staat is een' stroom op te wekken.

Nog twee punten, welke door GROVE met een enkel woord en door anderen veel besproken zijn, kunnen van veel gewigt worden: 1^o. is de werking verschillend wanneer men geplatineerd of blank platina gebruikt, en 2^o. veroorzaakt het verschil of de gassen door electrolyse verkregen of langs scheikundigen weg bereid zijn.

GROVE beantwoordt de eerste vraag niet regtstreeks, maar hij zegt geplatineerd platina te gebruiken, omdat hij onderstelt dat de punten waar de werking plaats heeft daardoor vermeerderd wor-

den. Volgens BEETZ is het volkomen onverschillig; die proef kan nu wel niets beslissen, maar aan den anderen kant bewijst GROVE's gezegde ook niets, omdat hij geene vergelijkende meting volbragt heeft. — Of hij zijn doel bereikt heeft is bezwaarlijk te zeggen, want aangezien het nog niet beslist is, *waar* eigenlijk de werking plaats heeft, zoo valt het moeijelijk uit te maken of geplatineerd platina hier voordeel aanbrengt of niet.

De tweede vraag is deze, of gassen sterker werken wanneer zij electrolytisch afgescheiden, dan wanneer zij langs scheikundigen weg bereid zijn; — GROVE vond de werking in die beide gevallen even sterk, OSANN vond de kracht der batterij in het eerste geval veel grooter. Deze beide proeven zijn met elkaâr in strijd, doch ik geloof dat men, bij eene onpartijdige beschouwing der feiten, OSANN's partij zal kiezen, en wel om twee redenen. Ten eerste, omdat OSANN getallen opgeeft (zie pag. 75) waaruit blijkt dat de werking veel sterker was, terwijl GROVE geene regtstreeksche meting schijnt te hebben verrigt, maar alleen zegt dat hij in beide gevallen dezelfde verschijnselen waarnam (pag. 61). Ten tweede omdat volgens SCHÖNBEIN, (zie pag. 72) zuurstof in gewonen toestand geen' stroom kan op wekken, terwijl ozon dit wel kan, en er zeker in het gas door OSANN gebruikt nog ozon aanwezig was. Geheel uitgemaakt is echter ook dit punt nog niet, terwijl wij van den invloed, door den aard der oppervlakte van het platina op de kracht onzer batterij uitgeoefend, nog volstrekt niets weten.

DERDE HOOFDSTUK.

HET BEGINSSEL VAN KRACHTSBEHOUD IN DE GASBATTERIJ.

§ 1.

Batterij met twee gassen.

Wanneer men, bij de beschouwing der gasbatterij met twee gassen, b. v. H en O, alleen let op het resultaat der werking, zonder de oorzaak daarvan in aanmerking te nemen, dan ziet men, dat er vóór de sluiting van den keten twee gassen aanwezig zijn, die eene sterke scheikundige verwantschap tot elkaâr hebben; — als de stroom gewerkt heeft, zijn die beide gassen verdwenen, en er is water gevormd.

Beschouwen wij dit verschijnsel nu uit hetzelfde oogpunt, als waaruit wij in het eerste hoofdstuk de werking van andere ketens beschouwden, dan blijkt dat in dit element verloren gegaan is het scheikundig arbeidsvermogen, waarover men te beschikken had, zoolang er vrije zuurstof en waterstof aanwezig waren, die in staat waren zich met elkander te verbinden; en dit arbeidsvermogen moet dus in den geheelen keten, onder welken vorm het ook zij, worden teruggevonden. Of het nu geheel dienen zal om den stroom op te wekken, m. a. w. of de elec-

tromotorische kracht van dien keten volkomen gelijk zal zijn aan het el. dyn. aequivalent der reactie, is eene vraag, waarop wij, met het oog op de resultaten van het eerste hoofdstuk, met vrij groote waarschijnlijkheid bevestigend antwoorden kunnen. In het algemeen vonden wij dat dit wel het geval is in ketens, waar de wet van JOULE doorgaat; — gaat die wet niet door dan is het electrom. vermogen kleiner en het verschil wordt teruggevonden in eene locale warmte-ontwikkeling. Nu bestaan er wel geene proeven omtrent de warmte-ontwikkeling in de gasbatterij, waaruit wij zouden kunnen besluiten of de wet van JOULE daarop toepasselijk is of niet; maar, wanneer wij nagaan voor welke ketens wij de wet bewaardeheid vonden, en voor welke niet, dan is er geene reden om à priori aan te nemen dat deze wet hier niet zou doorgaan. Immers vonden wij alleen afwijking in die ketens waar gasontwikkeling plaats had, — in deze elementen is dit niet het geval en dus is het hoogst waarschijnlijk dat de wet van JOULE hier doorgaat ¹⁾.

Nemen wij dit aan, dan wordt al het arbeidsvermogen dat door het verdwijnen der gassen verloren gaat, gebruikt om den stroom te vormen; en de el. mot. kracht van dezen moet dan gelijk zijn aan het electro-dynamisch aequivalent dier reactie. De verbinding van 1 wigtje waterstof met zuurstof levert 34462 caloriën, het electro dyn. aeq. is dus 14900×10^7 arbeidseenh. Voor de kracht van een

¹⁾ Zeker is het toch niet, want al is er geene gasontwikkeling, toch kunnen er andere werkingen bestaan, waardoor warmte ontwikkeld of geabsorbeerd wordt.

element van DANIELL vonden wij $D = 10340 \times 10^7$, waaruit volgt dat, als E de el. kracht van een gas-element met H en O, en D de el. kracht van een DANIELLSCH element voorstelt, $E = 1,44 D$ is.

Stellen wij ons nu een element voor, waarin niet H en O, maar chloorgas en waterstof in de beide buizen gebragt zijn. Onverschillig of de electrolyt, waardoor de beide gassen gescheiden zijn, water is of zoutzuur, het resultaat zal toch hetzelfde zijn: de beide gassen zullen verdwijnen en er zal een scheidkundig arbeidsvermogen verloren gaan gelijkstaande met de verbindingswarmte van chloor en waterstof. In dezen keten bestaat er evenmin reden om aan te nemen dat de wet van JOULE niet zou doorgaan, als in de vorige, en dus zal E gelijk zijn aan het electro-dyn. aeq. dezer reactie. Volgens FAVRE en SILBERMANN bedraagt de verbindingswarmte van 1 wigtje waterstof met chloor 23783 caloriën, waaruit voor E volgt 10280×10^7 , omtrent $= D$.

Evenzoo vindt men voor de electromotorische kracht van een element, waarvan eene der buizen met zuurstof, de andere met kooloxyde gevuld is, als electro dyn. aeq. de waarde 14560×10^7 en dus de el. kracht

$$E = \frac{1456}{1034} = 1,40 D.$$

Wij hebben hierbij volstrekt niets aangenomen omtrent de wijze, waarop in deze elementen water, zoutzuur of koolzuur gevormd wordt; wij hebben alleen gesteld dat die verbindingen werkelijk plaats hebben, en dat men na de werking voor elk

aequivalent gas, dat verdwenen is, een aequivalent water, zoutzuur of koolzuur in de plaats vindt. Dit feit is een van de weinige, die wij met zekerheid omtrent de gasbatterij weten, en wij behoeven, om ons die verbindingen te verklaren, volstrekt zulke hypothetische gronden niet, als door verschillende natuurkundigen gezocht zijn.

WIEDEMANN o. a. ¹⁾ neemt aan dat de werking begint door dat het water in de gaszuil ontleed wordt, »er komt dan,» zegt hij, »uit dat water zuurstof aan het platina in de H-buis, waterstof aan het metaal in de O-buis. De aldus vrij geworden gassen verbinden zich in statu nascenti door de katalytische werking van het platina met de gassen, die op het platina geabsorbeerd waren, tot water. Daarna absorberen deze platen nieuwe hoeveelheden gas, die dan later weder opgenomen worden door de gassen die uit het water afgescheiden worden.»

Volgens hem begint de werking dus met ontleding van water; — hoe en waardoor die ontleding tot stand zou komen, zegt hij niet; alleen dit is zeker, dat het, volgens zijne meening niet door het gas veroorzaakt wordt, dat in de beide buizen voorhanden is. Die deelen immers van dat gas, die het eerst in werking zullen komen, zijn geabsorbeerd op het platina, en wachten daar geduldig tot de gassen, die door eenige geheimzinnige werking uit het water zullen worden afgescheiden, bij hen komen om zich met hen tot water te verbinden.

Van waar nu in dit stelsel deze waterontleding?

¹⁾ Die Lehre vom Galvanismus, Bd. I, pag. 89.

Waarom deze geheimzinnige werking van het platina, hier te pas te brengen als het niet noodig is? En dat het niet noodig is, hoop ik weldra te bewijzen.

FARADAY ¹⁾ heeft het eerst gezien dat mengsels van gassen, vooral O en H door de werking van zuiver platina zich met elkander verbinden, maar hij heeft de oorzaak dier werking niet gevonden; het was en blijft tot nog toe een onverklaard feit. En wanneer wij nu eene andere werking zien waar toevallig ook platina en waterstof bij te pas komen, maar die wij *uit andere bekende verschijnsels verklaren kunnen*, dan meen ik dat wij niet moeten beginnen met deze laatste werking, die der gasbatterij, duister en onbegrijpelijk te maken door haar dadelijk in verband te brengen met de onverklaarde katalytische werkingen; integendeel moeten wij trachten den omgekeerden weg te volgen en uit het meest begrijpelijke feit op te klimmen tot de verklaring van die werking, die nog het geheimzinnigst is.

De werking der gasbatterij met twee gassen is even begrijpelijk of even onbegrijpelijk als die der meeste andere elementen. Wij weten dat koper en zuurstof, zich bij de gewone temperatuur niet met elkaar verbinden; wij weten dat waterstof in eene oplossing van Sulphas cupri gebragt, die vloeistof niet ontleedt, en toch zien wij dat in een element, waar koper in water geplaatst is, tegenover eenig ander metaal b. v. platina in salpeterzuur, zoodra hij den keten sluiten, het koper geoxydeerd wordt,

¹⁾ FARADAY, Experimental Researches on Electricity, 6^e s. N^o. 564.

toch zien wij dat de waterstof, in een element van DANIELL, uit het $\text{SO}_4 \text{H}$ afgescheiden, in staat is het Sulphas cupri te ontledeu. Het is hetzelfde verschijnsel dat wij in alle elementen waarnemen: vóór de sluiting van den keten verbindt het geamalgameerde zink zich niet met de zuurstof van het geaciduleerd water, maar zoodra als men den keten sluit, neemt ook die verbinding een aanvang. De theorie van GROTHUSS is daár om deze verschijnselen en ook die der gasbatterij te verklaren; het waterstofgas dat in de eene buis is, heeft verwantschap voor de zuurstof van het aangrenzend wateratoom, maar deze zuurstof wordt vastgehouden door de H in dat water-atoom, en zij zal deze door de enkele werking van het vrije waterstofgas niet verlaten; maar dat atoom zal nu even goed in polairen toestand kunnen geraken en de zuurstof naar de zijde rigten, waar het vrije waterstofgas zich bevindt, als het volgens de algemeen aangenomen denkbeelden, in elk ander element, de zuurstofzijde naar het zink rigt. Onder de werking van het waterstofgas *alleen*, zoude het eerste waterdeeltje, en dus ook alle volgendeu, zich in eene bepaalde rigting plaatsen, maar die invloed zou niet voldoende zijn om de ontleding van het water te veroorzaken. Nu is de zelfde redenering ook volmaakt toepasselijk op de werking van het zuurstofgas aan de andere zijde; ook dat zal de deeltjes van het water in polairen toestand brengen, ook dat zal die atomen allen naar eene zelfde zijde rigten, en wel naar denzelfden kant als zij door de waterstof in de andere buis reeds gerigt waren, maar het zuurstofgas *alleen* zal evenmin in

staat zijn dat water te ontleden, als de H in de andere buis; er zal evenwigt zijn tusschen de aantrekking van het vrije zuurstofgas op de waterstof in het water, en de aantrekking, welke deze waterstof ondervindt van het atoom O waarmede zij verbonden is. Maar zoodra neemt men nu niet in aanmerking dat, wanneer in de eene buis waterstof en in de andere zuurstof geplaatst is, er twee krachten zijn die de H en O van het water trachten te scheiden, of men ziet dadelijk in dat er nu wel ontleding kan plaats hebben. Elke dier krachten is even groot als de kracht, waardoor de bestanddeelen der watermoleculen bij elkander gehouden worden, en die beide krachten zullen dus te zamen zeer goed in staat zijn de ontleding te bewerken, waartoe elke op zich zelve te zwak was. Voor elk aequivalent water, dat ontleed wordt, zal in elke buis een aequivalent water gevormd worden, en men heeft dus verbinding van 2 aeq. zuurstof met 2 aeq. waterstof, tegen de ontleding van 1 aequivalent water; natuurlijk zal dit voor het electromotorisch vermogen van dezen keten hetzelfde resultaat geven, alsof er geene andere reactie plaats had als vorming van water; en men zal dus werkelijk hebben:

$$E = 14900 \times 10^7 = 1,44 \text{ D.}$$

Vervangt men de zuurstof in dit element door chloor, zoodat men een element heeft waarin chloor en waterstof aan de beide uiteinden eener rij watermoleculen geplaatst zijn, dan zal het waterstofgas zooals boven beschreven is, de zuurstof van het

water aantrekken, het chloorgas zal de waterstof van het water naar zich toe rigten en bij sluiting van den keten zullen de reactiën, die in dit element plaats hebben, bestaan in verbinding van chloor met waterstof, ontleding van water, en vorming van water. De electrom. kracht zal dus gelijk zijn aan het electro-dynamisch aequivalent van de verbinding van chloor met waterstof. Gebruikt men zoutzuur als electrolyt in plaats van water, dan zal de waterontleding zoowel als de verbinding van H met O, vervangen worden door ontleding van zoutzuur en verbinding van H met Cl., en dus blijft de el. mot. kracht dezelfde.

In het element, waar kooloxyde in de eene buis en chloor in de andere gebragt wordt, zal het kooloxyde de zuurstof van het water tot zich trekken, terwijl het chloor zich met de waterstof verbindt, men zal dus voor E hebben het electrodyn. aeq. der volgende reactiën:

$$\begin{aligned} & \text{CO. O} - \text{H. O} + \text{Cl. H.} \\ & = 10280 \times 10^7 - 14900 \times 10^7 + 14560 \times 10^7 \\ & = 9940 \times 10^7 \end{aligned}$$

waaruit volgt:

$$E = 0,96 D. \text{ } ^1)$$

Deze redenering blijft bij de drie eerste voorbeelden ook nog van kracht als men GROVE's eerste

¹⁾ Op dezelfde wijze kan E berekend worden voor de weinige andere combinatiën die, volgens GROVE een' zwakken stroom geven. Wij hebben alleen de voornaamsten genomen.

verklaring van de werking zijner batterij wil aannemen, dat n. l. de gassen zouden worden opgelost in de vloeistof, daar elkander ontmoeten en zich dan verbinden tot water ¹⁾. Maar in het laatste geval dat wij beschouwd hebben, in een element bestaande uit CO en Cl in water, zou onze berekening geheel falen; inderdaad zou dan de sterke werking van dit element volkomen onverklaarbaar zijn, ten minste ik zie niet goed in welke verbinding deze beide lichamen, bij hunne ontmoeting in de vloeistof zouden moeten vormen.

SCHÖNBEIN (P. A. 58) voert tegen GROVE's meening twee argumenten aan, waarvan het een zeer veel kracht heeft, het ander minder; het eerste ligt voor de hand en bestaat daarin dat de werking der gasbatterij dan niet dadelijk zou moeten beginnen, maar eerst nadat een zeker deel der gassen tijd had gehad om in de vloeistof te worden opgelost. Ten tweede haalt S. eene proef aan, daarin bestaande dat hij gedurende de werking zuurstof in het water voerde, hetgeen den stroom in het minst niet versterkte; maar er is, zelfs van GROVE's standpunt gezien geene enkele reden waarom de stroom daardoor versterkt zou worden.

GROVE heeft deze opvatting, als hij ze ooit gehad heeft, echter weldra laten varen, en neemt ook, hoewel aarzelend en schoorvoetend, aan dat het water ontleed wordt. Uit eene korte verhandeling

¹⁾ Deze verklaring is hem eigenlijk meer toegedicht door ROGENDORFF en SCHÖNBEIN, dan dat hij haar bepaald geformuleerd heeft, doch zeker is het dat hij er aanleiding toe gegeven heeft.

in het Phil. Mag. van 1843 zou men opmaken dat hij tot de boven ontwikkelde theorie overhelde, maar tegelijkertijd meent hij dat zij strijdig is met de theorie van GROTHUSS en dat een van beiden vallen moet ¹⁾. Ik meen dat deze twee theoriën, verre van elkander uit te sluiten, elkaâr juist steunen. GROVE zegt: » hetzij wij in een enkel element aannemen dat de werking aan de waterstofzijde der electrolyt begint, of aan de zuurstofzijde, hetzij wij meenen dat die aan beide uiteinden te gelijk plaats heeft, steeds is toch de kracht die het water ontleedt, dezelfde als die waardoor de bestanddeelen van dat water verbonden zijn. Zelfs,» zegt hij, » zijn er gevallen, waarin het water ontleed wordt door eene zwakkere kracht dan die, waardoor H en O verbonden zijn, b. v. NO_2 aan de eene zijde, en O aan de andere. Wij hebben meer voorbeelden dat eene zwakkere scheikundige verwantschap eene sterkere overwint ²⁾, b. v. de ontleding van waterdamp door ijzer, maar wij kennen tot nog toe geen voorbeeld dat water ontleed wordt door de verwant-

¹⁾ If not reconciled with facts, however ingenious and usefull the theory of Grothuss be, it is still a theory; while the gasbattery is a fact; in this case of collision it is needless to say which must go to the wall. (GROVE, Phil. Mag. 1845).

²⁾ Hiervan hebben wij geene voorbeelden; het is onmogelijk dat ooit eene *zwakkere* scheikundige verwantschap eene *sterkere* zou *overwinnen*. Die woorden sluiten elkander uit; op het oogenblik dat de waterdamp door ijzer ontleed wordt, *moet* de verwantschap van het ijzer voor de zuurstof grooter zijn dan die van de waterstof voor de zuurstof. Hoe die verwantschappen zoo veranderd zijn weten wij niet, maar dat zij het zijn is zeker, anders zou het ijzer niet in staat zijn het water te ontleden.

schap van waterstof voor zuurstof, of ijzeroxyde door die van zuurstof voor ijzer”.

Men zou hierop kunnen antwoorden dat dit juist het meest belangrijke der gasbatterij is, dat zij ons van deze soort van ontleding het eerste voorbeeld geeft; — maar wij zouden onze theorie moeten zien vallen, wanneer wij wilden aannemen dat werkelijk het water hier ontleed wordt *alleen* door de verwantschap van waterstof voor een zijner deelen, of *alleen* door de verwantschap van zuurstof voor het andere. Neen, het beginsel van krachtsbehoud leidt ons hier met zekerheid en wijst ons de mogelijkheid dat water ontleed wordt door de dubbele werking van O aan den éénen kant en waterstof aan den anderen, voor elk zijner bestanddeelen; de verbindingswarmte die vrij worden zal, is die van de vorming van 2 aequivalenten water, terwijl in dienzelfden tijd er slechts warmte geabsorbeerd wordt door de ontleding van 1 aequivalent.

Beschouwt men de werking der gasbatterij uit dit oogpunt, dan is de langdurige twist tusschen GROVE en SCHÖNBEIN omtrent de rol der zuurstof geheel uitgemaakt. GROVE meent dat de werking aan beide zijden tegelijk begint; wij kunnen ons voor ons gemak wel voorstellen, dat de werking in een bepaald punt aanvangt, maar wij moeten niet vergeten dat de werkingen aan Anode en Katode met elkander in de allernaauwste betrekking staan, zoo zelfs dat de eene niet kan bestaan zonder de andere. Zoo is de gang van GROVE's redenering, welke hij besluit met de zeer juiste opmerking, *» we must bear in mind that we proceed by steps which nature,*

as hitherto tested by experiment, has not recognised."

SCHÖNBEIN is omtrent dit punt van eene geheel andere meening: volgens hem werkt alleen de waterstof electromotorisch, de zuurstof slechts depolariserend. Wat hij hiermede bedoelt is mij niet regt helder, en ik geloof dat het dit voor niemand zijn zal, die zijne stukken (P. A. 38) aandachtig nagaat.

In een gas-element met waterstof en zuurstof zou deze laatste dáárom voordeel aanbrengeu, omdat zij zich met de waterstof verbindt, die uit het water vrij wordt, en deze dus belet de negatieve plaat te polariseren, terwijl hij in hetzelfde stuk zegt, dat eene zuil waar chloor en waterstof aan de beide uiteinden van water of zoutzuur geplaatst zijn, sterker zal zijn dan de zuil van GROVE omdat hier aan *beide* kanten de gassen electromotorisch werken en daarenboven het chloor ook gelijktijd nog depolariserend werkt.

Men kan in zekeren zin zeggen dat in de H — O zuil de zuurstof zoowel als de waterstof en in de Cl — H zuil, zoowel de waterstof als het chloor tegeljkertijd electromotorisch en depolariserend werken. Electromotorisch omdat zij door hunne verbinding met de elementen van het water arbeidsvermogen leveren voor den stroom en depolariserend omdat zij die gassen opnemende, beletten dat dezen de schadelijke werking uitoefenen, die eene locale warmte ontwikkeling ten gevolge heeft, ten koste van de electromotorische kracht.

Wil SCHÖNBEIN hiermede zeggen dat H en O zich daardoor van elkander onderscheiden dat waterstof

in staat zou zijn *alleen* een' stroom op te wekken, terwijl zuurstof dit niet kan, dan meen ik daarop het best te antwoorden door te verwijzen naar hoofdstuk II, waar men zien zal dat de proeven, waaruit men zou kunnen afleiden dat zuurstof alleen een' stroom opwekt, ten minste even talrijk zijn als die, welke als bewijzen zouden kunnen dienen voor de stelling dat waterstof alleen hiertoe in staat is.

Wij hebben bij onze beschouwing van de theorie der gasbatterij nog twee vragen onbeantwoord gelaten, die ook niet tot de minst moeilijke behooren.

1^o. Oefenen de platinaplaten volstrekt geen invloed uit? en 2^o. zullen gassen, die electrolytisch zijn afgescheiden, dezelfde of sterkere werking geven dan die, welke langs scheikundigen weg bereid zijn?

De eerste vraag is hier niet geheel te beslissen. Dit alleen meen ik echter met zekerheid te kunnen zeggen, dat wij voor de verklaring van de oorzaak der werking eener gaszuil met twee gassen geen' geheimzinnigen invloed van het platina, zooals men dien meestal aanneemt, noodig hebben. Het is waar dat GROVE geplatineerde platinaplaten gebruikt om sterkere werking te krijgen, maar hij deelt geene vergelijkende metingen mede, en zelfs al was de stroom in dit geval sterker, dan nog meen ik dat het voor de hand ligt, dit eenvoudig toe te schrijven aan vermindering van weêrstand, — veeleer dan aan vermeerdering der electromotorische kracht. Men vermindert immers dien weêrstand door het gebruik van geplatineerd platina, omdat men aan het gas veel meer gelegenheid geeft met de vloeistof en het metaal in aanraking te komen; op soort-

gelijke wijze als men den weerstand in eenig ander galvanisch element vermindert door de metaaloppervlakken te vergrooten, — men biedt de electriciteit als het ware een' breederen weg. Ik schrijf de sterkere werking van geplatineerde platen niet aan eenige onbekende katalytische werking van het platina toe, maar alleen aan vermindering van weêrstand, en de oorzaak hiervan meen ik alleen te moeten zoeken in de grootere condenserende kracht van het geplatineerde metaal. — Immers zal eene laag gas de electriciteit slecht geleiden, en daar, waar gas dus met vloeistof in aanraking is, zal men wel el. kracht hebben, wel neiging tot stroom, maar geene gelegenheid voor geleiding; dáár waar vloeistof alleen met platina in contact is, zal men geene oorzaak hebben voor het ontstaan van den stroom. De punten waar de stroom opgewekt en tegelijk geleid kan worden zijn die, waar gas, vloeistof en metaal elkander aanraken, d. i. die waar gas op het metaal gecondenseerd is, dat door de vloeistof bevochtigd wordt, en deze punten zullen bij geplatineerde platen veel talrijker zijn dan bij blanken, van daar dat de weêrstand bij blanke platen grooter zal zijn. Bij platen van goud of zilver zal die weêrstand nog grooter zijn, omdat zij in nog mindere mate de eigenschap hebben gassen op hunne oppervlakte te condenseren.

Op de tweede vraag zou men bij eene eerste beschouwing geneigd zijn bevestigend te antwoorden: immers is het bekend dat de gassen, als zij door den galvanischen stroom zijn ontwikkeld, sterkere eigenschappen hebben; immers is

er veel meer arbeid noodig om hen op deze wijze te verkrijgen, dan *aequivalent* is aan de verbindingswarmte van gewone zuurstof en waterstof; natuurlijk zou men dus zeggen, dat, men bij de verbinding der electrolytisch afgescheiden gassen meer warmte en dus eene sterkere electromotorische kracht moest krijgen, dan bij die van gewonen.

Men vergete echter niet dat wij in hoofdstuk I uit de proeven van *JOULE* hebben afgeleid dat de grootere arbeid, voor de galvanische scheiding dier gassen verbruikt, gecompenseerd wordt door eene grootere locale warmte ontwikkeling in het element, en dat deze juist gelijk is aan het verschil tusschen de warmte, noodig voor de ontleding van het water, en die, welke vrij wordt bij de verbinding van gewone zuurstof en waterstof. Onze gassen verliezen dus hunne sterkere scheikundige eigenschappen spoedig weder; wanneer de gasbatterij in werking gebragt wordt, zijn zij reeds grootendeels veranderd in gewone zuurstof en waterstof en zij kunnen daarin dus alleen in de eerste oogenblikken sterkere werking geven.

En hier heeft de theorie ons in lijnregten strijd gebragt met de proeven van *OSANN*, *SCHÖNBEIN* en *POGGENDORFF*. — *OSANN* nam bij gebruik van electrolytisch afgescheiden gassen sterkere werking waar dan bij gewonen (zie hoofdstuk II); *SCHÖNBEIN* meent dat ozon alleen in staat is water te ontleden, gewone zuurstof niet; terwijl *POGGENDORFF* met betrekking tot beide quaestiën geheel van onze resultaten afwijkt. Hij vindt dat de polarisatie-stroom door electrolytisch afgescheiden gassen veroorzaakt, sterker is

naarmate hij den stroom sneller sluit na het ophouden van den hoofdstroom, die de gassen gescheiden heeft. (P. A. 61 en 70).

Deze laatste opmerking geeft ons echter het middel aan de hand om dit bezwaar op te lossen, en de theorie met de ervaring in overeenstemming te brengen: JOULE heeft hoogst waarschijnlijk de verwarming in zijn element en ontleedtoestel waargenomen toen de stroom reeds eenigen tijd gesloten was. Nemen wij nu aan, hetgeen wel zeker is, dat de zuurstof en waterstof *niet dadelijk geheel* hare sterkere eigenschappen, haar Ozon-natuur verliezen, maar dat daarvoor zekere tijd noodig is, dan is het mogelijk dat JOULE gedurende eenigen tijd juist de ontbrekende warmte in het ontleedtoestel terug vindt en dat tevens de gassen eenige oogenblikken na hunne afscheiding nog sterkere eigenschappen gehouden hebben. Stellen wij b. v. dat in 1 seconde eene hoeveelheid gas vrij wordt, die voor hare afscheiding b caloriën meer heeft noodig gehad dan gewone gassen bij hunne verbinding ontwikkelen, en laat nu die gassen in de eerste seconde slechts zooveel van hunne sterkere eigenschappen verliezen, dat daardoor eene hoeveelheid warmte $= \frac{9}{10} b$ cal. vrij wordt, en het overige eerst in de tweede seconde; nu zal er in de tweede seconde ook weër zooveel gas vrij worden en in gewonen toestand overgaan dat daardoor $\frac{9}{10} b$ caloriën ontwikkeld worden, en dit gevoegd bij de $\frac{1}{10} b$ cal. van de vorige hoeveelheid gas, zal in de tweede seconde in het ontleedtoestel juist eene hoeveelheid van b caloriën doen vrij worden. Zoo zal het voort-

gaan tot de proef geëindigd is; alleen in de 1^e seconde zou men minder warmte gevonden hebben, gedurende de volgenden juist zooveel als de theorie voorspelt. Mogt de geheele reductie der gassen tot den gewonen toestand langer duren dan 1 seconde, b. v. 1 minuut, dan leze men in bovenstaande redering voor seconde, slechts minuut en alles blijft volkomen hetzelfde.

Daarmede is verklaard hoe OSANN de electrolytisch afgescheiden gassen sterker vond dan de gewonen, en tegelijkertijd hoe GROVE, die misschien eenigen tijd wachtte voor hij zijne gasbatterij in werking stelde, dit niet vond; — het feit, door POGGENDORFF waargenomen, is hierdoor mede verklaard.

Niet alzo de sterkere werking met geplatineerd platina, waarvan POGGENDORFF in dat zelfde stuk spreekt. In zijne verhandeling (P. A. 61) deelt hij vele, zeer belangrijke proeven mede omtrent de verschijnselen van polarisatie en polarisatie-stroomen, maar hij onderscheidt, naar ik meen, niet genoegzaam welke verschijnselen tot gebied der polarisatie, welken tot dat der secondaire batterij behooren. Hij stelt overal bij dat onderzoek, de gasbatterij volkomen gelijk, met eene secondaire batterij, d. i. met een' ontleedtoestel, die een' stroom geleid heeft, en in staat is, als hij daarna tot keten gesloten wordt, zelf een' stroom op te wekken. In zekeren zin heeft hij hierin gelijk: ook dáár moet de stroom toegeschreven worden aan de gassen, die zich op de electroden en in de vloeistof van den ontleedtoestel bevinden, maar men vergete niet — en dit schijnt P. wel te vergeten — dat hiermede de overeenstemming

ophoudt. POGGENDORFF en BEETZ brengen alle verschijnselen, die zij bij de polarisatie (niet polarisatie-stroom) waarnemen, over op de gasbatterij en daartoe zijn zij volstrekt niet gerechtigd. Men noemt nu eenmaal polarisatie de verzwakking, die de electromotorische kracht van een' stroom ondergaat, wanneer die stroom door een' ontleedtoestel gevoerd wordt: — die naam is zeker ongelukkig gekozen, want een groot deel dier verzwakking is dáaraan te wijten, dat er arbeid noodig is voor de ontleding van het water, welke arbeid de el. kracht op dezelfde wijze verzwakt als de ontledingen, die in het element zelf plaats grijpen. Ondertusschen weet men dat er door eene locale werking, waarvan men de oorzaak tot nog toe niet met juistheid kent ¹⁾, in dien ontleedtoestel meer kracht verbruikt wordt, dan voor de ontleding in gewone gevallen zou noodig zijn; men vindt dien arbeid terug in locale verwarming en wil men nu *deze* werking polarisatie noemen, dan heeft ten minste dit geheimzinnige woord eene, bepaalde, zoo al onverklaarde, beteekenis verkregen. Deze polarisatie nu is zwakker, wanneer men geplatineerde platina platen als elektroden gebruikt, dan wanneer dezen uit blank platina bestaan. Toch zou men uit POGGENDORFF's latere metingen (P. A. 70) opmaken dat dit verschil zoo groot niet is, als hij in zijne verhandeling in het 61^{ste} deel opgeeft. Dáar immers zegt hij, dat een stroom die eerst genoodzaakt was een' ontleedtoestel met blanke platina platen te doorloopen in een Voltameter 0,892

¹⁾ Zie Dr. BOSSCHA (P. A. 103).

kub. duim knalgas ontwikkelde, terwijl deze hoeveelheid gas bij gebruik van geplatineerde platen in denzelfden tijd 77,68 kub. duim bedroeg; — werpt men nu een blik op de metingen in het 70^{ste} deel, dan ziet men, dat de kracht der polarisatie tusschen blank platina gemiddeld 39 is, (als de el. mot. kracht van een GROVESCH element 32 gesteld wordt), terwijl zij tusschen geplatineerd platina 32 à 35 bedraagt. Dit geeft voor de waterontleding tusschen blank platina als el. mot. kracht 2,21 D, tusschen geplatineerd 1,75 D, terwijl wij uit de vroeger beschouwde proeven van JOULE hiervoor in het eerste geval 2,4 D vonden, in het laatste 1,76 à 1,9 D. Men ziet dus dat het verschil in de electromotorische kracht der polarisatie ¹⁾ zoo groot niet is, als de opgaven omtrent de gasontwikkeling in het 61^{ste} deel, zouden doen vermoeden. Dit is echter wel te verklaren, daar de hoeveelheid gas, in zekeren tijd in den voltameter ontwikkeld, alleen afhangt van de stroomsterkte, d. i. dus evenzeer van den weêrstand als van de electromotorische kracht, en wij er toe geleid zijn aan te nemen dat een element met geplatineerde platen minder weêrstand biedt dan een met blanke.

Buitendien kan men uit het feit dat voor de waterontleding tusschen geplatineerde electroden minder kracht noodig is, nog volstrekt niet besluiten dat de polarisatie-stroom of de stroom der gasbatterij met deze platen sterker zal zijn; bij de electrolyse

¹⁾ Electromotorische kracht der polarisatie noem ik den arbeid, die voor de ontleding van een electrochemisch aequivalent stof gebruikt wordt.

is het een bekend en zeker feit dat de electroden invloed hebben op de kracht, die voor de ontleding wordt vereischt, maar dat de metaalplaten eenigen invloed uitoefenen op den stroom der gasbatterij, moet juist nog bewezen worden; — het is eene geheel andere werking en men kan uit het feit dat deze platen invloed uitoefenen, wanneer er gas aan hare oppervlakte ontwikkelt geene gevolgen trekken omtrent hare werking in de gasbatterij.

Een sterk bewijs er tegen is het volgende: de sterkste polarisatie of locale werking heeft men als waterstof ontwikkelt aan eene plaat zink als negatieve electrode; ondertusschen heeft GROVE in de H-buis der gasbatterij het platina door zink vervangen, zonder verandering in de werking te zien.

In hetzelfde stuk van POGGENDORFF vinden wij echter nog andere punten, die met ons onderwerp in betrekking staan en in ruime mate de aandacht verdienen. Bij gebruik zijner »*Wippe*,» vindt hij ook den secondairen stroom sterker, wanneer de electroden van den ontleedtoestel geplatineerd zijn, dan wanneer hij hiervoor blank platina gebruikt. De inrigting is hier zoo, dat eenige ontleedtoestellen naast elkander met eene zuil verbonden worden, die het water ontleedt en gasontwikkeling aan de electroden tweeëbrengt; na zeer korten tijd in dezen toestand geweest te zijn, wordt de »*Wippe*» omgeslagen, waardoor de eerste batterij is uitgesloten en de ontleedtoestellen achter elkander tot batterij gesloten worden. Wanneer hij dit nu doet, vindt hij den stroom dezer laatste batterij sterker met geplatineerd platina dan met blank. Hij meent de oorzaak niet

te moeten zoeken in eene oorspronkelijk sterkere polarisatie der geplatineerde platen, „want,” zegt hij, „zij worden minder sterk gepolariseerd;” maar volgens zijne meening zal dit niet alleen bij den secondairen stroom maar ook bij de gasbatterij moeten plaats hebben, en wel om de volgende reden: het water wordt daarin ontleed, de zuurstof komt aan de H-buis, de waterstof aan de O-buis; vinden deze gassen hier nu waterstof en zuurstof op geplatineerd platina, dan kunnen zij die platen niet polariseren, want door den katalytischen invloed van het geplatineerd metaal zullen zij zich aan beide kanten met de gassen, die zij op het metaal vinden tot water verbinden; maar ontmoeten zij dezelfde gassen aan een *blanke* platina-plaat, dan zullen zij zich niet of althans in veel geringere mate daarmede verbinden; het grootste deel dier gassen zal vrij blijven en zal nu het metaal wel polariseren.

Deze zelfde opvatting is ook door BECQUEREL (Ann. d. C. et P. t. 48) verdedigd. Het komt mij echter onmogelijk voor dat dit de ware verklaring zijn zoude; want ten eerste heeft FARADAY die katalytische werking het eerst bij *blank* platina waargenomen; ten tweede zou dan in een gas-element met blank platina een stroom ontstaan door eene zuil, waarin alleen waterontleding plaats grijpt en geene verbinding; en ten laatste weêrspreken, wanneer wij deze verklaring aannemen, POGENDORFF's proeven elkander ten sterkste.

Eenige weinige bladzijden later immers, beschrijft P. eene andere proef, die aan de boven beschrevene waarneming voor zijne theorie alle bewijskracht ont-

neemt: hij voert denzelfden stroom tegelijk door twee ontleedtoestellen, waarvan de een blanke platina elektroden heeft, de andere geplatineerden; door beweging zijner Wippe brengt bij het polariserend element buiten den keten en vereenigt de twee ontleedtoestellen in tegengestelde rigting. — *Steeds had de stroom der blanke platen de overhand.* Men ziet, dat, wanneer men, zooals hij, de grootere sterkte van den polarisatie-stroom bij gebruik van geplatineerd platina aan verschil in electromotorische kracht toeschrijft, deze laatste proef ten eenemale onverklaarbaar is. En toch is die proef zeker; tot zes maal toe werd zij met polariserende stroomen van verschillende sterkte herhaald, en steeds had de stroom van den toestel met blank platina de overhand.

Gaan wij nu over tot onze verklaring dezer verschijnselen, dan is het feit dat P. in het algemeen grootere kracht voor zijne polarisatie stroomen vindt, dan GROVE voor die der gasbatterij zeer ligt te begrijpen, als men in aanmerking neemt dat hij zijne Wippe 300 à 400 maal per minuut heen en weêr bewoog. De gassen konden dus naauwelijks $\frac{1}{10}$ seconde uit het water zijn afgescheiden of hun werd reeds de gelegenheid gegeven zich weêr te verbinden; waarschijnlijk hadden deze gassen in dien tijd nog maar zeer weinig van hunne sterkere scheikundige eigenschappen verloren, bijna waren zij nog *in statu nascenti* en het is zeer ligt te begrijpen dat zij eenen sterkeren stroom opwekten dan gassen die langs chemischen weg waren bereid.

Dat de stroom van den toestel met geplatineerde platen sterker was, vindt zijne verklaring in twee

oorzaken: 1^o verzwakt de ontleding van het water den polariserenden stroom minder wanneer zij plaats heeft tusschen geplatineerde platen; de stroom, die door dezen toestel circuleert, is dus sterker en zal *meer* gas op de electroden voeren dan met blank platina het geval is; zeer natuurlijk is het dus, dat de stroom, die nu $\frac{1}{10}$ seconde later door die gassen wordt opgewekt het sterkst is daar waar zich het meeste gas bevindt. Ten tweede is eene der oorzaken van dien sterkeren stroom ongetwijfeld gelegen in den kleineren weerstand van den toestel met geplatineerd platina ¹⁾; beslissend wordt dat bewezen door de laatste proef die wij beschreven, waarbij het bleek dat, wanneer de beide toestellen, die met blank en met geplatineerd platina in eenzelfde keten geplaatst werden, de stroom van dien met blank platina de overhand behield. Als elk element afzonderlijk voor zich, gesloten wordt, neemt men de stroomsterkte waar, en daarbij komen el. mot. kracht en weerstand in aanmerking; maar in geval dat het element met blanke platen tegengesteld wordt aan dat met geplatineerden is het geheel een strijd van electromotorische krachten, want beide elementen staan tegenover elkander in denzelfden keten; en niet dat element zal de overhand behouden dat kleiner weerstand heeft, want de weerstand over den geheelen keten is voor beiden hetzelfde, maar dat, wat de grootste el. mot. kracht heeft. Hieruit blijkt dus duidelijk dat een toestel met blanke platen, die door electrolyse met een laagje O en H be-

¹⁾ Zie pag. 110.

dekt zijn, grooter electromotorische kracht heeft dan een toestel met geplatineerde platen.

Ik meen dus in deze proeven niets te vinden wat in de verte genoegzame reden kan geven, om in eene batterij met twee gassen den katalytischen invloed ter verklaring der werking te hulp te roepen; zelfs in het laatst beschreven geval kan de grootere el. mot. kracht met blanke platen geheel te wijten zijn aan verschil in werking gedurende de electrolyse, gedurende den tijd dat deze elementen nog geene afzonderlijke batterij vormden, maar tot ontleedtoestellen dienden, en er dus gas aan de oppervlakte der platen ontwikkelde ¹⁾.

Voor het overige is er uit POGGENDORFF'S verhandeling nog eene numerische opgave te vinden, die de theoretische resultaten in het begin van dit hoofdstuk vermeld, ten zeerste bevestigt. Hij vond (zie

¹⁾ Ik wil met dit alles niet ontkennen dat er katalytische werking tusschen platina en gas bestaat; ik houd alleen vol dat deze niet te pas komt bij de opwekking van den stroom, en ook dat de aard van het metaal alleen door zijn condenserenden invloed eenige werking op den weerstand van het element kan uitoefenen. De electromotorische kracht gaat van het gas uit en wanneer er werking van het metaal is, dan bestaat zij natuurlijk in eene condensatie van dat gas op de oppervlakte van het platina; wil nu het gas die oppervlakte verlaten om zich met de bestanddeelen van het water te verbinden, dan wordt er arbeid verbruikt om het van het platina los te maken, waardoor de electromotorische kracht van den stroom verzwakt zou worden. Hoe sterker nu het metaal de eigenschap heeft het gas te condenseren des te zwakker wordt de el. mot. kracht, en aangezien fijn verdeeld platina sterker condenseert dan blank platina, zoo zou de electromotorische kracht van het gas op geplatineerd platina juist zwakker zijn.

P. A. 61 p. 606) dat, wanneer hij twee gas-elementen in tegengestelden zin met een element van GROVE verbond de stroom der gas-elementen de overhand behield; één enkel gas-element was zwakker dan een GROVE'sch, sterker dan een DANIELL'sch element; dus:

$$E > 1,7 D \text{ en } < D,$$

terwijl wij vroeger vonden:

$$E = 1,44 D.$$

Ik meen uit dit alles met eenige zekerheid de volgende besluiten te mogen trekken:

1°. In eene gasbatterij met twee gassen is de stroom door de mechanische theorie der electrolyse eenvoudig te verklaren, door de scheikundige reactien, welke in die batterij plaats hebben.

2°. Die verklaring strijdt niet met de theorie van GROTHUSS, maar is integendeel gedeeltelijk daarop gegrond.

3°. Er is geen reden om aan te nemen dat in die batterij de katalytische invloed van het platina noodig is tot opwekking van den stroom.

4°. De batterij kan met electrolytisch afgescheiden gassen alleen in de eerste oogenblikken sterker werken, dan met gassen die langs scheikundigen weg bereid zijn.

5°. De sterkere werking van eene batterij met geplatineerde platen moet worden toegeschreven aan vermindering in weêrstand, veroorzaakt door de grootere, condenserende kracht van geplatineerd platina.

§ 2.

Batterij met één gas.

De toepassing van het beginsel van krachtsbehoud op de verschijnselen van den galvanischen stroom leerde ons in het eerste hoofdstuk de identiteit der formule van ONM met de formule

$$I = \frac{\gamma (\alpha - \beta)}{R}$$

waarin α het electrothermisch equivalent voorstelt van alle verbindingen die in den ganschen keten plaats grijpen, en β dat der ontledingen en locale werkingen. Zoolang $\alpha > \beta$ is, zal men een' stroom hebben in eene bepaalde rigting; wordt $\alpha = \beta$ dan is $I = 0$, de stroom houdt op en de reactien bestaan niet; voor het geval $\beta > \alpha$ zou in bovenstaande formule I eene negatieve waarde krijgen en men zou dus een' stroom moeten hebben in tegengestelde rigting. Dit is nu echter onmogelijk daar de scheikundige ontledingen, waarvoor in dit geval meer kracht vereischt wordt dan de verbindingen kunnen leveren, niet alleen geen arbeidsvermogen voor den stroom geven, maar zelfs niet eens tot stand kunnen komen. — Er zou dus in zulk een element geene chemische werking moeten plaats hebben, en volgens de theorie zou daarin geen stroom kunnen bestaan.

Begint men nu met aan te nemen dat de proe-

ven voldoende bewezen hebben dat waterstof *alleen* of zuurstof *alleen* in een gas-element een stroom kan geven dan zou men in onze formule voor α moeten substitueren het electrothermisch aequivalent der watervorming en voor β dat der water-ontleding; — het verschil $\alpha - \beta$ wordt dan nul en er zou geen stroom moeten bestaan; ten minste geen, die zijnen oorsprong aan scheikundige werking te danken heeft. — Ondertusschen geloof ik dat men vrij zeker kan aannemen dat, zoowel H alleen als ozon (volgens MATTEUCCI ook andere gassen), althans in het eerste oogenblik een stroom geven ¹⁾, en het schijnt dat theorie en ervaring hier weêr vijandig tegenover elkander staan.

Van denzelfden aard is het verschijnsel door ROGENDORFF waargenomen (P. A. 61 p. 618) waarvan wij straks reeds met een enkel woord spraken. Stelt hij twee gaselementen, waarvan het een electroden van blank het ander van geplatineerd platina heeft, tegen elkander over, dan neemt hij een' stroom waar. In het element met de blanke platen verbinden de afgescheiden gassen zich weêr en leveren dus voor α het electrothermisch aequivalent der watervorming; maar in het andere element, waar de stroom, welke in het eerste ontstaan is, doorgevoerd wordt, moeten wij ontleding aannemen, — en bestaat deze in eene *waterontleding*, dan wordt ook hier weêr

¹⁾ Dat H alleen slechts een stroom van korten duur geeft is bewezen door de proeven van GROVE, waaruit tevens blijkt dat deze geheel aan de in het water opgeloste lucht te wijten is. Hoezeer men immers het water moge uitkoken, het schijnt ten eenemale onmogelijk al de lucht daaruit te verwijderen, zoodat men nooit van geheel luchtvrij water kan spreken.

$\beta = \alpha$. Wij zijn dáárom genoodzaakt in het tweede element ontleding aan te nemen, omdat men bij deze proef een allerbelangrijkst verschijnsel waarneemt: in de eerste oogenblikken wijst de afwijking der naald aan, dat de stroom van het eerste element (dat met blanke platen) de overhand heeft, maar slechts korten tijd daarna, ziet men de naald, die langzaam den meridiaan genaderd was, door het nulpunt heen gaan en een' uitslag aan de andere zijde geven, ten bewijze dat de stroom is omgekeerd. Deze omkeering herhaalt zich verscheidene malen en werd steeds opgemerkt, maar POGENDORFF durft niet verklaren hoe lang dit blijft voortgaan.

Dit verschijnsel nu noodzaakt ons om eene ontleding in het tweede element aan te nemen; gedurende de eerste vijf minuten zullen de gassen op de blanke platen van het eerste element zich met de deelen van het water verbinden; — nu keert de stroom om als deze gassen verbruikt zijn, juist omdat zij op de platen van het andere element nog aanwezig zijn, en nu zullen dezen op hunne beurt water vormen en in het eerste element weër polarisatie te voorschijn roepen; zoodat als dit tweede element zijne werking geeindigd heeft, het eerste weder begint en door een tegengestelden stroom de naald weer in de andere rigting doet afwijken.

Hoewel dit punt, naar ik meen, op dit oogenblik niet volkomen op te helderen is, staat het toch op ééne lijn met een ander vraagstuk in de theorie der electrolyse, dat van denzelfden aard is; en toch ook geen enkelen physicus er toe

brengeu zal de theorie der electrolyse te laten varen.

Wij zagen immers ook dat de kracht, noodig om water te ontleden, meer dan tweemaal grooter is dan het electromotorisch vermogen van een element van DANIELL; en toch weet men dat in een keten bestaande uit een Daniellsch element en een ontleedtoestel met water, de stroom blijft bestaan. Men weet dat een element bestaande uit koper en platina in $\text{SO}_4 \text{H}$ een stroom opwekt en toch is de verbindingswarmte van $\text{SO}_4 \text{Cu}$ (de α in onze formule) kleiner dan de warmte, die geabsorbeerd wordt bij de ontleding van $\text{SO}_4 \text{H}$ (de β in de formule). In deze gevallen, waar de electromotorische kracht der ontleding grooter is dan die van den stroom, heeft men zich willen redden door aan te nemen dat vloeistoffen ook de eigenschap zouden hebben electriciteit te geleiden op de wijze der metalen zonder te worden ontleed, maar ik geloof dat men het er nu wel bijna over eens zal zijn dat deze metallieke geleiding niet bestaat. Immers pleiten daartegen, naar ik meen, drie krachtige argumenten.

1°. Wanneer men aanneemt, dat een electrolyt op de wijze der metalen kan geleiden, dan is er geen gegronde reden te vinden voor het feit dat dezelfde electrolyt, die in vloeibaren toestand den stroom geleidt, dit in vasten toestand niet meer kan, hetgeen herhaaldelijk door FARADAY bij ijs is waargenomen, (FARADAY, Ex. Res. N°. 413, 858 en 910), en zeer natuurlijk is als electrolyse eene noodzakelijke voorwaarde is voor geleiding ¹⁾.

¹⁾ Ondertusschen dient hier te worden opgemerkt dat de geleidbaarheid van ijs wel niet volkomen nul zal zijn; het is immers

2°. In dezelfde onderstelling kan de electrolytische wet slechts binnen zekere grenzen schijnen door te gaan. Ware het nl. mogelijk dat bij eene zekere magnetische afwijking x , de chemische ontleding geheel was opgehouden, terwijl zij voor eene afwijking $x + dx$, eene zekere waarde A had, dan stemt die waarde A niet overeen met de afwijking $x + dx$ maar met dx en de hoeveelheid ontlede stof moet dus $2 A$, $3 A$, $4 A$, enz. bedragen, als de afwijking $(x + 2 dx)$, $(x + 3 dx)$, $(x + 4 dx)$ enz. is. De waarnemingen bewijzen nu dat wanneer A de scheikundige ontleding voorstelt bij eene afwijking $(x + dx)$, deze $2 A$, $3 A$ enz. zal worden bij eene afwijking $2 x + 2 dx$, $3 x + 3 dx$; en dus moet er bij de afwijking x reeds eene onmerkbare, scheikundige werking hebben plaats gehad, die eerst merkbaar werd bij de afwijking $x + dx$. — Omtrent de electrolytische wet zie men verder hoofdstuk I. Zeer terecht zegt JACOBI (P. A. Bd. 48 p. 26). » Wanneer de ontleding steeds evenredig wordt bevonden aan de magnetische werking, dan moet er ook nog ontleding plaats hebben, zoolang de naald afwijkt, al is die hoek ook nog zoo gering.»

bewezen dat er eigenlijk geene lichamen bestaan, die volkomen isoleren, en zelfs hars, dat met een electrisch ligchaam in verband staat wordt langzamerhand electrisch. Hoewel dit nu alleen bewezen is voor wrijvings-electriciteit, zoo is er toch geen genoegzaam verschil in den aard der electriciteiten van verschillende bronnen om aan te nemen dat ditzelfde ook niet het geval zou zijn voor galvanische electriciteit; alleen is het zeker dat deze lichamen zoo slecht geleiden dat wij den stroom, die er door gaat zelfs met onze meest gevoelige multiplicateurs niet kunnen waarnemen.

3°. De polarisatie der electroden, de bijzondere toestand, waarin dezen komen, en waardoor zij in staat zijn een' stroom op te wekken, al is de stroom, dien men er door gevoerd heeft, nog zoo zwak, bewijst, meen ik, dat er ontleding moet hebben plaats gehad. Deze polarisatie is steeds waargenomen; op dezelfde bladzijde, waar FARADAY het eerst het denkbeeld eener metallieke geleiding oppert (Exp. Res. N°. 969) erkent hij dat de stroom van een gewoon zink-platina element, die een' waterontleedtoestel en Jod-Kalium moest doorloopen, toch in staat was de electroden in dien bijzonderen toestand te brengen. POGGENDORFF's polarisatie-stroomen van hoogere orde zijn zoo vele bewijzen dat zelfs de zwakste stroom deze polarisatie in het leven roept (P. A. 61); en ten slotte heeft de proef van de HH. BREDÁ en LOGEMANN, waarbij zij polarisatie vonden, nadat de stroom 1 minuut gecirculeerd had, terwijl zij met een zeer sterk mikroskoop niet de minste gasontwikkeling waarnamen, dit resultaat nog bevestigd.

Daar het dus zeker is, dat er altijd polarisatie plaats heeft, zoo geloof ik dat deze ons bepaald verbiedt aan eene geleiding te denken op de wijze der metalen. Buitendien zou het ons voor de theorie der gasbatterij al zeer weinig baten die aan te nemen; integendeel geloof ik, dat de werking dezer zuil met één gas, ons bewijst dat deze metallieke geleiding onvoldoende is, om de bovengenoemde verschijnsels te verklaren, en dat wij eene andere verklaring daarvoor moeten zoeken. Immers is het *à priori* wel denkbaar dat eene vloeistof in een ontleedtoestel, waar een stroom van een ander element *doorgevoerd* moet

worden, dien stroom zou kunnen geleiden zonder te worden ontleed; maar het is niet denkbaar, dat *in* een koper-platina element of in eene gaszuil, de stroom *ontstaan* zou, wanneer de vloeistoffen niet werden ontleed; immers noch het koper van het eerste element, noch het gas van het tweede kan een' stroom opwekken, die aan chemische reactiën te wijten is, zonder eenige verbinding aan te gaan, en dus zonder eenige ontleding te veroorzaken; het geheele beginsel van krachtsbehoud, zou dan gevallen zijn, — men zou een' voortdurenden stroom in den keten hebben, die natuurlijk arbeid kon verrigten, zonder dat er ergens een aequivalent verlies aan arbeidsvermogen plaats had ¹⁾.

Één lichtpunt blijft ons in deze duisternis nog over: niemand heeft ooit in een' ontleedtoestel, waar een zwakke stroom door geleid werd, aan de beide electroden eene enkele gasbel gezien; evenmin als een van hen, die stroomen waargenomen hebben door gasbatterijen met één gas, ooit heeft beweerd dat er gas verscheen in de andere buis, die oorspronkelijk met water gevuld was. Het zou mogelijk zijn dat er vorming van waterstofssuboxyde plaats greep, zooals SCHÖNBEIN meermalen beweerde, maar, zelfs daargelaten, dat deze hypothese op geene belangrijke gronden rust, is zij toch ook niet eens in

1) Alleen dan zou men hier geene scheikundige verbindingen en ontleding behoeven aan te nemen, wanneer men den stroom aan opslorping van het gas in de vloeistof of diffusie wilde toeschrijven, maar dan zou de stroom na korten tijd moeten ophouden, — zoodra als de vloeistof met gas verzadigd was.

staat alle de opgenoemde verschijnselen te verklaren.

Ik meen dat deze moeilijkheden kunnen worden uit den weg geruimd, wanneer men een feit meer op den voorgrond stelt, dat tevens als verklaring gebruikt wordt voor vele andere verschijnselen. Neemt men aan dat in een' ontleedtoestel, waarin platina-platen in water gedompeld zijn, dit water door één element van DANIELL in gasvormige zuurstof en waterstof ontleed wordt, dan zou er in dien toestel meer arbeid verrigt zijn dan waartoe de stroom in staat is, en volgens het beginsel van krachtsbehoud 'is dit onmogelijk. Nu kan men echter aannemen dat, wanneer de el. mot. kracht van den stroom niet groot genoeg is om deze ontleding te weeg te brengen, deze stroom nog wel in staat is, het water in zijne bestanddeelen te scheiden, maar niet om de zuurstof en waterstof in den gasvormigen toestand te doen overgaan, zoodat deze in vloeibaren toestand op het platina gecondenseerd worden; zeer natuurlijk zullen zij dan geheel aan de waarneming ontsnappen, maar de tegenspraak tusschen theorie en ervaring zou geheel zijn weggenomen. De onzichtbaarheid der gasontwikkeling is dan dáárdóór verklaard, dat er geen gas vrij wordt; de onbegrijpelijke winst aan arbeidsvermogen is met zooveel verminderd als de beide gassen noodig hebben om uit den vloeibaren in den gasvormigen toestand over te gaan, terwijl tevens de polarisatie-stroom een natuurlijk gevolg der gecondenseerde gassen is.

Passen wij dezelfde verklaring toe op de gasbatterij, waarvan eene der buizen met gas, b. v. zuurstof,

gevuld is, terwijl het platina in de andere geheel met water omgeven is; wij zouden daarin dan moeten aannemen dat het vrije zuurstofgas zich met de waterstof van het water verbond, terwijl de zuurstof van het water als vloeistof gecondenseerd werd op de platinaplaat. De werking dezer batterij zal echter slechts kort van duur kunnen zijn omdat de platinaplaat, als de werking eenigen tijd geduurd heeft, met zuurstof bedekt is, en de hoeveelheid gas, die dit platina op zijne oppervlakte gecondenseerd kan houden, waarschijnlijk wel niet onbegrensd zal zijn. Is eenmaal die grens bereikt dan moet de werking ophouden, omdat wij ons bij de gewone temperatuur en drukking geene vloeibare zuurstof kunnen denken tenzij gecondenseerd op het metaal. Een element met één gas en geplatineerd platina zou dan langer werkzaam moeten blijven dan met blank, omdat de geplatineerde oppervlakte meer gas kan condenseren. Een sterk bewijs hiervoor vinden wij nog in de proeven van rogg. (P. A. 70); hij voerde den stroom van eene GROVE'SCHE cel door een voltameter met geplatineerde platen, en zag in de eerste minuut aan geen van beide electroden eenige gasontwikkeling, toen zag hij zuurstofgas en eerst zes minuten daarna verscheen ook de waterstof. In dien tusschentijd nam de stroom steeds in sterkte af, toen de eerste bellen zuurstofgas verschenen was de afwijking 3° , toen de waterstof begon te ontwikkelen slechts $1\frac{1}{2}^{\circ}$. Past men onze verklaring hier toe dan zijn deze beide verschijnselen volkomen verklaard en te gelijk is hun noodzakelijk verband aangetoond; in de eerste oogenblikken wordt de

zuurstof en waterstof niet gasvormig, dus is voor hare ontleding minder arbeid noodig en de stroom is sterker; wanneer de platinaplaten zooveel gas gecondenseerd hebben, als mogelijk is, dan houdt die condensatie op; de beide bestanddeelen worden als gas vrij en de stroom wordt zwakker. Men moet dan tevens aannemen dat platina meer H condenseren kan dan O, of dat er reeds O op gecondenseerd was ¹⁾.

De ervaring heeft echter nog niet geheel beslist of eene batterij met één gas, dat ook als ion in de electrolyt aanwezig is een blijvenden stroom geeft of niet; alle proeven bewijzen dat bij gebruik van waterstof de batterij alleen zoolang werkt als er nog lucht in de vloeistof is opgelost; en over het geheel schijnt het mij min of meer gewaagd toe, als zeker aan te nemen dat deze stroomen opgewekt worden door scheikundige reactiën.

Geheel anders is het gesteld met de waarneming van GROVE dat waterstof alleen in eene zuil, die met salpeterzuur geladen is, een' zoo sterken stroom geeft dat drie elementen in staat zijn eene zichtbare waterontleding te weeg te brengen; geheel anders met de proef van BECQUEREL omtrent de ontleding van chloorgoud door waterstof en met de proeven van VIARD, die met ééne uitzondering, zeer goed te verklaren zijn.

¹⁾ Toch behoeven wij daarom diezelfde werking nog niet aan te nemen in de batterij met twee gassen, omdat daar aan beide zijden vrij gas aanwezig is, om zich met de, uit het water afgescheidene gassen dadelijk te vereenigen, ja zelfs zou men kunnen zeggen dat zij juist met dat doel het water ontleden.

In het eerste geval zal de waterstof dezelfde reactie te weeg brengen als zij aan de negatieve zijde der GROVE'SCHE EN BUNSEN'SCHE elementen veroorzaakt; zij zal salpeterzuur ontleden en zich met zuurstof verbinden. Om de el. mot. kracht van dit element te kennen moet men dus weten hoeveel warmte er voor de ontleding van salpeterzuur noodig is, en dit is ligt aldus te vinden. Wij weten dat de el. mot. kracht van een GROVE'SCH element omtrent 1,7 maal die van een element van DANIELL bedraagt, en heeft dus

$$\begin{array}{r}
 \text{(GROVE)} \quad \text{S O}_4 \text{ Z n} - \text{N}_2 \text{ O}_4. \text{ O} = 1,7 \text{ D} \\
 \text{(DANIELL)} \quad \text{S O}_4 \text{ Z n} - \text{S O}_4 \text{ C u} = 1 \text{ D} \\
 \hline
 \text{aftrekkende: } \text{S O}_4 \text{ C u} - \text{N}_2 \text{ O}_4. \text{ O} = 0,7 \text{ D.} \\
 \text{maar} \quad \text{S O}_4 \text{ C u} \quad \quad \quad = 1,28 \text{ D}^1) \\
 \hline
 \text{dus:} \quad \quad \quad \text{N}_2 \text{ O}_4. \text{ O} = 0,58 \text{ D.}
 \end{array}$$

Wij zullen in ons gaselement dus hebben eene water-
vorming waarvan het electro-dyn. aeq. gelijk is aan
1,41 D, verminderd met 0,58 D en dus:

$$E = 0,83 \text{ D}$$

en voor 3 elementen $3 E = 2,49 \text{ D}$, welke kracht,
zooals men weet, in staat is eene zichtbare water-
ontleding voort te brengen.

Voor de proef van BECQUEREL is het mij onmo-
gelijk de electrom. kracht der reactie te bereke-

¹⁾ Het electro-therm. aeq. der vorming van sulphas cupri is 0,03157
(volgens FAVRE en SILB.), dat van de reactiën in een DANIELL
element 0,02468, waaruit dus volgt:

$$\text{S O}_4. \text{ C u} = \frac{3157}{2468} \text{ D} = 1,28 \text{ D.}$$

nen, die in eene verbinding van waterstof met chloor en eene ontleding van chloorgoud bestaat, daar ik geene opgave heb kunnen vinden, waaruit de verbindingswarmte van chloor met goud te berekenen was.

In de proeven van VIARD wordt de stroom *opgewekt* door de zuurstof *alleen*, maar hij wordt onderhouden door eene geheel andere reactie; nemen wij eene zijner proeven b. v. die met zink tot voorbeeld, dan zien wij, dat hij twee zooveel mogelijk identieke zinkplaten in zijne vloeistof dompelt, die natuurlijk beiden evenveel verwantschap hebben voor de zuurstof van het water. Er zijn dus hier twee krachten in het spel, die elkaâr in evenwigt houden en er ontstaat geen stroom; maar is nu eene der zinkplaten met eene laag zuurstof bedekt, die natuurlijk verwantschap heeft voor de waterstof in het water, dan wordt de poging van deze zinkplaat, om de waterdeeltjes met de zuurstofzijde naar zich toe te rigten, tot zekere hoogte bestreden door de poging, welke de vrije zuurstof aan die zinkplaat, in het werk stelt om die waterdeeltjes juist de tegenovergestelde rigting te geven. Deze vrije zuurstof komt dus als het ware de aantrekking van het zink aan de eene zijde voor een deel opheffen, terwijl het zink aan de andere zijde met onverminderde kracht werkt en dus de overwinning zal behalen; meer is niet noodig om den stroom *op te wekken*. En hoe wordt deze nu onderhouden? welke zijn de scheikundige reactiën die den stroom het arbeidsvermogen leveren, dat hij noodig heeft om te bestaan? Zij zijn: verbinding van het vrije zuurstofgas met de waterstof van het water, ontleding van dat

water en verbinding van de afgescheidene zuurstof met het zink aan het andere uiteinde. Niet alleen dat deze stroomen met één gas in dit geval dus zeer verklaarbaar zijn, zelfs moeten zij eene grootere el. mot. kracht hebben dan eenig element, dat wij tot nog toe gebruiken, want de scheikundige reactie is even als altijd verbinding van zink terwijl de waterontleding opgeheven wordt, zonder dat daarvoor, zooals in de elementen van DANIELL, GROVE en BUNSEN, eene andere ontleding in de plaats komt.

Deze zelfde redenering geldt voor al zijne proeven, behalve voor die ééne, welke hem zoo noode wilde gelukken maar welke hem toch eindelijk gelukt is, die met platina platen aan beide zijden, waarvan eene met zuurstof omgeven is. Wel is waar, staat ook hier, zonder tegenwoordigheid der zuurstof, de scheikundige verwantschap aan beide zijden gelijk, — want zij is nul, — en zou dus ook hier de zuurstof het overwigt in de schaal moeten leggen; zij zou de waterdeeltjes eene bepaalde rigting geven; maar wil men nu ook hier waterontleding aannemen dan stuit men op de oude moeilijkheid; men moet weêr de condensatie der afgescheidene zuurstof op eene der platen te hulp roepen om zich rekenschap te geven van de mogelijkheid der werking ¹⁾.

¹⁾ Op dezelfde wijze zijn ook te verklaren de vele waarnemingen waardoor het ontstaan bewezen is van stroomen door ongelijk indompelen der electroden; evenzoo is het ook ten gevolge van dezen invloed, dat men den stroom van eenig element sterker ziet worden als men de negatieve electrode beweegt, zoodat deze met lagen water in aanraking komt, waarin nog veel lucht is opgelost.

Volgens de hier uiteengezette theorie moest de electromotorische kracht van VIARD's stroomen zeer groot zijn; ondertusschen zijn de afwijkingen, die hij daarmede verkrijgt niet zoo bijzonder groot, maar dit ligt weêr aan de meer genoemde oorzaak, dat de stroomsterkte evenzeer van den weêrstand afhangt als van de electromotorische kracht; en die weêrstand zal hier tegelijk groot en veranderlijk zijn. Hij zal groot zijn omdat er eene laag gas op het metaal is, een slechte geleider der electriciteit, die door den stroom moet worden doorloopen; veranderlijk wegens de groote bewegelijkheid van dit gas ¹⁾. Al is de el. mot. kracht nog zoo groot, toch zal

²⁾ Een goed voorbeeld van den toenemenden weêrstand in een ontleedtoestel, naarmate de gasontwikkeling langer duurt, hebben wij in POGGENDORFF's verhandeling P. A. 70, hoewel deze toename door den schrijver zelve niet is opgemerkt. POGGENDORFF deelt metingen mede, waaruit de weêrstand van het element en den ontleedtoestel kan worden berekend; hij berekent dien alleen voor de afwijkingen die hij met twee verschillende weêrstanden in het begin waarneemt, en meent dat die weerstand, door hem $r + w$ genoemd, constant blijft. Het tegendeel is waar, men vindt:

met geplatineerde platen:		met blanke platen:	
Uit de afwijkingen: $r + w$		Uit de afwijkingen: $r + w$	
86° 38' } 62° 11' }	10,03	47° 49' } 35° 49' }	9,02
52° 31' } 45° 53' }	9	35° 49' } 26° 48' }	11,25
37° 17' } 31° 38' }	10,6	26° 48' } 19° 43' }	12,47
26° 26' } 23° }	12,76	19° 43' } 12° 43' }	16,07
16° 32' } 12° 57' }	12,16	12° 43' } 7° 15' }	21,89
9° 5' } 7° 2' }	18,4	7° 15' } 5° 44' }	38,85.

een groote weêrstand de afwijking zeer gering kunnen maken; maar of eenig element in staat is water te ontleden of de kracht van een ander element te overwinnen, geeft een onfeilbaar, hoewel ruw middel aan de hand om de electromotorische kracht te schatten.

Wij zien dus dat de weinige, onzekere proeven omtrent de werking van eene gasbatterij met platina electroden en één gas, dat ook als ion bevat is in de electrolytische vloeistof, waarmede de cel gevuld is, verklaard kunnen worden, als men aanneemt dat het andere bestanddeel van het water op het platina gecondenseerd wordt; — en deze hypothese verklaart tegelijkertijd de geleiding van stroomen door vloeistoffen waarvan de deelen door eene sterkere scheikundige verwantschap verbonden zijn, dan die welke door den stroom kan overwonnen worden.

Ik herhaal dat men dit alleen moet beschouwen als eene poging om deze werking te verklaren door scheikundige reactiën; ondertusschen houd ik het voor zeer mogelijk dat de uiterst zwakke, tijdelijke stroom, dien men met één gas verkrijgt, aan geheel andere oorzaken te wijten is, aan diffusie, oplossing of condensatie. Komen er scheikundige reactiën bij, dan is de invloed daarvan zoo groot, dat die van bovengenoemde oorzaken voor de waarneming verdwijnt, en dit is dan het geval in al onze meest gebruikelijke elementen.

Men ziet hieruit dat naarmate er meer gas op de electroden komt de weêrstand grooter wordt en tevens dat bij geplatineerde platen, zoodra die invloed in het spel komt, de weêrstand kleiner is dan bij blanke.

B E S L U I T.

De resultaten in het laatste hoofdstuk verkregen, kunnen zeker niet gezegd worden door een overvloed van waarnemingen te zijn gestaafd. Die, welke betrekking hebben op de batterij met twee gassen, op de rol der metalen in die zuil, en op den invloed, die de wijze van bereiding der gassen op de werking heeft, in 't kort de vijf stellingen aan het einde der eerste paragraaf berusten op zeer weinig proeven; terwijl omtrent de groote quaestie of één gas een blijvenden stroom opwekt of niet, bijna geen enkele beslissende proef bestaat, die niet door eene andere krachteloos gemaakt wordt. De groote reeks metingen van BEEZ hebben wij moeten uitsluiten en alle stemregt ontzeggen, en zeker is het dat de theorie der gasbatterij behoefte heeft aan eene reeks onderzoekingen met verschillende electroden, van allerlei metalen en vormen, en met vele gassen op verschillende wijze bereid; de proef door BEEZ genomen, om een gedeelte van het platina met lak te bekleden, en wel dat deel, dat met gas omringd is, belooft veel voor de beslissing van de vraag, waar de werking plaats heeft.

Doch de proeven, die voornamelijk bestaan moeten in metingen van electromotorische krachten kunnen, wil men eenige hoop op een goed resultaat behouden, volgens geene andere methode geschieden dan die van OHM; van de Compensatie-methode spraken wij reeds; die, waarmede BECQUEREL (A. d. C. et P. t. 48) zijne bepalingen verrigt heeft, moet tot verkeerde resultaten leiden, omdat hij den weêrstand in al zijne elementen verwaarloost, en wij juist reden hebben te vermoeden, dat deze in de gasbatterij groot en bij verschillende electroden zeer verschillend zijn zal. Maar juist die verandering in weêrstand zal ook den stroom inconstant maken en dus moet men de stroomsterkte bepalen door den eersten uitslag der magneetnaald. Verder is nog eene moeilijkheid daarin gelegen, dat men de uiterst geringe el. mot. kracht, die den stroom bij gebruik van één gas hebben zal, moet vergelijken bij de bekende el. mot. kracht van een der meest gebruikelijke elementen, b. v. dat van DANIELL; om dit met hetzelfde meetinstrument te doen, is onmogelijk, daar de boussole, die voor die bepalingen bij een element van DANIELL dienen kan, door de gaszuil, waarvan wij nu spreken, volstrekt geen invloed zou ondervinden; — en omgekeerd een multiplicateur weer niet gebruikt kan worden voor een element van DANIELL. Het eenige is dus eene boussole met een meetinstrument voor zwakke stroomen, in dier voege te vergelijken dat men uit de aanwijzing van dit laatste dadelijk de stroomsterkte in absoluten maat kan vinden. — Ik heb die vergelijking op twee verschillende wijzen volbragt, tusschen eene boussole

en de verschillende draden en draden-combinatiën van een magnetometer van WEBER, en heb zeer goed overeenstemmende resultaten verkregen, welke ik hier, als aanhangsel mededeel. — Mogten de omstandigheden mij gunstig zijn, dan hoop ik die te gebruiken in een experimenteel onderzoek, waarbij ik mij voorstel de hier afgeleide resultaten aan de ervaring te toetsen.

AANHANGSEL.

Wanneer men de theorie der gasbatterij of van enig ander galvanisch element aan de ervaring wil toetsen, dan is het een eerste vereischte dat men in staat zij de electromotorische kracht van dat element te bepalen en in bekende eenheden uit te drukken.

De eenvoudigste en kortste methode ter bepaling dier kracht is die van OHM, maar dan vindt men E uitgedrukt in willekeurige eenheden, die geheel afhankelijk zijnde van het meet-instrument, dat men gebruikt, afzonderlijk bepaald moeten worden.

Men meet immers de stroomsterkte bij een zekeren weêrstand L, en daarna bij een anderen weêrstand L + r en gebruikt dan de vergelijkingen :

$$I = \frac{E}{L} = C \operatorname{tang.} \alpha \quad \text{en} \quad I' = \frac{E}{L+r} = C \operatorname{tang.} \alpha'$$

waaruit volgt

$$E = \frac{\operatorname{tang.} \alpha \operatorname{tang.} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha'} \times C r \dots \dots (I).$$

Is nu in deze vergelijking r in absolute eenheden bekend; is r b. v. de weêrstand van eene copij der Leipziger coil dan heeft men nog alleen C te kennen om de waarde van E uit te drukken in absolute eenheden.

Deze constante nu stelt het getal voor, waarmede men de tangens van den hoek van afwijking moet vermenigvuldigen om de stroomsterkte uit te drukken in WEBERSCHE eenheden, en men kan die constante bepalen door de hoeveelheid stof waar te nemen, welke in de eenheid van tijd door zekeren stroom ontleed wordt en tegelijkertijd den hoek van afwijking, welken die stroom veroorzaakt. Heeft men echter een zeer gevoelig meet-instrument, dan zal dit voor een zwakken stroom, toch eene sterke afwijking geven en de constante van dat instrument zal dan zoo uiterst gering worden dat hare bepaling praktisch onuitvoerbaar is. Was het nu mogelijk den stroom van een element, waarvan E reeds langs anderen weg in absolute eenheden bekend was, b. v. van een element van DANIELL met ditzelfde meet-instrument te meten dan zou het daardoor overbodig worden om C te kennen, want heeft men voor een gas-element gevonden (zie form I)

$$E = \frac{tg \alpha \cdot tg \alpha'}{tg \alpha - tg \alpha'} \times Cr = \pi Cr$$

en voor een element van DANIELL

$$D = \frac{tg \beta \cdot tg \beta'}{tg \beta - tg \beta'} \times Cr = \varphi Cr$$

dan volgt, door deeling:

$$\frac{E}{D} = \frac{\pi}{\varphi} \text{ of } E = \frac{\pi}{\varphi} D$$

en aangezien D bekend is in absolute eenheden zoo kent men ook E, zonder de constante noodig te hebben.

Dit laatste is nu echter hoogst moeilijk, daar gevoelige multiplicateurs, die uitstekende diensten kunnen bewijzen

bij meting van zwakke stroomen, voor den stroom van een DANIELLSCH element ten eenemale onbruikbaar zijn.

Ten einde nu deze moeilijkheden uit den weg te ruimen stelde ik mij ten doel de constante te bepalen van een uiterst gevoeligen magnetometer van WEBER, met drie verschillende draden; dit geschiedde door vergelijking zijner afwijkingen met die eener tangenten-boussole waarvan de constante regtstreeks bepaald werd. Daar de stroom, welke door den magnetometer gevoerd werd, echter eene vertakking was van die der boussole, zoo was het noodzakelijk, wilde ik de verhouding dier beide stroomen kennen, om eerst de weêrstanden te bepalen van den magnetometer en de andere draden die de vertakking daarstelden. Mijn eerste werk bestond dus dáárin dat ik den weêrstand van verschillende draden met de grootst mogelijke nauwkeurigheid trachtte te bepalen. Dit geschiedde volgens de methode van den heer BOSSCHA, gebruikt en publiek gemaakt door den heer SCHROEDER v. D. KOLK in zijn Proefschrift: „Over het meten van den galvanischen geleidingsweêrstand.”

Zij bestaat daarin dat de stroom, opgewekt door eenig element, welke door een tangenten-boussole gemeten wordt, zich vertakt in twee stroomen, waarvan de een altijd door een zelfden draad gaat, dien wij steeds a noemen, terwijl de andere door den magnetometer gevoerd wordt. Nu wordt tegelijkertijd de afwijking van boussole en magnetometer waargenomen; zij I de stroomsterkte in den hoofdtak der boussole, i die in den tak van den magnetometer, waarvan de weêrstand b zij, dan is:

$$i = \frac{a}{a+b} I.$$

Nu wordt de te meten wederstand M in den tak b gebragt, en door een rheostaat de afwijking van den magnetometer op het vorig bedrag teruggebragt, dan is, als I' de stroomsterkte in de boussole voorstelt:

$$i = \frac{a}{a + b + M} I'$$

waaruit, door deeling:

$$\frac{I' - I}{I} = \frac{M}{a + b}, \dots \dots \dots (\alpha)$$

evenzoo heeft men, als I'' de stroomsterkte is, voor een anderen weêrstand N

$$\frac{I'' - I}{I} = \frac{N}{a + b} \dots \dots \dots (\beta)$$

en door deeling van (α) door (β)

$$\frac{M}{N} = \frac{I' - I}{I'' - I}$$

In plaats van eenige weken, zooals ik verwacht had, hield dit onderzoek mij bijna vijf maanden bezig, en bragt mij ten laatste tot de vaste overtuiging dat met de beste methode en met de grootste voorzorgen, eene nauwkeurigheid die $\frac{1}{1000}$ te boven gaat, bij weêrstandsbeplating een onbereikbaar ideaal of een zuiver toeval is. Ik heb onder de waarnemingen in dien tijd volbragt, verscheidene, waar de contrôle niet alleen op $\frac{1}{1000}$ of $\frac{1}{10000}$ na, maar volkomen uitkomt, doch ik schrijf dit geheel aan toeval toe, omdat de waarnemingen van den eenen dag, die uitstekend met elkander overeenstemden, steeds omtrent $\frac{1}{1000}$ afweken van die van den volgenden, en ik niet inzie dat men regt heeft om willekeurig sommige waarnemingen als gestoord te verwerpen, wanneer de naalden gedurende de aflezing beiden onbewegelijk stonden, en wanneer men gedurende die waarneming geen spoor van storende invloeden gezien heeft.

Als midden uit alle waarden verkregen, uit mijne metingen van 24 Junij tot 17 October, was de verhouding van vier verschillende weêrstanden tot dien van een geel koperen, Leipziger copij M:

$$A = 1,145 \text{ M.}$$

$$B = 3,981 \text{ M.}$$

$$C = 7,408 \text{ M.}$$

$$D = 5,812 \text{ M.}$$

Nu werd de naald der boussole op nieuw gemagnetiseerd, aan nieuwe draden opgehangen en de meting herhaald. Als middentallen uit 25 waarnemingen vond ik

$$A = 1,140 \text{ M.}$$

$$B = 3,945 \text{ M.}$$

$$C = 7,405 \text{ M.}$$

$$D = 5,796 \text{ M.}$$

welke goed overeenstemmen met de resultaten der vorige reeks, maar toch niet meer dan op $\frac{1}{100}$ van het bedrag.

De geel koperen copij M zelve echter, had mij gedurende die waarnemingen nu en dan vreemde veranderingen en afwijkingen doen zien, veel meer dan de rood koperen draden A, B, C en D. Ik laat hiervan een enkel voorbeeld volgen:

	30 October	31 October	1 November
$\frac{M}{a + b} =$	0,1327	0,1400	0,1355
" =	0,1311	0,1395	0,1348
" =	0,1323	0,1375	0,1360
" =	<u>0,1313</u>	<u>0,1380</u>	<u>0,1364</u>
Midden	0,1318	0,1388	0,1357.

Het was noodzakelijk de oorzaak dezer groote verandering na te gaan. De contrôle, zoo als die door den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK, was toegepast, verdiende met de mij ten dienste staande instrumenten geen vertrouwen.

Ik kon wel eerst de verhouding $\frac{A}{a+b}$, daarna $\frac{B}{a+b}$ en

eindelijk $\frac{A+B}{a+b}$ afzonderlijk bepalen, maar dan was de

kans, dat de derde waarneming voor $A+B$ eene waarde zou geven gelijk aan de som van A en B , al zeer gering. Ten eerste blijft de weêrstand $a+b$, waarmede A , B en $A+B$ worden vergeleken, niet volkomen dezelfde. Bij verschillende weêrstanden brengt men wel den stroom in den magnetometerdraad b weer op dezelfde sterkte terug, maar om dit doel te bereiken, moet men bij grooteren weêrstand ($A+B$ b. v.) den stroom in den hoofdtak en in a sterker maken; deze sterkere stroom zal grootere temperatuursverhooging veroorzaken, en het gevolg, waarop Prof. RIJKE mij reeds vroeger gewezen had, moet noodzakelijk zijn dat de verhouding $\frac{A+B}{a+b}$ niet volkomen gelijk kan

zijn aan de som der verhoudingen $\frac{A}{a+b}$ en $\frac{B}{a+b}$, omdat in die drie verhoudingen a niet dezelfde waarde behoudt.

De tweede oorzaak ligt in het werktuig waardoor de verschillende weêrstanden in den keten gebragt worden. Het bestaat uit eene houten rol, waarin op verschillende plaatsen strooken koper van verschillende grootte zijn ingelegd. Tegen elk dier strooken veêren een paar gebogen koperen reepen, die met de uiteinden der draden A , B , C en D in contact zijn. Draait men de houten rol nu zóó dat de stukken koper *allen* tegen de koperen strooken, die in het hout gevat zijn, aanveêren, dan zijn de vier draden A , B , C en D buiten den keten, daar de stroom van de eerste koperen veer door de koperen strook op de tweede

veër, en van daar door eene breede plaat koper, die onder de rol op de houten plank ligt, op de eerste veër van het tweede paar gaat, en zoo zijn weg vervolgt. Draait men de rol een weinig, dan komen b. v. de beide veëren, die met de uiteinden van draad A in contact zijn op het hout te rusten, en de stroom moet dan door den weêrstand A gaan. Evenzoo kan men B, C of D in den stroom brengen, en ook A + B, A + C, enz.; maar, wanneer nu een dier vier weêrstanden afzonderlijk in den stroom zijn, dan zijn de punten van contact tusschen de koperen reepen in de houten rol en de veëren, geheel anders dan wanneer A + B of A + C in den stroom gebragt zijn; de punten, waar de stroom uit den eenen geleider in den anderen overgaat, zijn geheel veranderd; men heeft minder veër-contacten en meer schroef-contacten en het is onmogelijk zeker te zijn dat deze wijzigingen in het contact geene verschillen zouden invoeren grooter dan $\frac{1}{100}$ van het bedrag mijner weêrstanden. De omstandigheden worden zeker veel gunstiger, als men zeer groote weêrstanden te meten heeft, maar toch stelt de invloed van contact en temperatuur nog altijd een grooten hinderpaal daar tegen uiterst naauwkeurige weêrstandsbepalingen. Hoe paradoxaal het ook klinken moge, dat A + B regtstreeks gemeten, niet gelijk is aan de som van A en B ieder afzonderlijk, toch meen ik door mijne metingen dit feit vastgesteld te hebben. Men neme in aanmerking, dat men bij veër-contact, niet alleen den weêrstand van den draad A meet, maar dien van A vermeerderd met dien van de weinige punten, waar de veër met het koper in aanraking is, evenzoo bij B en ook bij A + B en de weêrstand dier punten zal nu zeer veranderlijk kunnen zijn. Ik heb zelfs bij de gewone commutatooren het veër-contact bij fijne metingen zoo schadelijk gevonden, dat ik die geheel heb moeten verwerpen en door kwikbakjes vervangen. Een sprekend voorbeeld hiervan leverden mij de bepalingen van den weêr-

stand en de electromotorische kracht van een DANIELL'sch element, en die van de constante van eene tangens-boussole van RUHMKORFF, waarbij de stroom door een gewonen commutator gevoerd werd. Bij elke meting vond ik voor E en R verschillende waarden, en die verschillen beliepen bij E dikwijls $\frac{1}{5}$ van het geheele bedrag en bij R somtijds $\frac{1}{4}$.

De constante bepaling gaf voor C de waarde 62,45, terwijl Dr. BOSSCHA in 1858 (P. A. Bd. 101) $C = 55$ vond; het was onmogelijk deze groote verschillen aan fouten van waarneming toe te schrijven. Bij verwijdering van den commutator werd de stroom dadelijk veel sterker, de afwijking der naald steeg van 49° op 62° , terwijl de verschillen tusschen de waarnemingen veel kleiner werden.

Toch scheen mij de verandering in M te groot toe om geheel door deze oorzaken verklaard te worden; — ten einde hieromtrent eenige meerdere zekerheid te verkrijgen, nam ik twee koperen draden N en N', die nog nooit door een stroom waren doorloopen en begon daarmede een nieuw onderzoek. Mijn hoofddoel daarbij was, om te zien: 1^o. of rood koper dezelfde anomalien vertoonde als geel koper; 2^o. of de verhooging van weêrstand, door een stroom veroorzaakt, blijvend was, en 3^o. of de draden, die tot nog toe steeds in dezelfde rigting door den stroom waren doorloopen, in de tegenovergestelde rigting denzelfden weêrstand hadden.

5 November:

$$\left. \begin{array}{l} A = 0,1598 \\ N = 0,1133 \\ A + N = 0,2692 \\ N = 0,1163 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Midden: } N = 0,1137 \\ \frac{A}{N} = 1,387 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Na } \frac{1}{2} \text{ uur zwakken stroom: } N = 0,1141 \\ \text{Na } \frac{3}{4} \text{ uur } \quad \quad \quad N = 0,1181 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad A + N = 0,2755 \end{array} \right\} \frac{A}{N} = 1,340.$$

Aangezien deze proeven niets bewezen, dan dat de weêrstand van N grooter werd, naarmate de stroom er langer doorging, en dus de temperatuur hooger werd, — een reeds lang bekend resultaat, — liet ik den stroom van een element van DANIELL, waarin het zwavelzuur door keukenzout vervangen was, gedurende 20 uren door N gaan en hervatte toen de meting.

De gemiddelde waarde van N uit 8 metingen, nadat deze weêrstand gedurende 20 uren aan dien stroom was blootgesteld geweest, was 0,1177. — Deze is $\frac{4}{117}$ van het bedrag grooter dan 0,1137, de weêrstand in 't eerste oogeblik, dat er door N een stroom gevoerd was; doch de allereerste waarde voor N gevonden, nadat de stroom 20 uur gecirculeerd had, bedroeg slechts 0,1167 en was dus kleiner dan die, gevonden nadat den vorigen dag de stroom slechts $\frac{1}{2}$ uur er door heen gegaan was (0,1181). — Deze proef en vele dergelijke bragten mij tot de overtuiging dat de *verandering in weêrstand veel meer te wijten is aan temperatuursverhooging gedurende de meting, dan aan een blijvenden invloed van vroegere stroomen.* — Alle proeven meê te deelen die mij tot dit resultaat geleid hebben, zou ons hier te ver voeren; ik laat alleen de voornaamste nog volgen, met de verzekering dat zij alle hetzelfde resultaat bevestigen.

15 November:

Midden uit 20 metingen:

$$A = 0,2210; M = 0,1915; N = 0,1673$$

Nadat de weêrstanden M en N den ganschen nacht aan den stroom van een element van DANIELL waren blootgesteld, werden zij dadelijk weêr gemeten, en vond ik:

16 November:

als midden uit 20 waarnemingen:

$$A = 0,2220; M = 0,1955; N = 0,1688.$$

Nu bleef N een half uur vrij van stroom, werd toen weêr bepaald, en was gedaald op:

$$N = 0,1670$$

dus tot hetzelfde bedrag als hij vroeger geweest was.

In dien tijd was M gedurende $\frac{3}{4}$ uur door een sterken stroom doorloopen, toen gemeten:

$$M = 0,2009$$

$$M = 0,1995 \text{ in omgekeerde rigting}$$

$$M = 0,1993 \text{ " de eerste "}$$

$$M = 0,1990 \text{ " " omgekeerde "}$$

Na een uur vrij geweest te zijn:

$M = 0,1970$. M keert dus eveneens tot het vorige bedrag 0,1955 terug, maar, zoo als ik dikwijls opmerkte, minder snel dan het rood koper.

In dien tijd was N gedurende $\frac{3}{4}$ uur aan den stroom van een element van DANIELL blootgesteld geweest en was toen:

$$N = 0,1766$$

$$\text{omgekeerd} \quad N = 0,1768$$

$$\text{eerste rigting} \quad N = 0,1765$$

$$\text{omgekeerd} \quad N = 0,1760$$

$$\text{Na een uur} \quad N = 0,1690$$

Ik meen uit deze, mijne proeven geregtigd te zijn tot de volgende conclusien:

I. Weêrstanden met grooter naauwkeurigheid te bepalen dan op $\frac{1}{100}$ van hun bedrag, is niet mogelijk, omdat die weêrstanden zeer veranderlijk zijn, en o. a. aan vele invloeden onderhevig zijn, die wij nog niet kennen.

II. De weêrstand van geel koper is veranderlijker dan die van rood koper.

III. De vermeerdering in weêrstand, door een stroom veroorzaakt, is niet blijvend.

IV. De weêrstand van een draad is in beide rigtingen dezelfde.

Op de 3^e conclusie moet ik de aanmerking maken, dat ik nog geene gelegenheid heb gehad mij te vergewissen of herhaalde sterke stroomen ook een blijvenden invloed achterlaten, dien men eerst op den langen duur kan opmerken.

Daar ik de weêrstandsverhoudingen, die mij bij de bepalingen der constante konden te pas komen, nu genoegzaam kende, zoo ging ik nu over tot het hoofddoel van mijn werk, dat uit 3 deelen bestond: 1^o. het onderzoek in hoeverre de afwijkingen van den magnetometer evenredig waren aan de stroomsterkte; 2^o. de bepaling van den weêrstand der draden β en γ van den magnetometer, en gepaard daarmee 3^o. de bepaling van de constante der draden en van de combinatiën daarvan in dezelfde of in tegengestelde rigting: $C_\alpha = C_\beta$, C_γ , $C_{\beta + \gamma}$, $C_{\beta - \gamma}$ en $C_{\alpha + \beta - \gamma}$ ¹⁾. De verhouding dezer constanten tot die der boussole, die wij C zullen noemen, werd op twee verschillende manieren gezocht, en daarna de waarde van C op de gewone wijze bepaald, door de hoeveelheid afgescheiden koper, die met eene zekere afwijking overeenstemt.

¹⁾ C_α , C_β , en C_γ stellen de constanten voor, waarmee de afwijking moet vermenigvuldigd worden, als de stroom door den draad α of β of γ om de naald gevoerd wordt. $C_{\beta + \gamma}$ is die constante, wanneer de stroom de draden β en γ zóó doorloopt dat de werking der beide draden de naald naar dezelfde zijde doet afwijken; $C_{\beta - \gamma}$, als de rigting waarin draad γ de naald doet afwijken tegengesteld is aan die, waarin draad β dit zou doen. $C_{\alpha + \beta - \gamma}$ is de constante, wanneer de stroom alle drie draden zóó doorloopt dat de werking van α en β de naald in de eene rigting, γ haar in de tegenovergestelde tracht te bewegen. De stroom van een element van DANIELL deed de naald bij de combinatie $\alpha - \beta$ slechts 2 streep = 2' 40" afwijken; ik rekende dus $C_\alpha = C_\beta$.

Dit geschiedde op twee manieren:

Volgens de eerste methode scheidde de stroom, die de boussole doorliep, zich in twee takken, waarvan de een een draad a doorliep, de ander door geleiddraden, van den weêrstand λ , door den draad β , γ of $\beta + \gamma$ der boussole gevoerd werd. — Nu werd tegelijkertijd de afwijking I der boussole en i van den magnetometer afgelezen, daarna de stroom verzwakt en diezelfde aflezing van 50 tot 50 streep herhaald.

Men heeft dan:

$$\text{Voor } \beta \dots C_{\beta} \times \dots i = \frac{a}{a + \lambda + \beta} \dots CI$$

$$\text{" } \gamma \dots C_{\gamma} \times \dots i_1 = \frac{a}{a + \lambda + \gamma} \dots CI_1$$

$$\text{" } \beta + \gamma \dots C_{\beta + \gamma} \times \dots i_2 = \frac{a}{a + \lambda + \beta + \gamma} \dots CI_2$$

$$\text{" } \beta - \gamma \dots C_{\beta - \gamma} \times \dots i_3 = \frac{a}{a + \lambda + \beta + \gamma} \dots CI_3$$

$$\text{" } a + \beta - \gamma \dots C_{a + \beta - \gamma} \times \dots i_4 = \frac{a}{a + \lambda + a + \beta + \gamma} \dots CI_4$$

waaruit:

$$\frac{a + \lambda + \beta}{a} \dots \frac{C_{\beta}}{C} \dots = \frac{I}{i} = \varphi \dots (1)$$

$$\frac{a + \lambda + \gamma}{a} \dots \frac{C_{\gamma}}{C} \dots = \frac{I_1}{i_1} = \pi \dots (2)$$

$$\frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \dots \frac{C_{\beta + \gamma}}{C} \dots = \frac{I_2}{i_2} = \rho \dots (3)$$

$$\frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \dots \frac{C_{\beta - \gamma}}{C} \dots = \frac{I_3}{i_3} = \tau \dots (4)$$

$$\frac{a + \lambda + a + \beta + \gamma}{a} \frac{C_{a + \beta - \gamma}}{C} = \frac{I_4}{i_4} = \psi \dots (5)$$

Verder werd nu bij elke dezer seriën nog eens op de boven beschreven wijze bepaald:

$$\frac{A}{a+\lambda+\beta} = p(6); \frac{A}{a+\lambda+\gamma} = q(7); \frac{A}{a+\lambda+\beta+\gamma} = r(8)$$

en

$$\frac{A}{a+\lambda+\alpha+\beta+\gamma} = s \dots \dots (9)$$

en ook afzonderlijk, door voor die waarneming een anderen draad voor den tak a te gebruiken, de verhouding:

$$\frac{a}{A} = t \dots \dots (10)$$

Nu heeft men uit (6), (7), (8), (9) en (10):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Uit (9) } \dots a + \lambda + \alpha + \beta + \gamma = \frac{1}{s} A \\ \text{" (8) } \dots a + \lambda \quad + \beta + \gamma = \frac{1}{r} A \\ \text{" (7) } \dots a + \lambda \quad + \gamma = \frac{1}{q} A \\ \text{" (6) } \dots a + \lambda + \beta = \frac{1}{p} A \\ \text{" (10) } \dots a = t A \end{array} \right\} \text{I.}$$

Door aftrekking volgt dus:

$$\left. \begin{array}{l} a = \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{r} \right) A \\ \beta = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{q} \right) A \\ \gamma = \left(\frac{1}{q} - \frac{1}{p} \right) A \\ a = t A \\ \lambda = \left(\frac{1}{q} - t - \frac{1}{r} + \frac{1}{p} \right) A \end{array} \right\} \text{II.}$$

Substitueert men de waarden van verg. (I) in vergg. (1), (2), (3), (4) en (5), dan volgt daaruit:

$$\begin{array}{l}
 \text{Uit (1) . . } \frac{1}{pt} \frac{C_{\beta}}{C} = \varphi \\
 \text{" (2) . . } \frac{1}{qt} \frac{C_{\gamma}}{C} = \pi \\
 \text{" (3) . . } \frac{1}{rt} \frac{C_{\beta+\gamma}}{C} = \vartheta \\
 \text{" (4) . . } \frac{1}{rt} \frac{C_{\beta-\gamma}}{C} = \tau \\
 \text{" (5) . . } \frac{1}{st} \frac{C_{\alpha+\beta-\gamma}}{C} = \psi
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Uit (1) . . } \\ \text{" (2) . . } \\ \text{" (3) . . } \\ \text{" (4) . . } \\ \text{" (5) . . } \end{array}} \right\} \text{III.}$$

waaruit:

$$\begin{array}{l}
 C_{\beta} \quad \quad = \varphi pt \times C \\
 C_{\gamma} \quad \quad = \pi qt \times C \\
 C_{\beta+\gamma} \quad = \vartheta rt \times C \\
 C_{\beta-\gamma} \quad = \tau rt \times C \\
 C_{\alpha+\beta-\gamma} = \psi st \times C
 \end{array}$$

Ik laat de proeven volgen: tabel I bevat de uitslagen van den magnetometer steeds naar ééne zijde; tabel II die naar de andere zijde, terwijl tabel III dubbele uitslagen bevat. In de eerste rij van elke tabel staan de uitslagen van den magnetometer (*i*), in de tweede rij die der Boussole (I), in de derde het quotient $\frac{I}{i}$, terwijl de vierde rij het verschil van elke waarneming met het midden bevat:

I.

Afwijking van den Magnetometer, naar de eene zijde der schaal (<i>i</i>).	Afwijkingen der Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i} = \frac{a + \lambda + \gamma Cy}{a c}$	Vershil met het Midden.
727,84	423,67	0,5821	— 0,0020
631,55	365,07	0,5781	+ 0,0020
534,21	309,87	0,5801	0,0000
434,42	251,97	0,5800	+ 0,0001
430,63	249,47	0,5793	+ 0,0008
333,41	193,01	0,5789	+ 0,0012
231,62	133,86	0,5779	+ 0,0022
122,50	71,16	0,5808	— 0,0007
64,90	37,92	0,5838	— 0,0037
		Midden 0,5801	

II.

Andere zijde der schaal (<i>i</i>).	I.	$\frac{I}{i}$	Vershil.
959,52	567,80	0,5911	— 0,0040
862,86	510,51	0,5916	— 0,0045
768,28	451,96	0,5896	— 0,0025
674,48	396,90	0,5885	— 0,0014
583,84	342	0,5858	+ 0,0013
474,94	277,66	0,5846	+ 0,0025
369,77	215,42	0,5836	+ 0,0035
275,02	160,76	0,5845	+ 0,0026
62,35	36,45	0,5845	+ 0,0026
		Midden $\frac{I}{i} = 0,5871$.	

Bij de beschouwing dezer twee tabellen, vallen twee zaken dadelijk in 't oog: 1°. de constante is grooter aan de eene zijde van den Meridiaan. Dit kan men verklaren door aan te nemen, dat het instrument niet volkomen in den Meri-

diaan staat, of dat de draden aan de eene zijde anders liggen dan aan de andere; 2° . Aan de eene zijde neemt de constante geregeld af, naarmate men den Meridiaan nadert, terwijl dit verschijnsel aan de andere zijde niet bestaat; ook dit vindt zijne verklaring dáárin, dat de draden in hunne ligging verschillen aan de beide zijden van den Meridiaan. Nu werd de stroom in beide instrumenten omgekeerd en dus dubbele uitslagen waargenomen.

III.

Afwijking Mag- netometer = i . Dubb. uitslagen.	Afwijkingen der Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i} = \frac{a + \lambda + \gamma}{a} \frac{C\gamma}{c}$	Vershil.
800	467,84	0,5845	— 0,0024
710,654	415,34	0,5845	— 0,0024
605,5	353,01	0,5830	— 0,0009
566,167	329,72	0,5823	— 0,0002
460,6	267,79	0,5814	+ 0,0007
410,77	238,63	0,5809	+ 0,0012
253,94	147,24	0,5800	+ 0,0021
146,62	84,63	0,5800	+ 0,0021

Midden 0,5821

De afname der constante, naarmate men den Meridiaan nadert, is hier zeer geleidelijk, doch zoo gering dat ik niet geloof, dat het noodig is die in rekening te brengen, daar de verandering der te meten grootheden, grooter is dan deze verschillen.

Den 21^{sten} December werden deze waarnemingen herhaald en als het midden uit acht seriën nemen wij:

$$\frac{a + \lambda + \gamma}{a} \cdot \frac{C\gamma}{C} = 0,5842 = (\pi).$$

Nu werd, in plaats van γ , de magnetometerdraad β in den

keten gebracht en de dubbele uitslagen van den magnetometer met die der boussole vergeleken.

Afwijking Magnetometer (draad β) i .	Afwijking der Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i} = \frac{a + \lambda + \beta}{a} \frac{C\beta}{C}$	Vershil.
788,04	472,24	0,5993	— 0,0039
774,66	463,28	0,5980	— 0,0026
605,32	361,44	0,5971	— 0,0017
510	304,16	0,5964	— 0,0010
415,88	247,45	0,5950	+ 0,0004
378,22	224,88	0,5946	+ 0,0008
212,10	125,98	0,5940	+ 0,0014
118,55	69,91	0,5902	+ 0,0052
63,95	37,77	0,5906	+ 0,0048

Midden 0,5954

22 November 0,6009

25 " 0,5999

" " 0,5995

26 " 0,5995

" " 0,6005

Midden $0,5993 = \frac{a + \lambda + \beta}{a} \frac{C\beta}{C} (\varphi)$

Ter bepaling der waarde $\frac{A}{a + \lambda + \gamma}$ hadden wij uit vroegere proeven:

$$\frac{A}{a + \lambda + \gamma} = 0,2230.$$

Den 23^{sten} November werden deze proeven herhaald:

$$\frac{A}{a + \lambda + \gamma} = 0,2234$$

$$" = 0,2240$$

$$" = 0,2231$$

$$" = 0,2231$$

Midden 0,2234

waaruit dus volgt:

$$\frac{A}{a + \lambda + \gamma} = 0,2232 (q)$$

Als het midden van vier reeksen, elke van 10 metingen vond ik:

$$\frac{A}{a + \lambda + \beta} = 0,4115 (p)$$

Nu werden de draden β en γ achter elkaar in den keten gebragt en de volgende vergelijkende metingen volbragt:

Dubbele Afwijking Magnetom. (ϵ).	Afwijking Boussole (I).	Quotient		Verschil.
		$\frac{I}{i} = \frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \times \frac{C\beta + \gamma}{c}$		
789,75	422,54	0,5350		0,0027
589,90	314,75	0,5337		0,0014
579,39	308,96	0,5332		0,0009
421,40	224,41	0,5325		0,0002
295,80	156,94	0,5306		0,0017
235,80	125,08	0,5305		0,0018
171,93	91,32	0,5312		0,0011
93,99	49,95	0,5313		0,0010
71,35	38,02	0,5341		0,0018
50,50	26,80	0,5308		0,0015

Midden 0,5323

Diezelfde draden β en γ worden nu tegengesteld geplaatst, zoodat de stroom beiden doorloopt, maar de werking van β de naald in eene andere rigting zou bewegen als die van γ .

Afwijking Magnetom. (i).	Afwijking Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i} = \frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \frac{C\beta - \gamma}{C}$	Verskil met het Midden.
330,31	572,06	1,732	- 0,009
288,86	498,77	1,727	- 0,004
253,77	437,90	1,726	- 0,003
226,26	390,74	1,727	- 0,004
203,53	350,74	1,723	0,000
166,94	286,45	1,716	+ 0,007
137,11	236,41	1,724	- 0,001
90,39	154,83	1,713	+ 0,010
67,87	116,16	1,711	+ 0,012
44,2	76,41	1,729	- 0,006
23,2	40,12	1,729	- 0,006
		Midden 1,723	

waaruit:
$$\frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \frac{C\beta - \gamma}{C} = 1,723.$$

Uit twee reeksen van waarnemingen vonden wij verder

$$\frac{A}{a + \lambda + \beta + \gamma} = 0,1623 (r)$$

en door eene meting, waarbij een andere draad de plaats van a innam, en deze regtstreeks met A vergeleken

$$a = 0,2270 A (t).$$

Eene reeks metingen waarbij draad $a + \beta - \gamma$ in den keten gebracht werd, gaf mij voor

$$\frac{a + \lambda + a + \beta - \gamma}{a} \frac{C a + \beta - \gamma}{C}$$

de waarde 19.

Wij hebben dus de vergelijkingen (zie pag. 152)

$$\frac{a + \lambda + \beta}{a} \cdot \frac{C_{\beta}}{C} = 0,5993 \dots \dots (\varphi)$$

$$\frac{a + \lambda + \gamma}{a} \cdot \frac{C_{\gamma}}{C} = 0,5842 \dots \dots (\pi)$$

$$\frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \cdot \frac{C_{\beta + \gamma}}{C} = 0,5323 \dots \dots (\delta)$$

$$\frac{a + \lambda + \beta + \gamma}{a} \cdot \frac{C_{\beta - \gamma}}{C} = 1,723 \dots \dots (\tau)$$

$$\frac{A}{a + \lambda + \beta} = 0,4115 \dots \dots (\rho)$$

$$\frac{A}{a + \lambda + \gamma} = 0,2232 \dots \dots (q)$$

$$\frac{A}{a + \lambda + \beta + \gamma} = 0,1621 \dots \dots (r)$$

$$\frac{a}{A} = 0,2270 \dots \dots (t)$$

$$\frac{a + \lambda + \alpha + \beta + \gamma}{a} \cdot \frac{C_{\alpha + \beta - \gamma}}{c} = 19 \dots \dots (\psi)$$

$$\frac{A}{a + \lambda + \alpha + \beta + \gamma} = 0,1270 \dots \dots (s)$$

Deze waarden substituerende in de vergelijkingen I, II en III van p. 15, heeft men uit II

$$\beta = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{q} \right) A = 1,685 A = 1,929 M.$$

$$\gamma = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{p} \right) A = 3,735 A = 4,277 M.$$

$$\alpha = \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{r} \right) A = 1,70 A = 1,9465 M.$$

$$a = t \quad A = 0,227 A = 0,260 M.$$

$$\lambda = \left(\frac{1}{q} - t - \frac{1}{r} - \frac{1}{p} \right) A = 0,518 A = 0,593 M.$$

Uit III.

$$\begin{aligned}
 C_{\beta} &= \varphi p t \times C = 0,05598 \times \text{Const. Boussole.} \\
 C_{\gamma} &= \pi q t \times C = 0,02960 \times \quad " \quad " \\
 C_{\beta + \gamma} &= \vartheta r t \times C = 0,01959 \times \quad " \quad " \\
 C_{\beta - \gamma} &= \varepsilon r t \times C = 0,06340 \times \quad " \quad " \\
 C_{\alpha + \beta - \gamma} &= \psi s t \times C = 0,547 \quad \times \quad " \quad "
 \end{aligned}$$

Wij kennen dus nu al de grootheden, die wij zochten, maar tot controle wilde ik nog de constanten regtstreeks vergelijken, door namelijk den zelfden zwakken stroom tegelijk door de boussole en den magnetomer te laten gaan, en de afwijkingen der beide instrumenten waar te nemen. Aan den éénen kant zijn deze waarnemingen onzekerder omdat de afwijkingen der boussole zeer klein moeten zijn, maar daar tegenover staat het groote voordeel, dat weerstandsveranderingen hier ten eenemale onverschillig zijn, daar die op beide instrumenten volkomen denzelfden invloed zullen hebben. Het quotient der gecorrigeerde aflezingen geeft dadelijk $\frac{C'}{C}$:

Draad β .

Afwijking Magnetometer (i).	Afwijking Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i} = \frac{C\beta}{C}$	Vershil.
119,45	6,775	0,05679	— 0,00029
290,35	16,29	0,05611	+ 0,00039
436,05	24,48	0,05614	+ 0,00036
706,85	40,112	0,05704	— 0,00054
823,15	46,587	0,05697	— 0,00047
900	50,841	0,05649	+ 0,00001

$$\text{Midden } 0,05650 = \frac{C\beta}{C}$$

Draad γ .

Afwijking Magnetometer (i).	Afwijking Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i} = \frac{C\gamma}{C}$	Vershil.
328,2	9,762	0,02981	- 0,00009
359,5	10,637	0,02965	+ 0,00007
429,35	12,662	0,02957	+ 0,00015
529,75	15,875	0,03007	- 0,00035
622,1	18,162	0,02980	- 0,00008
712,6	21,125	0,02932	+ 0,00040
805	23,825	0,02979	- 0,00007

$$\text{Midden } 0,02972 = \frac{C\gamma}{C}$$

Draad $\beta + \gamma$ in dezelfde rigting werkende.

Afwijking Magnetometer (i).	Afwijking Boussole (I).	Quotient $\frac{I}{i}$.	Vershil.
518,7	9,875	0,01910	0,00030
549,3	10,462	0,01912	0,00028
607,4	11,675	0,01930	0,00010
627,6	12,437	0,01990	0,00050
712,9	13,725	0,01933	0,00007
794,65	15,45	0,01956	0,00016

$$\text{Midden } 0,01940 = \frac{C\beta + \gamma}{C}$$

Draad $\beta - \gamma$ (de werking der draden tegengesteld).

419,45	26,56	0,06349	0,00018
477,17	29,9	0,06285	0,00046
541,75	34,31	0,06356	0,00025
603,65	38,49	0,06395	0,00064
650,4	40,97	0,06300	0,00031
685,65	43,24	0,06306	0,00025
724,21	45,91	0,06347	0,00016
826,45	52,23	0,06320	0,00011

$$\text{Midden } 0,06331 = \frac{C\beta - \gamma}{C}$$

Draad $\alpha + \beta - \gamma$.

Afwijking Magnetometer (<i>i</i>).	Afwijking Boussole (<i>I</i>).	Quotient $\frac{I}{i}$.	Vershil.
88,12	48,057	0,5453	— 0,0002
141,08	76,889	0,5450	+ 0,0001
333,55	181,569	0,5444	+ 0,0007
649,80	354,596	0,5457	— 0,0006
Midden 0,5451 = $\frac{Ca + \beta - \gamma}{C}$			

Vergelijken wij deze resultaten met die, door ons onderzoek langs anderen weg verkregen, dan hebben wij deze waarden:

Als dezelfde stroom beide instrumenten doorloopt.

$$\begin{aligned}
 C_{\beta} &= 0,05650. \\
 C_{\gamma} &= 0,02972. \\
 C_{\beta + \gamma} &= 0,01940. \\
 C_{\beta - \gamma} &= 0,06331. \\
 C_{\alpha + \beta - \gamma} &= 0,54510.
 \end{aligned}$$

Als de stroom, die den magnetomr. doorloopt een afgeleide stroom is der boussole.

$$\begin{aligned}
 C_{\beta} &= 0,05598. \\
 C_{\gamma} &= 0,02960. \\
 C_{\beta + \gamma} &= 0,01959. \\
 C_{\beta - \gamma} &= 0,06340. \\
 C_{\alpha + \beta - \gamma} &= 0,54700.
 \end{aligned}$$

Ik meen dat men bij deze soort van waarnemingen geene betere overeenstemming kan verwachten.

Het gebruik, dat men nu voor het doel dat ik mij voorstel, van deze verdeeling maken kan, zal ik met een enkel woord nader omschrijven.

Er is op het physisch kabinet te Leiden, behalve de beide galvanometers, die mij tot hertoe gediend hadden, nog eene tangenten boussole van RUHKORFF, die in halve graden verdeeld is, en waarvan de naald door den stroom

van een element van DANIELL omtrent 20 graden afwijkt; hiermede werd door mij, zoo als reeds vroeger door den Hr. BOSSCHA geschied was, de electromotorische kracht van een element van DANIELL en te gelijkertijd de constante van dat meetinstrument bepaald. — Daarna werd diezelfde bepaling verrigt met boussole die, wij boven met de verschillende draden-combinatiën van den magnetometer vergeleken hebben, en waarvan wij de constante C noemden. De eerste meting gaf ons de vergelijking:

$$D = aC' M (1)$$

waarin D de electromotorische kracht van het element en M den weêrstand van een geel koperen Leipziger kopij voorstelt, terwijl a een getal is, dat uit de proeven volgt, en C' de constante, welke door vergelijking van de scheikundige en magnetische werkingen van denzelfden stroom bepaald wordt. — Evenzoo vinden wij uit de meting met de boussole:

$$D = bC M (II)$$

deze C kon ik niet regtstreeks bepalen, maar wel mogt ik de waarden van D in verg. (I) en (II) aan elkaâr gelijk stellen, waaruit volgde:

$$aC' M = bC M$$

of

$$C = \frac{a}{b} C' (III).$$

Aangezien nu voor alle draden en combinatiën van draden van den magnetometer de verhouding hunner constante tot C bekend, en C nu zelf ook gevonden was, zoo was mijn doel bereikt en kende ik het getal waarmede ik de

afwijkingen van den magnetometer vermenigvuldigen moest om de sterkte van zeer zwakke stroomen uit te drukken in absolute eenheden.

Pogingen om langs dezen weg de electromotorische kracht van een zuurstof-waterstof element in absoluten maat te bepalen, zijn dan ook werkelijk gelukt, maar daarbij bleek tevens dat òf de electromotorische kracht òf de weêrstand, (die verbazend groot was) of beiden zoo veranderlijk waren, dat het noodzakelijk zal zijn den stroom alleen door de eerste uitslagen te meten, ten einde de resultaten onafhankelijk te maken van veranderingen waarvan de oorzaak tot nog toe geheel in het duister ligt.

The following are the principal results of the
 researches of the author on the subject of
 the nature of the human mind, and the
 extent of its powers. It is shown that
 the human mind is capable of receiving
 impressions from the external world, and
 of forming ideas of the objects of those
 impressions. It is also shown that the
 human mind is capable of reasoning, and
 of forming judgments on the basis of
 its reasoning. The author concludes that
 the human mind is a faculty of the
 soul, and that it is the source of all
 our knowledge and all our actions.

STELLINGEN.

STELLINGEN

PHILOSOFIE

De wijsheid is te weten van de oorzaken van
het oeg

II

De wijsheid van het verstand op het zinnelijke
kan, voor alle gronden van het zinnelijke, heel ver-
schillen, want de wijsheid van een zinnelijke mens
is niet die van een verstandigen mens, want
de wijsheid van een verstandigen mens is heel te doen.

III

De wijsheid, die men bij zinnelijke menschen
verstandig, hebben over het algemeen niet heel
van zinnelijkheid, die op de zinnelijke wijsheid van
zinnelijkheid gevoeld wordt.

STELLINGEN.

I.

De Irradiatie is te wijten aan de aberratie van het oog.

II.

De invloed van het scheepsijzer op het kompas kan, voor alle standen van het schip, nooit vernietigd worden door de werking van eene enkele massa ijzer; zoo als BARLOW dit met zijne ijzeren platen getracht heeft te doen.

III.

De toestellen, die men bij galvanische metingen gebruikt, hebben over het algemeen niet dien graad van juistheid, die op de tegenwoordige hoogte der wetenschap gevorderd wordt.

IV.

De methode van OHM ter bepaling der electromotorische kracht, is verre weg de beste.

V.

Om zwakke stroomen naar absoluten maat te meten, is het beter den multiplicateur te graduëren door vergelijking met minder gevoelige meetinstrumenten, waarvan de constante bekend is, dan de constante van den multiplicateur regtstreeks te bepalen, zoo als DU BOIS-REYMOND in zijne Untersuchungen über thierische Electricität (Bd. I p. 202) voorstelt.

VI.

Zeer te regt zegt JACOBI (Pogg. Ann. 58): »Die messung von Widerstanden, so bald sie mit einer der gegenwärtigen Bedürfnissen angemessene Genauigkeit vollführt werden soll, ist kein ganz so leichter Problem; . . es kommen dabei Umstände vor, die sich nicht leicht erklären lassen, und welche gehörig in Rechnung zu bringen die Folgezeit vorbehalten bleiben musz.»

VII.

Het is niet bewezen dat galvanische stroomen den weêrstand van een geleider blijvend veranderen.

VIII.

Het woord weêrstand moet uit de leer van het galvanisme verbannen en door gereduceerde lengte vervangen worden.

IX.

In het onlangs verschenen werkje: »Die Atomistische Wärmetheorie» neemt Dr. ZERNIKOW als basis zijner redenering, grootendeels datgene aan, wat hij wil bewijzen.

X.

Op de tegenwoordige hoogte der wetenschap kunnen wij niet spreken van een absoluut nulpunt der warmte, en de beschouwingen daaromtrent, uit PERSON'S bepalingen van latente warmte afgeleid, leiden tot niets.

XI.

Men heeft geen recht om in de mathematische theorie van het licht, in de waarde $s = \sqrt{\frac{e}{d}}$, e veranderlijk en d constant aan te nemen of omgekeerd.

XII.

De onmogelijkheid om de drukkingen te bepalen, door een ligchaam dat op meer dan drie punten

steunt, op elk der steunpunten uitgeoefend, is niet te wijten aan onvolkomenheid der analyse, maar volgt uit den aard van het vraagstuk.

XIII.

De wijze, waarop WEISSBACH in zijn »Lehrbuch der Ingenieur und Maschinen Mechanik,» Bd. II P. 495, de theorie voordraagt der horizontale watteraderen, die door den stoot van het water worden bewogen, is onjuist en leidt hem tot verkeerde formules.

XIV.

Een meridiaancirkel, die niet omgelegd kan worden, zoo als die te Greenwich, behoeft daarom volstrekt niet achter te staan bij de cirkels, waar dit wel het geval is.

XV.

De meridiaancirkel door STEINHEIL ontworpen, verdient, uit een theoretisch oogpunt, de voorkeur boven de meest gebruikelijke cirkels.

XVI.

De astronomie verkeert in een tijdperk, waarin de theorie de praktijk vooruit is.

XVII.

Ten onregte beweert men dat de ontdekking der vele asteroïden schadelijk zou zijn voor den vooruitgang der astronomie.

XVIII.

De proeven van KIRCHHOFF en BUNSEN geven ons geen recht te besluiten dat ijzer, calcium, magnesium, enz. in de atmosfeer der zon voorkomen.

XIX.

De netvaten zijn geen vervormde spiraalvaten.

XX.

Het is nog onbeslist of de stikstof der lucht als zoodanig door de planten wordt geassimileerd.

XXI.

Voor zoover de quaestie voor bewijs vatbaar is, kan men de eenheid van het menschengeslacht als bewezen aannemen.

XXII.

Zeer ten onregte spreekt men over het bestaan van verbindingen van zuren met bases.

XXIII.

Propionzuur kan niet als aethyl-mierenzuur beschouwd worden.

XXIV.

Ten onregte spreekt de voortreffelijke GERHARDT van „corps à sérier.”

XXV.

De leer der evenredigheden moet uit het lager onderwijs worden verbannen.

XXVI.

De spreuk »Ubi desunt vires, tamen est laudanda voluntas,» bevat eene onwaarheid.

XXVII.

Iodium kan de rol van chemische lichtstralen overnemen bij de bereiding van trichloor-azijnzuur.

