Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Bijdrage tot de kennis der electrolytische polarisatie

https://hdl.handle.net/1874/234880

Lt 40192. Phys. 9. Febr. 189

BIJDRAGE

TOT DE KENNIS DER

ELECTROLYTISCHE POLARISATIE.

PROEFSCHRIFT

DOOR

J. H. MEERBURG.

LEIDEN,
C. J. H. TRAP.
1894.

A. qu.
192

BIJDRAGE TOT DE KENNIS

DER

ELECTROLYTISCHE POLARISATIE.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS

DER

ELECTROLYTISCHE POLARISATIE.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Mr. M. S. POLS,

Hoogleeraar in de Faculteit der Rechtsgeleerdheid,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN

DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN.

op Vrijdag 9 Februari 1894, des namiddags te 3½ uren,

DOOR

JACOB HENDRIK MEERBURG

GEBOREN TE LEIDEN.

LEIDEN,
C. J. H. TRAP.
1894.

BIBLIOTHEEK DER UNIVERSITEIT TE UTRECHT

BOEKDRUKKERIJ VAN P. W. M. TRAP, LEIDEN.

Aan mijne Ouders.

Het is, bij het voltooien van dit proefschift, mij eene behoefte, mijn dank te betuigen aan U Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde der Leidsche Universiteit, die zooveel tot mijne wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen. Vooral tot U Hooggeleerde Heeren KAMERLINGH ONNES en LORENTZ, die zoozeer de liefde tot de natuurwetenschap bij mij hebt gekweekt, zij mijn dank gericht.

Moest ik de dagelijksche leiding bij mijne studien van mijne leermeesters ontberen toen ik de Leidsche Universiteit verliet, veel werd mij daarvoor in de plaats gegeven toen ik met U, Hooggeleerde JULIUS, Hooggeachte Promotor, als Uw assistent, in dagelijkschen omgang kwam. Door de wijze waarop Gij steeds belangstelde in mijn onderzoek, den onmisbaren steun dien ik daarbij van U ten allen tijde mocht ondervinden, maar ook door de vriendschap, die Gij mij steeds betoonde, hebt Gij mij blijvend aan U verplicht.

INHOUD.

INLEIDING . . . . . pag. 1
HOOFDSTUK I. Afleiding eener formule voor het verloop van den polariseerenden stroom . . . . „ 9
HOOFDSTUK II. Experimenteele bepaling van het verloop der polarisatie aan kathode en anode . . „ 23
HOOFDSTUK III. Experimenteele bepaling van het verloop van den polariseerenden stroom . . . . „ 80
HOOFDSTUK IV. De proef van ROOT . . . . . „ 102
HOOFDSTUK V. Een optische proef . . . . . „ 111
HOOFDSTUK VI. Conclusie . . . . . „ 112
STELLINGEN . . . . . „ 121

INLEIDING.

Heeft men zich in de laatste jaren, door middel van de vruchtbare hypothesen van VAN 'T HOFF en ARRHENIUS, eene heldere voorstelling kunnen vormen van de wijze waarop eene electrolytische oplossing de electriciteit geleidt, in veel mindere mate is dit het geval wanneer men zich de vraag stelt wat er geschiedt op de plaatsen waar de electriciteit de oplossing binnenkomt of verlaat. En geen wonder. Want op die plaatsen treden geheel nieuwe elementen, de ontledingsprodukten van de opgeloste stof, op en zij compliceeren het verschijnsel zoodanig dat men niet direkt kan uitmaken wat veroorzaakt wordt door deze, wat door de opgeloste stof zelve.

Het opvallend feit dat zich voordoet wanneer men electriciteit voert door eene electrolytische oplossing, is, dat in het algemeen de potentiaalsprong, die mogelijk bestaat aan het oppervlak der electroden, gewijzigd wordt. Die verandering heet de electromotorische kracht van de polarisatie. En eene eerste vraag die men zich stelt is: Waardoor wordt deze verandering veroorzaakt? Om deze vraag te kunnen beantwoorden zou men het mechanisme van het verschijnsel moeten kennen, een kennis die ons ontbreekt; en het is daarom noodig aangaande dit mechanisme hypothesen te stellen, om daarna de gevolgen dier hypothesen aan het experiment te toetsen.

De eenvoudigste voorstelling, en deze is dan ook de oudste [1]), is wel, dat men aanneemt dat de geringste toevoer van electriciteit eene ontleding van de opgeloste stof tengevolge heeft; het ontledingsprodukt zet zich op de electrode af, brengt een nieuwe electromotorische kracht in het spel, die, òf in staat is met de electromotorische kracht van de electriciteitsbron evenwicht te maken, en dan houdt elk verder verschijnsel op, òf dit niet is en dan gaan de electriciteitsstrooming en de ontleding der stof verder door. Dan is alles dus eene questie van contactelectriciteit: de ontledingsprodukten veranderen den aard van de electrode, daarom ook den potentiaalsprong.

Maar HELMHOLTZ verklaarde alle contact-potentiaalverschillen met behulp zijner electrische dubbellagen, en hij nam dus ook aan dat de verandering van den potentiaalsprong aan de electrode het gevolg was eener verandering dier dubbellagen [2]). De theorie der electrolytische dissociatie leidde er vervolgens toe om aan te nemen, dat de met electriciteit beladen ionen in de vloeistof een der lagen der dubbellaag vormen, terwijl de andere zich bevindt op de electrode. Doordien er eene zekere arbeid noodig is (galvanische constante, ook wel „Haftintensität") om de electriciteit aan de ionen te onttrekken, blijft de dubbellaag in stand. Zoo ontstond dus eene nieuwe voorstelling en het gewichtig onderscheid tusschen deze en de eerste is, dat bij de eerste het optreden van ontledingsprodukten een eisch is, bij de laatste daarentegen wordt aangenomen dat, wanneer de electromotorische kracht van de polariseerende batterij slechts blijft beneden een zeker bedrag, er volstrekt geen ontledingsprodukten gevormd worden. Het verschijnsel van het polariseeren

---

[1]) WIEDEMANN Electricität II p. 626. De oude opvatting der polarisatie als een overgangsweerstand ga ik hier stilzwijgend voorbij.
[2]) HELMHOLTZ: Ueber Electrische Grenzschichten Abh. I p. 856.

der electroden wordt geheel analoog aan de lading van een dubbelen condensator. Worden dus de electroden geladen door eene batterij waarvan de electromotorische kracht kleiner blijft dan zekere grootheid, dan moet bij depolarisatie dezelfde hoeveelheid electriciteit vrij komen die bij de polarisatie gebonden werd: „soweit (die Doppelschichten) nicht durch Diffusionsprocesse oder durch einen Rest metallischer Leitung im Electrolyten zerstört sind [1])."

Het is een bekend feit dat men de polariseerende electromotorische kracht niet zoo gering kan maken, of er kan nog steeds een blijvende stroom door de oplossing geconstateerd worden (reststroom). Dit feit is met beide voorstellingen aangaande het verschijnsel der polarisatie zooals we ze boven gaven, in strijd, en het is dus noodig eene nadere hypothese aan de grondhypothesen toe te voegen. Voor de eerste wordt zij daarin gevonden dat men aanneemt dat het ontledingsproduct, hetwelk aan de electrode ontstaat, wordt weggeleid door diffusie, hetzij naar het binnenste van het metaal der electrode (occlusie), hetzij naar het binnenste der oplossing. Als bij-hypothese voor de tweede voorstelling neemt HELMHOLTZ aan dat de stoffen (waterstof of zuurstof), die in de vloeistof of in de electrode zijn opgelost, en zich chemisch kunnen binden aan de produkten welke door de electrolyse zouden ontstaan, de afscheiding dier produkten mogelijk maken (convectie) [2]).

Nog eene andere voorstelling van het verschijnsel der polarisatie is die, welke WARBURG [3]) gegeven heeft. Deze ziet de oorzaak van althans een deel van het verschijnsel in een oplossen van het metaal der electrode in de omringende vloeistof, vooral door toedoen van de in de oplossing aanwezige zuurstof. Daar deze theorie niet zoo

---

[1]) HELMHOLTZ l. c.
[2]) H. Ueber Gasfreie Polarisation Abh. I. p. 828.
[3]) WARBURG. Wied. Ann. 38 1889 p. 321.

bekend is als de beide eerstgenoemden zal ik het onderzoek van WARBURG en zijne beschouwingen eenigszins uitvoerig bespreken.

WARBURG arbeidde met wat door hem luchtelementen werden genoemd. In hoofdzaak is dit een voltameter waarvan de electroden metaaldraden zijn, terwijl de eene zich bevindt in eene oplossing, waaruit alle zuurstof met zorg verdreven is, en de andere in eene oplossing, waarbij dit niet het geval is. Beide electroden vertoonen dan een potentiaalverschil en wel, in het algemeen, zoodanig dat de eerste een lagere potentiaal bezit dan de tweede. Met dezen toestel verrichtte WARBURG eenige experimenten waarbij de natuur der oplossing en het metaal der electrode werden gevarieerd. Zoo ontdekte hij eenige regelmatigheden die hem voerden tot zijne theorie. Deze komt hierop neder. Hij neemt aan, dat onder invloed van het in de oplossing of in de electrode opgeloste gas een chemische werking uitgeoefend wordt op het metaal der electrode, waardoor de natuur dier oplossing aan het oppervlak dier electrode eene verandering ondergaat. Dan zouden dus de electroden zijner luchtelementen staan in oplossingen die chemisch niet gelijk zijn: bij de eene electrode lost meer van het metaal op onder invloed van de aanwezige zuurstof dan bij de andere, waar die zuurstof ontbreekt. Het verschijnsel van het potentiaal-verschil is dus niet anders als eene electromotorische kracht tengevolge van een concentratie verschil, in den zin zooals HELMHOLTZ daarvan spreekt. Nemen we het geval van Hg in $MgSO_4$ oplossing, dan heeft men dus het volgende systeem te beschouwen: (vacuumelectrode)Hg | $MgSO_4 + xHgSO_4$ | $MgSO_4$ | $MgSO_4 + yHgSO_4$ | Hg (luchtelectrode) waarbij dan $y > x$.

Om deze theorie meer steun te geven werden eenige experimenten genomen.

1°. Er werd aangetoond dat Hg wordt opgelost door $MgSO_4$ oplossing waarin zich lucht bevindt, terwijl wan-

neer de lucht verwijderd wordt zelfs na 17 uur lang schudden in de afgefiltreerde vloeistof geen spoor *Hg* kan worden gevonden.

2°. De *Hg*-houdende $MgSO_4$-oplossing werd in het eene deel van een luchtelement gebracht, de niet *Hg* houdende in het deel waarin zich de andere electrode bevond. In dit geval bezat de eerste electrode hooger potentiaal dan de tweede.

Deze proeven bewijzen dus dat in een geval als boven werd beschouwd werkelijk een potentiaalverschil moet bestaan tengevolge van het meer of minder oplossen van *Hg* in $MgSO_4$ oplossing.

WARBURG toont daarna aan dat zijne theorie de door hem gevonden regelmatigheden bij het experimenteeren met zijne luchtelementen op eenvoudige wijze verklaart.

1°. Is een luchtelement gevuld met eene oplossing van het metaal der electrode dan zijn de electromotorische krachten gering. WARBURG berekent nam. dat het potentiaalverschil als de concentratie der oplossing van het electrode-metaal aan de electroden resp. m_1 en m_2 is, wordt voorgesteld door:

$$V = 0.0538 \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot log \frac{m_1}{m_2} \text{ volts.}$$

ϑ is de absolute temperatuur der oplossing ϑ_0 die van het vriespunt, ω de valentie van het zuur-radikaal. Is nu de oplossing die van een zout van het electrode-metaal dan zal $\frac{m_1}{m_2}$ zeer dicht bij 1 liggen, dus V bijna nul zijn.

2°. Zijn de electroden van het luchtelement *Hg* en de vloeistof eene oplossing van een chloride, dan zijn de potentiaalverschillen der electroden zeer gering. WARBURG verklaart dit door aan te toonen dat dan geen *Hg* in oplossing kan komen, daar dit dadelijk weer als onoplosbaar calomel wordt neergeslagen.

3°. Was het zout een sulphaat dan was het opvallend

dat het kleinste potentiaalverschil verkregen werd als het vrije zuur, H_2SO_4, werd gebruikt, terwijl het toch voor de hand ligt dat *Hg* gemakkelijker in H_2SO_4 dan in eene oplossing van een sulphaat zal oplossen. Dit werd ook direkt aangetoond, maar tevens werd bewezen dat *Hg* in H_2SO_4 oplost, zelfs wanneer de lucht zoo goed mogelijk verwijderd werd. Lost dus ook al *Hg* rijkelijker in H_2SO_4 op dan in eene sulphaatoplossing: dit geschiedt aan beide electroden van het luchtelement en het quotient $\frac{m_1}{m_2}$ kan hier zeer goed kleiner zijn dan in het andere geval.

Al deze proeven hadden voornamelijk betrekking op *Hg*. Toch wil WARBURG zijne theorie hier niet toe beperken. Zijn de electroden van het luchtelement van een edel metaal, *Ag*, *Au* of *Pt*, dan vertoonen zij evenzoo goed een potentiaalverschil als *Hg* en *Zn* electroden en in den zelfden zin; maar er is een onderscheid dat er op wijst dat veel minder van de stof in oplossing gebracht is dan in het laatste geval. De capaciteit der electroden is veel geringer. Konden bij *Zn* electroden 80 microfarad tot het potentiaalverschil der electroden geladen worden, zoo was bij de *Ag* en *Pt* electroden reeds na de lading van één microfarad eene vermindering van het potentiaalverschil merkbaar. In dit geval kan slechts eene zeer geringe electriciteitshoeveelheid geleverd worden, is dus slechts zeer weinig metaal in oplossing. WARBURG vond, dat als door middel der *Ag* electroden 1 microfarad tot 0.1 volt werd geladen, het potentiaalverschil dier electroden reeds merkbaar was afgenomen. Hij berekent dat dit gepaard ging met eene afscheiding van $0.11 \cdot 10^{-6}$ mg zilver.

Datgene wat betrekking heeft op de polarisatie van *Pt* in H_2SO_4 wil ik hier woordelijk laten volgen.

„Betrachten wir jetzt schliesslich den vielfach untersuchten Fall der Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsaüre, so stelle ich mir vor, dass vor der Polarisation an beiden Electroden eine geringe Menge Platin sich in Lösung befindet, dass durch den Strom an der Kathode *Pt* ausgefällt, an der Anode neues *Pt* in Lösung gebracht wird, und dass ein Theil der Polarisation auf der so entstandenen Concentrationsdifferenz der Platinlösung an den Electroden beruht. Dieser Theil kann erheblich grösser sein als die electromotrische Kraft des aus Platin und verdünnter Schwefelsaüre gebildeten Luftelements (0.01 – 0.02 *Volt*) da durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode die Verdünnung der Platinlösung viel weiter getrieben werden kann als durch die Entfernung der Luft mittelst der Wasserluftpumpe, und das nascirende SO_4 an der Anode viel stärker lösend wirken kann als der atmosphärische Sauerstoff."

Vergelijken we deze theorie der polarisatie met de beide eerste. Evenmin als bij de theorie van HELMHOLTZ treden ontledingsprodukten op, wanneer de electromotorische kracht niet te hoog is; maar bij HELMHOLTZ zijn het de ionen als zoodanig die, de eene helft der dubbellaag vormend, den potentiaalsprong veranderen; bij WARBURG zijn het de ionen die, na hunne electriciteit te hebben afgegeven, hetzij zich met het metaal der electrode verbinden en dat aldus in oplossing brengen, hetzij het reeds opgeloste gedeeltelijk neerslaan, en op deze wijze de concentratie van de oplossing van het metaal der electrode vergrooten of verminderen, en aldus de electromotorische kracht van het systeem wijzigen.

Geen dezer voorstellingen is met de bekende feiten in strijd; het is daarom noodig het verschijnsel nauwkeuriger te bestudeeren. Het onderzoek waarvan in dit proefschrift verslag zal worden gegeven, is daartoe eene poging, welke echter nog groote uitbreiding eischt.

Het scheen mij toe dat het belangrijk is om slechts met zulke electromotorische krachten te werken welke geen zichtbare ontleding veroorzaken, en dat tevens de invloed van de verwijdering van lucht moest worden nagegaan. Als punt van uitgang voor de numerische behandeling van het vraagstuk stelde ik mij de vraag: hoe is het verloop van de stroomsterkte met den tijd, wanneer een keten waarin zich een voltameter bevindt gesloten wordt met eene kleine electromotorische kracht van constant bedrag. Uit dit vraagstuk vloeiden van zelf andere voort, waarvan de behandeling geleidelijk bij het eerste zal aansluiten en welke ook op zich zelf voor de kennis van het verschijnsel der polarisatie van veel gewicht geacht moeten worden.

HOOFDSTUK I.

Er bestaan slechts weinig onderzoekingen die ten doel hebben het verloop na te gaan van de stroomsterkte met den tijd in een keten waarin zich een electrolyt bevindt, wanneer die keten gesloten wordt met eene constante electromotorische kracht kleiner dan die, waarbij zichtbare ontleding plaats heeft. Ik heb er slechts een kunnen vinden nl. van WITKOWSKI [1]) en deze verhandeling vormt dan ook het uitgangspunt mijner beschouwingen. WITKOWSKI stelt langs theoretischen weg eene formule op die de betrekking tusschen tijd en stroomsterkte voorstelt, welke formule later aan het experiment wordt getoetst. Zij blijkt zeer goed te voldoen. Ik acht echter deze overeenstemming tusschen theorie en experiment slechts schijnbaar, want de proeven worden over een niet zeer langen tijd uitgestrekt en daardoor is het gemakkelijk eene eenigszins gewijzigde formule aan te geven die minstens evengoed, in sommige gevallen beter, op de waarnemingen sluit. Men heeft daartoe slechts de grootheid $t^{-1/2}$ in zijne formule te veranderen in t^{-1}. Dan mist, wel is waar, de formule zijnen theoretischen grondslag, maar ik zal aantoonen dat de hypothese,

---

[1]) WITKOWSKI—WIED. Ann. 11 1880, p. 759.

waarop WITKOWSKI zijne formule bouwt, niet met het experiment in overeenstemming is, zoodat de formule van WITKOWSKI ook slechts eene ruwe benadering kan zijn.

THEORIE VAN WITKOWSKI.

WITKOWSKI stelt zich voor dat Pt electroden in $H_2 SO_4$ oplossing zijn geplaatst en met eene zekere kleine electromotorische kracht worden gesloten. Hij neemt dan verder aan dat aan de kathode waterstof ontstaat door toedoen van de HELMHOLTZ'sche convectie, dat deze waterstof in het platina der electrode indringt en dat dit de hoofdoorzaak is van den blijvenden stroom.

Zij op tijd t de stroomsterkte i en k het chemisch aequivalent van waterstof, dan is de geheele hoeveelheid waterstof sedert de sluiting van de keten ontwikkeld: $k \int_o^t idt$. Deze hoeveelheid neemt hij aan dat gedeeltelijk op het oppervlak der electrode blijft, gedeeltelijk naar binnen, door diffusie, wordt weggeleid. Het eerste deel is $s\vartheta$, wanneer s het oppervlak der electrode, ϑ de dichtheid van de waterstof daarop, voorstelt. Dit deel is oorzaak van de tegen-electromorische kracht der polarisatie. Het tweede deel is $s \int_o^\infty \varrho dx$, als ϱ de dichtheid is van de waterstof in de electrode op afstand k van het oppervlak (wij beschouwen de electrode voor dit geval als oneindig dik). Dan is dus:

$$k \int_o^t idt = s\vartheta + s \int_o^\infty \varrho dx \qquad (1)$$

Uit deze vergelijking moeten ϱ en ϑ geëlimineerd worden, zoodat er nog twee vergelijkingen bij opgesteld moeten worden. De eerste vindt WITKOWSKI door aan te nemen, dat de waterstof zich in de electrode volgens de gewone wetten der diffusie beweegt, zoodat:

$$\frac{\delta \varrho}{\delta t} = a^2 \frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2} \qquad (2)$$

De andere wordt geleverd door de toepassing van de wet van OHM. Hiertoe moet worden aangenomen, dat de tegenkracht der polarisatie evenredig is met de dichtheid van de waterstof op het oppervlak der electrode, iets wat in het algemeen niet geoorloofd is [1]) maar hier levert dit, zooals we later zullen aantoonen, geene bedenkingen op. Dus is:

$$i = \frac{E}{R} - \frac{m\vartheta}{R} \qquad (3)$$

E is de electromotorische kracht der polariseerende batterij. Er wordt dus ook aangenomen dat de tegenkracht der polarisatie alleen aan de kathode zetelt.

Differentieeren we (1) dan is in verband met (2):

$$i = \frac{s}{k}\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{a^2 s}{k}\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_{x=o} \qquad (4)$$

en elimineeren we uit deze en (3) ϑ dan volgt gemakkelijk door oplossing eener lineaire differentiaal-vergelijking:

$$i = Ae^{-pt} - \frac{ma^2}{R} e^{-pt} \int_o^t \left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o e^{pt}\, dt \qquad (5)$$

waarin $p = \frac{mk}{Rs}$ gesteld is.

Om $\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o$ te bepalen moet nu nog (2) worden opgelost. WITKOWSKI doet dit met de voorwaarden $\varrho = 0$ $t = 0$ en $x = 0$ $\varrho = \varrho_0 - \varrho_0 f(t)$. Hierin zou dan $f(t)$ eene zoodanige functie zijn, dat $f(0) = 1$ en de functie continue tot nul nadert bij aangroeiing van t tot oneindig. Deze laatste onderstelling is met de feiten niet in overeenstemming zooals later experimenteel zal worden aangetoond. In grove trekken aangegeven is het verloop van

---

[1]) BLONDLOT. Journal de Phys. (5) X 1881 p. 277.

ϱ voor $x = 0$ aldus: In zeer korten tijd bereikt de grootheid een maximum om daarna eerst sneller, vervolgens langzamer, weer af te nemen. Het maximum wordt bereikt lang voordat WITKOWSKI zijne eerste waarneming van de stroomsterkte verricht heeft.

Wij willen intusschen W. eerst in zijn betoog volgen. Onder de gestelde voorwaarden is de oplossing van (2):

$$\varrho = \frac{2\varrho_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du -$$

$$- \frac{\varrho_0}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t f(u) \frac{x}{(t-u)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-u)}} du. \quad (6)$$

Differentieeren we deze vergelijking naar x en stellen daarna $x = 0$ dan levert de eerste term $-\frac{\varrho_0}{a\sqrt{\pi t}}$. Den tweeden term behandelt W. op bijzondere wijze. Hij transformeert hem eerst tot:

$$F(x) = \frac{2\varrho_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} f\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) e^{-u^2} du$$

en berekent dan de coefficient van dx in den eersten term van de reeks waarin $F(dx)$ kan ontwikkeld worden. Hij vindt daarvoor $-\varrho_0 \frac{f(t) + t\, f'(\vartheta t)}{a\sqrt{\pi t}}$. Het is mij niet gelukt dit langs exacten weg te vinden. Nemen we het echter als juist aan dan wordt nu:

$$i = Ae^{-pt} + \frac{ma\varrho_0}{R\sqrt{\pi}} e^{-pt} \int_0^t \frac{e^{pt}}{t^{1/2}} dt -$$

$$- \frac{ma\varrho_0}{R\sqrt{\pi}} e^{-pt} \int_0^t [f(t) + t\, f'(\vartheta t)]\, e^{pt}\, t^{-1/2}\, dt.$$

Voor de middelste dezer drie termen schrijft W. eene benaderingswaarde (welke niet zoo gemakkelijk gevonden wordt als W. het doet voorkomen) terwijl de eerste en

laatste term worden verwaarloosd. Zoo krijgt hij ten slotte:

$$i = \frac{a\varrho_0 s}{k\sqrt{\pi}}\, t^{-1/2} \qquad (7)$$

Hierbij wordt dan verder nog een term $\beta(t)$ opgenomen, welke de uitdrukking moet zijn van de HELMHOLTZ'sche convectie; en deze moet dan volgens de experimenten van WITKOWSKI constant zijn, zoodat:

$$i = \frac{a\varrho_0 s}{k\sqrt{\pi}}\, t^{-1/2} + \beta$$

of

$$i = \alpha\, t^{-1/2} + \beta \qquad (8)$$

welke de formule is die W. aan zijne experimenten toetst.

Het eerste wat mij opviel was dat men zonder de verwaarloozingen van WITKOWSKI tot de formule (7) komt in eene vereenvoudigende vooronderstelling, die toch met het experiment vrij goed in overeenstemming is, beter dan de overeenkomstige van W. We hebben gezegd dat de grootheid ϑ en dus ook ϱ voor $x = 0$ zeer spoedig een maximum bereikt en dan afneemt. Deze afneming geschiedt vooral voor eenigszins groote t zeer langzaam en we moeten dus tot eene benaderende formule komen wanneer we $\varrho\,(x = 0)$ constant nemen. Dan moet dus (2) worden opgelost met de eenvoudiger voorwaarden:

$$\varrho = 0 \quad t = 0; \quad \varrho = \varrho_0 \quad x = 0.$$

De oplossing is:

$$\varrho = \frac{2\varrho_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2}\, du$$

waaruit

$$\left(\frac{\delta\varrho}{\delta x}\right)_o = -\frac{\varrho_0}{a\sqrt{\pi t}}.$$

Is ϑ constant dan wordt $\frac{d\vartheta}{dt} = 0$ en dan volgt uit (4)

reeds dadelijk, zonder gebruik te maken van de wet van OHM de vergelijking (7):

$$i = \frac{as\varrho_0}{k\sqrt{\pi}}\, t^{-1/2}$$

Hieruit blijkt dus duidelijk waarop eigenlijk de verwaarloozingen van WITKOWSKI neerkomen. De stroom is is nu een zuivere diffusie-stroom terwijl het opnemen van de uitdrukking van de wet van OHM onder de grondvergelijkingen overbodig is.

WIJZIGING VOLGENS DE THEORIE VAN WARBURG.

Alvorens nu na te gaan of we eene meer exacte formule kunnen vinden, door in aanmerking te nemen dat de grootheid $\varrho\,(x=0)$ niet constant is, zullen we nagaan of alleen de beschouwing van W. in staat is de verg. (7) op te leveren, of dat men tot deze vergelijking ook komt, uitgaande van de theorie van WARBURG. Inderdaad is dit het geval, juist wanneer we ook aannemen dat de polarisatie zeer spoedig constant is geworden en de stroom een diffusie stroom is. Zij toch C_0 de concentratie van de platina oplossing in de oplossing voor het begin der proef, door de geheele vloeistof constant; C_1 de concentratie aan de electrode gedurende de proef, welke dus constant blijft; C de veranderlijke concentratie in de oplossing gedurende de proef dan is:

$$a\int_o^t i\,dt = s\int_o^\infty (C - C_0)\,dx \qquad (9)$$

waarbij is aangenomen dat het oplossen en het neerslaan van het platina geschiedt volgens de gewone electrolytische wet van FARADAY, hetgeen onder deze omstandigheden volstrekt niet als zeker moet aangenomen worden. Onder de bovenste grens, oneindig, van de integraal $\int_o^\infty (C - C_0)\,dx$ hebbe men te verstaan eenen afstand van de electrode zoo groot, dat daar de concentratie nog

geene verandering heeft ondergaan. Anode en kathode moeten dus op genoegzamen afstand van elkaar gedacht zijn, zoodat zij geen invloed op elkaar uitoefenen kunnen.

Voor de diffusie van Pt in de oplossing nemen we de gewone diffusie-verg.:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = a^2 \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \qquad (10)$$

met de voorwaarden $C = C_0 \; t = 0$; $\quad C = C_1 \; x = 0$.

Differentiatie van (9) geeft:

$$\alpha\, i = a^2 s \left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_o$$

terwijl de oplossing van (10) is:

$$C = \frac{C_0}{2a\sqrt{\pi t}} \int_o^\infty \left(e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4a^2t}} - e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4a^2t}} \right) d\lambda + \\ + \frac{2C_1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^\infty e^{-\lambda^2} d\lambda$$

Differentieeren we deze uitdrukking naar x dan levert de tweede term weer $-\frac{C_1}{a\sqrt{\pi t}}$, welke we ook verkregen bij de beschouwing van Witkowski. Den eersten term φ stellende, vindt men:

$$\frac{\delta \varphi}{\delta x} = \frac{C_0}{a\sqrt{\pi t}} \int_o^\infty \left(-\frac{(x-\lambda)}{4a^2t} e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4a^2t}} + \frac{(x+\lambda)}{4a^2t} e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4a^2t}} \right) d\lambda$$

Dus:

$$\left(\frac{\delta \varphi}{\delta x}\right)_o = \frac{C_0}{2a^3\sqrt{\pi t^3}} \int_o^\infty \lambda\, e^{-\frac{\lambda^2}{4a^2t}}\, d\lambda = \frac{C_0}{a\sqrt{\pi t}}$$

Dus wordt:

$$\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_o = \frac{C_0 - C_1}{a\sqrt{\pi t}}$$

en dus

$$i = \frac{as\,(C_0 - C_1)}{\alpha\sqrt{\pi}}\, t^{-1/2}$$

welke verg. in vorm geheel met die van WITKOWSKI overkomt.

GEWIJZIGDE THEORIE VAN WITKOWSKI.

Gaan we nu na welke wijzigingen aan de formule moeten aangebracht worden, wanneer we in aanmerking nemen dat de polarisatie van de waterstof, zooals het experiment leert, niet constant blijft. We wenden ons dus weder tot de beschouwing van WITKOWSKI. In dit geval blijven de formules (1) en (2) nog geheel dezelfde, maar de voorwaarden waaronder (2) moet worden opgelost zijn:

$$t = 0 \qquad \varrho = 0; \qquad x = 0 \qquad \varrho = \varphi(t).$$

Verder wil ik aan (1) toch ook nog eene kleine verandering aanbrengen. Daarin stelt ϑ voor de dichtheid van de waterstof op het oppervlak, dus eene oppervlaktedichtheid. Willen we er eene ruimte-dichtheid onder verstaan dan moeten we schrijven, als ε de dikte van de laag is op de electrode die de tegenkracht der polarisatie bepaalt:

$$k\int_o^t i\,dt = s\varepsilon\vartheta + s\int_o^\infty \varrho\,dx$$

en nu kunnen we onder ϑ verstaan de waarde die ϱ aanneemt voor $x = 0$. De oplossing der partieele diff. verg. wordt nu:

$$\varrho = \frac{x}{2a\sqrt{\pi}}\int_o^t \varphi(\lambda)\, e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-\lambda)}}\,(t-\lambda)^{-3/2}\,d\lambda \quad (11)$$

welke weer moet dienen om $\left(\frac{\delta\varrho}{\delta x}\right)_o$ te bepalen, want we kunnen nu analoog met (4) schrijven:

$$i = \frac{s\varepsilon}{k}\left(\frac{\delta\varrho}{\delta t}\right)_{x=o} - \frac{a^2 s}{k}\left(\frac{\delta\varrho}{\delta x}\right)_{x=o}$$

of ook:

$$i = \frac{s\varepsilon a^2}{k}\left(\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2}\right)_o - \frac{a^2 s}{k}\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o \qquad (12)$$

Differentiatie van (11) geeft nu:

$$\frac{\delta \varrho}{\delta x} = \frac{1}{2a\sqrt{\pi}}\int_o^t \varphi(\lambda) e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-\lambda)}} (t-\lambda)^{-3/2} d\lambda -$$

$$-\frac{x^2}{4a^3\sqrt{\pi}}\int_o^t \varphi(\lambda)\, e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-\lambda)}} (t-\lambda)^{-5/2} d\lambda.$$

Stellen we hierin $x = 0$ dan wordt de eerste term oneindig groot, want voor dezen term kan worden geschreven $\frac{\varrho}{x}$ en voor $x = 0$ wordt $\varrho = \varphi(t)$, eene eindige waarde. De tweede term zal dus ook oneindig groot moeten worden daar $\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o$ eene eindige waarde moet bezitten. Om de waarde der functie te bepalen voor $x = 0$, herleiden we ze eerst door de substitutie $u = \frac{x}{2a(t-\lambda)^{1/2}}$ tot:

$$\frac{\delta \varrho}{\delta x} = -\frac{2}{x\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) e^{-u^2}(2u^2-1)du.$$

Voor $u = 0$ wordt deze functie $\frac{0}{0}$. Nu is:

$$\varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) = \varphi(t) - \frac{x^2}{4a^2u^2}\varphi'(t) + \ldots\ldots$$

$$+ (-1)^n \left(\frac{x^2}{4a^2u^2}\right)^n \frac{(1-\vartheta)^{n-1}}{1^{n-1/1}} \varphi^{(n)}\left(t - \frac{\vartheta x^2}{4a^2u^2}\right);$$

dus:

$$\frac{\delta \varrho}{\delta x} = -\frac{2}{x\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi(t)\, e^{-u^2}(2u^2-1)\, du +$$

$$+\frac{x}{2a^2\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi'(t)\, e^{-u^2}\left(2 - \frac{1}{u^2}\right)du + \ldots\ldots$$

Voor $x = 0$ worden alle termen aan de rechterzijde onbepaald. Door toepassing echter van de gewone regels voor de bepaling van onbepaalde functies vindt men gemakkelijk:

$$\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o = -\frac{\varphi(t)}{a\sqrt{\pi t}} - \frac{\varphi'(t)}{a\sqrt{\pi t}}\, t + \frac{\varphi''(t)}{2.3a\sqrt{\pi t}}\, t^2 - \ldots$$

$$+ (-1)^n \frac{\varphi^{(n)}(t)}{1^{n/1}\,(2n-1)a\sqrt{\pi t}}\, t^n + \ldots$$

of:

$$\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o = -\frac{\varphi(t)}{a\sqrt{\pi t}} + \sum_1^{\infty} (-1)^n \frac{\varphi^{(n)}(t)}{1^{n/1}\,(2n-1)a\sqrt{\pi t}}\, t^n$$

Deze reeks kan gemakkelijk in den vorm van een bepaalde integraal worden geschreven nam.:

$$\left(\frac{\delta \varrho}{\delta x}\right)_o = -\frac{\varphi(t)}{a\sqrt{\pi t}} + \frac{1}{a\sqrt{\pi t}} \int_1^{\infty} \left\{ \varphi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \varphi(t) \right\} dz$$

hetgeen blijkt wanneer we den vorm onder het integraalteeken volgens het theorema van TAYLOR ontwikkelen en integreeren.

Nu moet nog $\left(\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2}\right)_o$ worden bepaald. We vinden door differentiatie van $\frac{\delta \varrho}{\delta x}$, er oplettend dat $\varphi(0) = 0$, en partieële integratie:

$$\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2} = \frac{8}{x^2\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) u^2 \left(u^2 - \frac{3}{2}\right) e^{-u^2}\, du$$

welke functie weder is van den vorm $\frac{0}{0}$ voor $x = 0$.

Door differentiatie vinden we:

$$\left(\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2}\right)_o = Lim \left\{ -\frac{4}{x\sqrt{\pi}}\, \varphi(0)\, e^{-\frac{x^2}{4a^2u^2}} \frac{x^2}{4a^2 t} \left(\frac{x^2}{4a^2 t} - \frac{3}{2}\right) \frac{1}{2a\sqrt{t}} - \right.$$

$$\left. - \frac{4}{x\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi'\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) \frac{2x}{4a^2u^2}\, e^{-u^2} u^2 \left(u^2 - \frac{3}{2}\right) du \right\}.$$

Dus daar $\varphi(0) = 0$

$$\left(\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2}\right)_o = -\frac{2}{a^2 \sqrt{\pi}} \int_o^\infty \varphi'(t)\, e^{-u^2} \left(u^2 - \frac{3}{2}\right) du$$

en daar:

$$\int_o^\infty e^{-u^2} du = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \qquad \text{en} \int_o^\infty u^2 e^{-u^2} du = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}$$

wordt:

$$\left(\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2}\right)_o = \frac{\varphi'(t)}{a^2} \ .$$

hetgeen ook wel direkt had gevonden kunnen worden.

Zoo verkrijgen we dus bij substitutie in (12):

$$i = \frac{s\varepsilon}{k} \varphi'(t) + \frac{sa}{k\sqrt{\pi t}} \varphi(t) - \frac{sa}{k\sqrt{\pi t}} \int_1^\infty \left[\varphi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \varphi(t)\right] dz \quad (13)$$

Tot zoover is de afleiding volkomen exact. Er is nog geen gebruik gemaakt van de wet van Ohm. Deze zou kunnen dienen om $\varphi(t)$ te elimineeren. Daarbij stuit men echter op groote moeilijkheden. Wanneer we de uitdrukking gaven in den vorm zooals Witkowski die bezigt, dan zouden we eene groote onjuistheid begaan, daar we de polarisatie der anode geheel buiten beschouwing zouden laten en deze is toch, zooals latere proeven zullen leeren, verre van nul. We moeten dus omtrent het gedrag der zuurstof aan de anode eene hypothese stellen. Het meest voor de hand ligt aan te nemen, dat de zuurstof zich evenzoo gedraagt als de waterstof. Dan verkrijgen we dus door beschouwing der anode een dergelijke vergelijking als (13), met andere constanten en $\varphi(t)$ vervangen door $\psi(t)$. De uitdrukking van de wet van Ohm wordt dan, als we aannemen dat de electromotorische kracht der polarisatie evenredig is aan de oppervlakte-dichtheid:

$$i = \frac{E}{R} - m\frac{\varphi(t)}{R} - n\frac{\psi(t)}{R}.$$

en uit de drie aldus verkregen vergelijkingen moeten dan $\psi(t)$ en $\varphi(t)$ worden geelimineerd. Dit stuit op groote

mathematische moeilijkheden. Willen we eenvoudig aannemen dat alle zuurstof op de electrode blijft, dan is de uitdrukking van de wet van OHM:

$$i = \frac{E}{R} - m\frac{\varphi(t)}{R} - \frac{nl}{R}\int_o^t i\,dt;$$

maar ook in dit geval zijn de mathematische moeilijkheden groot. We zullen dus hierop niet verder ingaan maar ons bepalen tot de verg. (13). Een experimenteel onderzoek moet den vorm $\varphi(t)$ leeren kennen en evenzoo moet het experiment leeren in hoeverre vereenvoudigingen aan de verg (13) aangebracht kunnen worden. Dit echter in een volgend hoofdstuk.

WIJZIGING VOLGENS DE THEORIE VAN WARBURG.

Zien we nu nog wat de theorie van WARBURG geeft. Uit gebrek aan beter nemen we ook hier weer de electrolytische wet van FARADAY als geldend aan, dus stellen we dat aan de kathode evenveel wordt neergeslagen als aan de anode opgelost. In dit geval komen we tot dezelfde formule als boven gevonden werd. Inderdaad zijn de formules waarvan we uitgaan weder (9) en (10), terwijl de oplossing van (10) nu met de voorwaarden $C = C_0$, $t = 0$ en $C = \varphi(t)$, $x = 0$ bijna geheel gelijk wordt aan (11), op één term na die bij de bepaling van $\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_o$ geeft $\frac{C_0}{a\sqrt{\pi t}}$, zooals op pag. 15 werd afgeleid. Verder vervalt in de eindformule de term met $\varphi'(t)$ zooals duidelijk is, daar deze afkomstig is van den term met $\left(\frac{\delta^2 \varrho}{\delta x^2}\right)_o$ welke term in de vergelijking, verkregen door differentiatie van (9), niet voorkomt. Hier verkrijgen we dus:

$$i = \frac{as\,C_0}{a\sqrt{\pi t}} - \frac{as}{a\sqrt{\pi t}}\varphi(t) + \frac{as}{a\sqrt{\pi t}}\int_1^\infty \left[\varphi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \varphi(t)\right] dz.$$

waarin nu $\varphi(t)$ voorstelt de concentratie in de uiterste laag tegen de electrode, welke laag de electromotorische kracht der polarisatie bepaalt.

Uit deze formule $\varphi(t)$ door toepassing van de wet van OHM te elimineeren, wordt even moeilijk als in het eerste geval. De uitdrukking dier wet is nu:

$$i = \frac{E}{R} - \frac{A}{R} \log \frac{\varphi(t)}{2C_0 - \varphi(t)}$$

volgens de theorie der concentratiestroomen; $2C_0 - \varphi(t)$ is de concentratie aan de niet beschouwde electrode.

Bij deze theorie is de beschouwing van anode of kathode onverschillig; beide geven de verg (9). Toch behoeven de polarisaties aan beide electroden niet even groot te zijn. Immers, als $\chi(t)$ het verschil is tusschen de concentratie aan een der electroden en de concentratie voor het begin der proef C_0, dan is voor de eene electrode de polarisatie $A \log \frac{C_0 + \chi(t)}{C_0}$. Nemen we nu aan dat de wet van FARADAY geldt dan is de concentratie aan de andere electrode op tijd t, $C_0 - \chi(t)$; want daar er evenveel aan de anode oplost als er aan de kathode neerslaat kan het niet anders of het verschil tusschen de concentraties op een bepaald oogenblik en de oorspronkelijke is voor de opvolgende lagen aan beide electroden geheel gelijk met tegengesteld teeken, m. a. w. de diffusie verloopt aan beide electroden op dezelfde wijze maar in tegengestelden zin. De polarisatie aan de andere electrode is dus $A \log \frac{C_0}{C_0 - \chi(t)}$ of $- A \log \frac{C_0 - \chi(t)}{C_0}$. De polarisaties aan anode en kathode zijn dus niet even groot.

Het blijkt dus dat ook de theorie van WARBURG dezelfde formule (13) geeft. We zien dus dat de toetsing dezer formule op zich zelf niet kan leiden tot de oplossing der vraag naar de natuur der polarisatie. Het feit dat de waarnemingen van WITKOWSKI vrij nauwkeurig op zijne

formule sluiten, zou misschien het bewijs geacht worden voor de juistheid zijner uitgangspunten. Maar behalve dat, zooals wij hebben aangetoond, zijne redeneering niet overal juist is, zien we hier dat men niet van dezelfde grondstellingen behoeft uit te gaan om tot dezelfde eindformule te geraken.

HOOFDSTUK II.

In de formule, welke we vonden voor het verloop der stroomsterkte met den tijd, trad eene functie $\varphi(t)$ op waarvan de theoretische bepaling moeilijkheden oplevert. Deze functie stelt voor de dichtheid der waterstof op de kathode, in de theorie van WITKOWSKI; in de theorie van WARBURG wordt deze functie de concentratie der platina-oplossing aan eene der electroden. Beide grootheden hangen direkt samen met den potentraalsprong aan de betreffende electrode. Voor het geval dat $\varphi(t)$ de waterstofdichtheid voorstelt, stellen wij haar eenvoudig evenredig met de polarisatie. Zooals wij reeds opmerkten is dit in het algemeen niet juist, althans is deze zaak niet met zekerheid uitgemaakt; maar wanneer, zooals blijken zal dat hier het geval is, de polarisatie slechts geringe veranderingen ondergaat, geloof ik dat de onderstelling geen bedenkingen oplevert. Stelt $\varphi(t)$ de concentratie der platina-oplossing voor, dan wordt de samenhang tusschen de polarisatie en deze grootheid iets ingewikkelder, daar dan de polarisatie met den logarithmus van $\varphi(t)$ evenredig is.

In beide gevallen is het dus gewenscht, willen we $\varphi(t)$ leeren kennen, het verloop der polarisatie, voornamelijk aan de kathode, te bepalen.

Een onderzoek naar dat verloop werd reeds vrij uit-

voerig verricht door FROMME [1]). Echter zouden slechts enkele der tabellen door hem gegeven voor mijn doel geschikt zijn, en deze zijn niet zoo heel nauwkeurig, terwijl de polariseerende kracht nergens kleiner is dan 1 volt. Maar er zijn nog meer redenen die mij deden besluiten een dergelijk onderzoek te verrichten. Ten eerste wilde ik het verloop der polarisatie kennen voor een vorm en grootte der electrode als die waarmede ik ook het stroomverloop zou nagaan, en dan wilde ik dat verloop ook zoo volledig mogelijk nagaan. FROMME bemoeit zich namelijk alleen met het verloop bij grootere waarden van t; alles wat geschiedt binnen de eerste minuut laat hij buiten beschouwing; slechts in enkele gevallen geeft hij waarnemingen betreffende de polarisatie 0,5 min. na sluiting van den stroom. Bovendien had ik tegen de methode, welke FROMME volgde, eenige bedenkingen, die bij mij de vraag deden opkomen of de resultaten van FROMME wel geheel zeker waren.

FROMME onderzocht volgens de methode van FUCHS [2]). Bij deze methode wordt de polarisatie der beide electroden, ieder afzonderlijk, gedurende den doorgang van den stroom gemeten, doordien men het potentiaalverschil bepaalt tusschen een dier electroden en een hulpelectrode, die zich achter de electrode in dezelfde vloeistof bevindt; eerst voordat de stroom doorgaat, en vervolgens op het oogenblik waarop men de polarisatie meten wil. Bij FROMME waren in een bak met zwavelzuur — dit is de oplossing waarmede FROMME uitsluitend gewerkt heeft — twee platinaplaatjes tegenover elkaar gesteld op een afstand van $\pm$ 3,5 cm. Deze vormden de hoofdelectroden, welke den stroom moesten toevoeren en weg leiden. Achter ieder van deze — d. w. z. niet op den weg van

---

[1]) FROMME. WIED. Ann. 29. p. 497; 30. p. 77, p. 320, p. 503.
[2]) WIED. Electricität II, p. 671.

den stroom — was een volkomen aan de eerste gelijke hulpelectrode geplaatst. Dit was de electrode waarvan de potentiaal met die van de vóór haar geplaatste vergeleken moest worden.

Mijn bedenkingen tegen deze methode zijn tweeledig. Ten eerste acht ik den afstand tusschen de beide electroden onderling wel wat gering. Wanneer men den langen duur der proeven in aanmerking neemt is de stelling niet gewaagd, dat, hetzij door diffusie, hetzij door stroomingen, de verschijnselen aan de eene electrode op die aan de andere van invloed zijn geweest, vooral wanneer men zich stelt op het standpunt van de theorie van WARBURG. Maar ten tweede, en deze zaak acht ik belangrijker, voldeed de methode niet aan den eisch die bij de methode van FUCHS steeds gesteld moet worden nl. dat de hulpelectrode is een z. g. niet-polariseerbare. Elke meting van de potentiaalverschillen gaat gepaard met electriciteitsbeweging door de hulpelectrode, en zoo deze dus polariseerbaar is komt er nog eene veranderlijke electromotorische kracht in het spel, waarvan het bedrag niet kan worden aangegeven. Wel bepaalde FROMME zijne potentiaalverschillen met behulp van een electrometer van MASCART, welke eene zeer geringe capaciteit bezit, maar het is bekend dat zeer geringe hoeveelheden electriciteit zeer merkbare polarisatie veroorzaken kunnen. Had FROMME bij elk der electroden nog eene vergelijkingselectrode geplaatst dan had hij deze bedenking kunnen voorkomen.

METHODE VAN ONDERZOEK.

Ik wilde in de eerste plaats nagaan of de geringe afstand der electroden op de resultaten van FROMME van invloed geweest kan zijn. De toestel die hiervoor gebezigd werd is in fig. 1 afgebeeld. De electroden, bestaande uit cirkelvormige platinaschijfjes — middellijn ± 1 cm. —

waren aan de beide uiteinden van een glazen buis ingesmolten. De afstand tusschen beide bedroeg ± 23 cm. De hulpelectroden bevonden zich niet zooals bij FROMME achter de hoofdelectroden, maar waren er tusschenin geplaatst. Deze hulpelectroden waren van eigenaardige constructie. Er waren namelijk aan de hoofdbuis twee dunnere zijbuisjes gesmolten van 10 cm. lengte. Deze bevatten ieder een capillair buisje dat naar het uiteinde bij *C* en *D* iets was verwijd, zoodat er ruimte was voor de opneming van een platinadraad die, zonder met de ruimte tusschen de wijde buis en het capillair buisje in geleidend verband te staan, buiten de buis uitkwam. De glasmassa was bij *C* en *D* tot een geheel dichtgesmolten. De capillaire buisjes bezaten een inwendigen diameter van ± 0.2 mm., terwijl het capillaire deel ± 4 cm. lang was. De platinadraden moesten dienst doen als hulpelectroden. Daartoe moesten zij dus niet-polariseerbaar gemaakt worden, hetgeen eenvoudig geschiedde door ze zoo volledig mogelijk met waterstof te verzadigen. HELMHOLTZ [1]) heeft namelijk aangetoond dat platina, zoo goed mogelijk met electrolytisch ontwikkelde waterstof verzadigd, zich gedraagt als eene niet-polariseerbare electrode. De verzadiging geschiedde langzaam, met eene batterij van eenige $Cu \mid H_2 SO_4 \mid Zn$ elementjes. Als anode diende eene vijfde electrode *E*, die zich bevond op de plaats in de figuur aangegeven. Zij was gescheiden van de ruimte *AB* door een capillair stuk (lumen ± 0.5 mm.) dat diende om te beletten dat de zuurstof, bij *E* ontwikkeld, bij de electroden *A* en *B* zou komen. Het bolletje dat *E* bevatte werd na de verzadiging zoo noodig nog eens uitgekookt. Practische gronden van vulling enz. bepaalden verder den vorm van het apparaat zoo als in de figuur is aangegeven. Waren de hulpelectroden met

---

[1]) HELMHOLTZ Abh. I p. 830.

waterstof verzadigd dan bleef de toestel nog een dag rustig staan, waarna hij voor de bepalingen gereed was. Het niet-polariseerbaar zijn der hulpelectroden was in het algemeen zeer bevredigend. Hieronder zullen hieromtrent nog eenige opgaven volgen. Meestal echter toonden zij zich eenigermate polariseerbaar wanneer de hoeveelheden electriciteit die er door geleid werden, aanmerkelijk waren; maar wanneer zij bij de metingen gebruikt werden, werd er steeds voor gezorgd dat de hoeveelheden zeer gering waren, zoodat er geen merkbare verandering het gevolg van was. Een der hulpelectroden werd alleen bij de metingen gebruikt, terwijl de andere alleen diende om de onveranderlijkheid van de eerste te controleeren.

De methode volgens welke ik onderzocht, was in principe ook die van Fuchs, welke trouwens de eenige methode is die veroorlooft de polarisatie van elk der electroden afzonderlijk gedurende den doorgang van den stroom te meten. Toch waren eenige wijzigingen aangebracht die de nauwkeurigheid der metingen verhoogden.

Bij de bepalingen werd aldus gehandeld: De electroden A en B werden gepolariseerd met electromotorische krachten van verschillend bedrag, door ze in verbinding te brengen met twee punten van een keten waardoor een constante stroom liep. Schematisch is dit in figuur 2 aangegeven. De batterij P bestond uit 6 Meidinger elementen 3 aan 3 naast elkaar tot een batterij van 2 elementen vereenigd. In de keten die de beide polen sloot bevonden zich een galvanometer G en de beide gelijke weerstandsbanken H_1 en H_2. De galvanometer diende om het constant zijn van den stroom te kunnen beoordeelen, hetgeen niets te wenschen overliet. Maanden lang bleef de stroom constant wanneer de keten voortdurend met een geschikten weerstand gesloten bleef (1100 ohm) en de elementen met zorg waren ineengezet. Met de beide eindknoppen van de bank H_2 waren nu A en B

geleidend verbonden en naarmate men nu met die bank meer of minder weerstand invoegde, kon de polariseerende kracht naar willekeur worden gewijzigd. Steeds werd dan met de bank H_1 evenveel weerstand in de keten ingelascht als er met H_2 werd uitgenomen en omgekeerd.

In de keten ABH_2 was verder een galvanometer van EDELMANN geplaatst, waaromtrent eenige bijzonderheden, hier van geen belang, in hoofdstuk III gegeven zullen worden.

Het deel links in de figuur stelt de inrichting voor, die diende om de potentiaalverschillen te meten. Q is eene batterij van 6 achter elkaar geschakelde MEIDINGER-elementen [1]). De stroom hiervan werd geleid door eene sinusboussole, S, VAN EDELMANN en door twee groote gelijke weerstandsbanken, R_1 en R_2. De sinus-boussole veroorloofde de hoeken van uitwijking tot op minuten nauwkeurig te meten. Zij werd gedurende de metingen eenige malen met behulp van een zilvervoltameter geijkt. Ik besteedde aan die bepalingen veel zorg, maar het magnetisch veld in het laboratorum bleek zoo veranderlijk, dat ik geloof dat mijne opgaven tot een bedrag van 1% foutief kunnen zijn. Daar echter de metingen relatief zijn, is dit van ondergeschikt belang.

Evenals in de eerste keten werd ook in de tweede de stroomsterkte steeds constant gehouden met behulp van de beide weerstandsbanken. Van de eindknoppen van de eene, R_2, voerden twee draden; de een kon met de punten A of B in verband worden gebracht, de ander kon met één pool van eenen capillair-electrometer worden verbonden. De andere pool van dien electrometer was gedurende de proef steeds in geleidend verband met een der hulpelectroden, C of D. De weerstand van de bank

---

1) Later werd deze batterij op dezelfde wijze als de andere ingericht. Dit geschiedde om het constant zijn van den stroom te bevorderen.

R_2 werd, om eene meting te verrichten, nu zoo geregeld dat het potentiaalverschil tusschen de beide eindknoppen gelijk was aan dat tusschen de beide punten (b. v. B en D) waartusschen het potentiaalverschil moest bepaald worden. Dit deed zich dan daaraan kennen dat de electrometer geen uitslag gaf. Daar de stroomsterkte in S bekend was kon uit den weerstand van de bank R_2 direkt het potentiaalverschil, dat we kennen wilden, worden afgeleid. Het potentiaalverschil tusschen de beide eindknoppen van de bank R_2 zullen we in het vervolg steeds de „compenseerende electromotorische kracht" (c. e. k.) noemen.

De hier gevolgde methode tot het bepalen van electromotorische krachten is dus een nulmethode, en zij bezit al de voordeelen van zulk eene methode. Zij heeft zich als zeer nauwkeurig doen kennen. De mate van nauwkeurigheid die men er mede bereiken kan, wordt eigenlijk alleen bepaald door de gevoeligheid van den electrometer. Gemakkelijk kan men deze zoo inrichten dat voor 0.0001 volt nog een merkbaren uitslag verkregen wordt; dit was met mijn electrometer het geval. Nadat onregelmatigheden, die uit gebrekkige isoleering voortvloeiden, waren geëlimineerd heeft hij gedurende het eerste deel van het onderzoek — voor het latere deel moest eene verandering worden aangebracht — en een groot deel der voorloopige waarnemingen uitstekend gewerkt. Zelfs wanneer hij dagen of weken ongebruikt gestaan had kon hij dadelijk weder in gebruik worden genomen, zelfs zonder den kwikmeniscus te ververschen zooals veelal wordt voorgeschreven. Ik schrijf deze gunstige resultaten toe vooral aan de zorg waarmede de buis met het capillairbuisje waren gereinigd en aan de zuiverheid van de kwik; maar ook aan de glassoort waaruit het capillairbuisje vervaardigd was. Ook kan ik niet nalaten hier er op te wijzen dat men zich bij het werken met den capillairelectro-

meter veel ellende besparen kan wanneer men zorgt voor eene goede isoleering. Niet alleen bleek het mij noodzakelijk dat de bovenste glazen buis en het glaasje met kwik en zwavelzuur door ebonieten stukken aan het statief bevestigd waren, maar ook moest de beweging van de electriciteit langs het glas worden tegengegaan. Hiertoe werden de glasdeelen, na gereinigd te zijn, besmeerd met eene oplossing (eigenlijk een papje) van paraffine in terpentijn, die na eenigen tijd eene harde laag paraffine achterlaat.

De electrometer werd afgelezen met een microscoop waarin zich een oculair-micrometer bevond (glazen plaatje met verdeelingen van 0.1 mm.) als schaal; maar ook was hij voorzien van eene drukinrichting.

Daar de weerstanden in de verschillende ketens zeer groot waren, was eene goede isoleering gewenscht; maar daar deze bovendien voor later te beschrijven proeven noodzakelijk was, was daarvoor bijzondere zorg gedragen. De batterij Q stond in een dubbelwandige houten kist waarvan de binnenwand van den buitenwand door eboniet geisoleerd was. Ten overvloede was de binnenzijde van de binnenste kist bekleed met eene dikke laag paraffine. De batterij P stond in een dubbelwandige metalen kist. De beide wanden stonden op een afstand van 10 cm. van elkaar en deze ruimte werd door water rondom aangevuld. Dit geschiedde om temperatuurswisselingen van de batterij tegen te gaan en zoo het constant zijn van de batterij te bevorderen, hetgeen voornamelijk voor de later te beschrijven proeven noodzakelijk was. De buitenste kist stond op ebonieten plaatjes. De geleiddraden waren koperdraden met dik gutta-percha bekleed. Hunne isoleering was getoetst met behulp eener Voss-machine. Commutators, galvanometers, weerstandsbanken enz. stonden op eboniet-schijven of paraffine-blokjes.

INVLOED VAN DEN GERINGEN AFSTAND DER ELECTRODEN.

Van de talrijke proeven die met de beschreven soort toestellen verricht werden, zal ik slechts een enkele, willekeurig genomen, vermelden. Zij dient alleen om te constateeren of het verschijnsel door FROMME waargenomen veroorzaakt werd door den geringen afstand zijner electroden, dan wel aan het verschijnsel der polarisatie eigen is. Bij die bepaling werd gebruik gemaakt van eene $H_2 SO_4$ oplossing ($\pm$ 0.01 gr. mol. p. L.). De lucht was uit de vloeistof verwijderd en daarna werden de hulpelectroden met waterstof verzadigd. Vier dagen later was het potentiaalverschil tusschen D en A (met B geleidend verbonden) 0.8713 volt. Het potentiaalverschil tusschen C en D was slechts eenige duizendsten volt. Het werd geconstateerd dat voor en na de proef dit potentiaalverschil hetzelfde gebleven was, terwijl D alleen voor de bepalingen gebruikt werd. Het pot.verschil $C|D$ werd niet bepaald met de compensatie-inrichting maar door directe verbinding met den electrometer. Dit diende om electriciteitsstrooming door de electrode C te voorkomen. De polariseerende kracht waarmede A en B werden gesloten, bedroeg 0.783 volt. Telkens wanneer eene bepaling werd gedaan werd ook de stroomsterkte afgelezen. Natuurlijk moest het waargenomen pot.verschil tusschen D en B of A gecorrigeerd worden voor het pot.verval in de vloeistof van het capillaire buisje af tot aan de electrode B of A. Uit de afmetingen van de buis, en den weerstand kon deze correctie gemakkelijk worden afgeleid. Daar de stroomsterkte uiterst gering was, bedroeg deze correctie in het hier vermelde geval hoogstens 0·001 volt. B was anode A kathode.

TABEL I.

Tijd in minuten	Stroomsterkte in 10^{-8} amp.	Waargen. pot. verschil A/D	Waargen. pot. verschil B/D	Polarisatie aan A	Polarisatie aan B	Totale polarisatie
1.5	36.6		1.169		0.297	
5.5	28.1	0.406		0.464		0.779
10.5	20.1	0.419		0 452		0.780
13.75	18.3		1.205		0.334	0.781
28.5	14.4		1.222		0.350	0.780
31.5	12.8	0.442		0.429		0.781
42.5	11.0	0.450		0.421		0.780
45.5	10.4		1.232		0.360	0.780
61	9.8		1.239		0.367	0.781
64	9.8	0.457		0.414		0.781
83.5	7.9	0.462		0.409		0.782
85	7.9		1.244		0.373	0.782
151	6.1		1.252		0.381	0.782
154	6.1	0.470		0.401		0.782
177	5.5	0.474		0.397		0.783
180	5.5		1.258		0.386	0.783

De polarisatie aan de anode neemt dus toe, die aan de kathode af, wat ook door FROMME gevonden werd. De som is zeer spoedig bijna gelijk aan de polariseerende electromotorische kracht. In de tabel is die som verkregen door graphische interpolatie.

VERLOOP DER POLARISATIE BINNEN DE EERSTE TIEN SECONDEN.

Daar de polarisatie der kathode reeds afneemt sedert de eerste waarneming, moet zij eerst een maximum hebben bereikt; en daar het mij te doen was om het verloop der kathode-polarisatie in 't bijzonder te kennen, was het mijn streven dat maximum ook op te sporen en zoo mogelijk er eenige eigenschappen van te bepalen.

Daarvoor was de beschreven toestel geheel ongeschikt. Want de waarnemingen hadden mij geleerd, dat dit maximum steeds viel binnen de eerste minuut na de sluiting van de keten, en dan was eene bepaling van de stroomsterkte nog onmogelijk, welke grootheid men toch zou moeten kennen om de correctie voor het stroomverval in de vloeistof, nu zeker niet verwaarloosbaar, te kunnen aanbrengen. Ik moest dus terugkeeren tot de gewone methode, waarbij de hulpelectroden zijn aangebracht achter de electroden waarvan men de polarisatie bepalen wil. En daaruit ontstond het toestelletje dat in fig. 3 is afgebeeld. De electroden A en B zijn op een afstand van 10 cm. van elkaar geplaatst. Aan weerszijden van elk bevindt zich het uiteinde van het capillaire buisje van eene hulpelectrode. Bij de bepalingen werden die, welke achter de hoofdelectroden zich bevonden, C en D, gebruikt terwijl de beide anderen, E en F, dienden om te constateeren dat C en D gedurende de proeven niet veranderden [1]). De buis waardoor de toestel gevuld wordt, is in het midden aan de hoofdbuis aangezet en van dezelfde constructie als bij het vorige apparaat.

Methode van onderzoek.

Om nu potentiaalverschillen te kunnen bepalen zoo korten tijd na de sluiting van de keten als noodig is

[1]) E en F dienden ook om uit te maken of men mag aannemen dat de ruimte achter eene electrode geheel de potentiaal aanneemt van de laag vloeistof aan de voorzijde der electrode. De electroden E en F bevonden zich namelijk bij eenige van de gebruikte toestellen met hun uiteinden onmiddellijk voor het midden van de oppervlakte der electroden A en B. Werden nu A en B met een zekere electromotorische kracht gesloten en waren C en E (of F en D) met de beide polen van den capillair-electrometer verbonden, dan zag men, op het oogenblik der sluiting van de keten, slechts eene zeer kleine uitwijking welke was toe te schrijven aan het potentiaalverval in de vloeistof van de punt der electrode tot het oppervlak der hoofdelectrode. Het was dus geoorloofd electroden, achter de hoofdelectrode geplaatst, te gebruiken.

voor de bepaling van het bovenbedoeld maximum, was eene gewijzigde inrichting der proeven noodzakelijk. De gedachtengang dien ik hierbij volgde, was deze: Ik stel de c. e. k. op een bepaald bedrag in, een bedrag, dat, naar ik vermoed, ongeveer gelijk zal zijn aan het potentiaalverschil, hetwelk ik zekeren korten tijd na de sluiting wil bepalen. Na dien tijd breng ik de niet-verbonden pool van den electrometer in de vereischte verbinding. De electrometer zal dan in het algemeen een uitslag geven, alleen wanneer de c. e. k. juist gelijk is aan die welke bepaald moet worden, is dit niet het geval. Dit zal zich echter slechts bij uitzondering voordoen. Maar anders kan toch uit de grootte van den uitslag bepaald worden hoeveel het verschil bedraagt. Natuurlijk kan niet alleen het maximum der kathode-polarisatie op deze wijze worden bepaald, maar ook alle waarden die deze polarisatie korten tijd na sluiting verkrijgt. De waarneming moest echter uitmaken in hoeverre deze methode nauwkeurig is en zelfs of zij wel bruikbaar is, hetgeen op het eerste gezicht misschien betwijfeld zal worden.

Intusschen is het mij gebleken, dat de methode zeer goed bruikbaar is en vatbaar voor belangrijke verbeteringen, op welke ik later nog even terugkom. De tijd heeft mij echter ontbroken om mij reeds nu met die verbeteringen bezig te houden; daarom geef ik alle hieronder volgende getallen betreffende de polarisatie gedurende de eerste minuut na sluiting van de keten slechts als eerste benaderingen.

In fig. 4*a* en 4*b* vindt men schematisch de inrichting geteekend die voor de bepalingen diende. Fig. 4*a* geeft den stroomloop aan voordat de proef begint. Bij A is een wip gesteld en de verschillende punten a, b, c, d en e zijn kwikpotjes (van eboniet) waarin verschillende draden eindigen, die door de wip op bepaalde wijze verbonden worden. De hoofdelectroden zijn dan onderling

verbonden volgens de geleiding *CfaD*. *E* is de batterij die den stroom leveren moet welke door *CD* gezonden moet worden. Eenvoudigheidshalve is dit zoo geteekend, eigenlijk werd voor *E* eene aftapping genomen van een gesloten kringloop. De eene pool staat met *D* in verbinding, de ander met het kwikpotje *b*. Met het punt *f* is verbonden een punt van de keten die de polen van de batterij *F* sluit (de batterij der c. e. k.); een ander punt dezer keten is verbonden met een pool van den capillair-electrometer *G*. De andere pool van dien electrometer eindigt in het kwikpotje *c*. Beide polen zijn verder onderling verbonden door een draad *gh*. In het kwikpotje *e* eindigt een draad komende van de hulpelectrode *H*. Verder is er nog eene inrichting aangebracht om den tijd te registreeren. Dit is de keten *KMLdf*. Deze is in fig. 4*a* geopend bij *df* en bij *L; M* is een electromagneetje dat bij gesloten keten een stiftje aantrekt waarvan de beweging op de gewone wijze op een beroeten rol aangeteekend wordt. Zal eene bepaling verricht worden dan wordt eerst het potentiaalverschil tusschen *H* en *D* bepaald. Dit geschiedt volgens de beschreven nulmethode. De compensatie wordt op een bedrag ingesteld, zoodanig, dat als *e* en *c* in geleidend verband gebracht worden en de overbrugging *gh* is weggenomen, de electrometer geen uitslag geeft. Nu wordt de c. e. k. veranderd met een bedrag, dat men vermoedt dat ongeveer bereikt zal zijn op het oogenblik waarop de polarisatie zal gemeten worden, en nu wordt de wip omgegooid.

De wip bestaat uit twee deelen. Met het eerste deel wordt het contact tusschen *a* en *f* opgeheven, maar daarentegen dadelijk daarop tusschen *bd* en *f* gemaakt. Met het tweede deel wordt *e* met *c* geleidend verbonden. Het tweede kan een willekeurigen tijd na het eerste geschieden, maar beide handelingen konden gemakkelijk met één hand verricht worden.

Na de omgooiïng is dan de stroomloop zooals in fig. 4*b* is voorgesteld. Het oogenblik waarop de stroom door de buis *CD* gesloten wordt, wordt door den indicator *M* aangeteekend, daar dan tegelijk de stroom door het electromagneetje gesloten wordt. Even daarna wordt *c* met *e* verbonden. Is nu het pot. verschil tusschen *H* en *D* gelijk aan de c. e. k. dan staat de meniscus in den electrometer een oogenblik stil. Is het dit niet, dan beweegt hij zich met meer of mindere snelheid van uit den nulstand. Nu kan het zijn dat die uitslag zoo klein is, dat de meniscus in het veld van den microscoop blijft. Het is dan niet moeilijk het verschil te leeren kennen tusschen de c. e. k. en de te bepalen grootheid op een bepaald oogenblik (dat, waarop de meniscus den uitersten stand bereikt). Dit oogenblik wordt dan opgeteekend met den indicator door bij *L* de keten te verbreken.

Het ligt voor de hand dat bij deze bepalingen, wil de methode bruikbaar zijn, de bewegingen van den kwikmeniscus in den electrometer zeer snel moeten wezen, zoodat binnen uiterst korten tijd na verbinding van *c* en *e* door den electrometer het werkelijk spanningsverschil tusschen de beide polen wordt aangegeven. Voor een deel wordt deze snelheid bepaald door de capaciteit en de weerstanden van de verschillende geleidingen; en om dit deel in rekening te kunnen brengen zou een bijzonder onderzoek noodig zijn. Hierop ben ik niet nader ingegaan, ten eerste omdat dit deel bij mijne proeven waarschijnlijk niet zoo heel belangrijk zou zijn en ten tweede omdat het mij slechts te doen was eerste benaderingen te geven van eene grootheid, waaromtrent men nog geheel in het onzekere verkeert. Maar voor een ander deel ligt de snelheid van beweging van den kwikmeniscus in de constructie van den electrometer zelf. Ieder, die ooit met een dergelijken electrometer gewerkt heeft, weet dat de snelheid van beweging bij gebruik van verschillende

capillaire buisjes zeer verschillend kan zijn. Ik heb hierop mijne aandacht gevestigd en ik bevond dat de snelheid van beweging zeer bevorderd wordt, ten eerste door te nemen een zeer nauw buisje, maar ten tweede moet dit ook zeer kort zijn. Het is moeilijk deze beide voorwaarden te doen samengaan met groote gevoeligheid, omdat, wanneer men zulk een nauw en kort buisje wil vervaardigen, het gewoonlijk tamelijk conisch uitvalt. Intusschen ben ik er ten slotte zeer goed in geslaagd. Mijn buisje was slechts enkele millimeters lang en het lumen was zoo nauw, dat de kwikhoogte in den electrometer ongeveer 60 cm. bedroeg. De gevoeligheid was een uitslag van 1 schaaldeel voor 0.0003 volt; meer dan voldoende voor mijn doel.

Ik wil hier nog even aangeven in welken zin ik de methode voor verbetering vatbaar acht. Ten eerste is een nauwkeurigere bepaling van den tijd mogelijk, want bij de hier gevolgde wijze trad een zeer groote persoonlijke fout op, vooral bij de eerste waarnemingen. Ten andere kan men de methode wijzigen in den zin zooals Prof. Einthoven [1]) die gebruikt heeft bij de bepaling van de electromotorische spanningen, welke bij de hartbeweging in het spel komen. Intusschen schijnt het mij toe dat ook die methode nog eenige verbetering behoeft. Prof. Einthoven photographeert de bewegingen van den kwikmeniscus en leidt uit de snelheid, waarmede de evenwichtsstand verlaten wordt, het spanningsverschil af dat op het oogenblik waarop het contact gemaakt wordt heerscht. Hierbij werd niet gelet op den weêrstand, die zich daarbij tusschen de polen bevond, eene grootheid die ook van grooten invloed op die snelheid is, iets waarvan men zich gemakkelijk overtuigt. Mijne methode

---

[1]) Einthoven, Tijdschrift voor Geneeskunde II p. 263, 1893.

komt intusschen reeds nu zeer veel overeen met die van Prof. EINTHOVEN: hij bepaalde de snelheid waarmede de evenwichtsstand verlaten wordt, ik bepaalde het oogenblik waarop die snelheid nul geworden was om daarna van teeken te wisselen, en nam aan, met dezelfde mate van nauwkeurigheid als bij de methode van Prof. EINTHOVEN, dat op dat oogenblik de stand van den meniscus overeenkwam met het spanningsverschil, hetwelk op dat oogenblik tusschen de beide polen van den electrometer heerschte.

Ik heb mijne methode eerst aangewend om het verloop van de anode en kathode polarisatie binnen de eerste vijftien seconden na het sluiten van den stroom te bepalen. Een bezwaar is daarbij dat elk punt van de lijn die dat verloop aangeeft, moet bepaald worden uit eene afzonderlijke proef. Is de beweging van den kwikmeniscus betrekkelijk langzaam dan kan men, daar het toch slechts te doen is om eerste benaderingswaarden, aannemen dat die stand op elk oogenblik de polarisatie op dat oogenblik aangeeft. In dat geval kunnen met één proef meer punten bepaald worden. Op de tijden dat de meniscus een bepaalde deelstreep passeert, wordt de stroom door den indicator gesloten. Zoo is het soms gelukt met één proef tot een vijftal punten te bepalen. Gewoonlijk echter was dit niet het geval, maar werd alleen het omkeerpunt van den meniscus genoteerd. Elk punt eischte een afzonderlijke proef en natuurlijk moest den electroden weer behoorlijken tijd tot depolarisatie worden gegeven. Dit maakte de proeven zeer tijdroovend. Bij gebruik van grootere polariseerende krachten — d. w. z. toch nog beneden één volt — konden slechts enkele bepalingen op één dag gedaan worden.

Bij het omgooien van het tweede deel van de wip, dus dat deel dat het contact met den electrometer maakt,

kunnen zich verschillende gevallen voordoen wat betreft de beweging van den meniscus:

1°. Als de compensatie is ingesteld op een bedrag grooter dan de polarisatie die op het oogenblik van het maken van het contact bestaat. In dit geval verlaat de meniscus zijn nulstand, hetzij naar de eene, hetzij naar de andere zijde. Ondertusschen echter wast de polarisatie en op 't punt, waar de stand van den meniscus correspondeert met de grootte der polarisatie, staat de meniscus een oogenblik — soms uiterst kort — stil en gaat dan terug overeenkomstig het verdere aangroeien der polarisatie.

2°. De compensatie is ingesteld op een bedrag kleiner dan de polarisatie die op het oogenblik van het maken van het contact bestaat. In dit geval verlaat de meniscus zijn nulstand zonder ergens terug te gaan.

Deze beide gevallen komen voor bij de polarisatie der anode, die met den tijd gestadig toeneemt. Anders is het gesteld met die der kathode. Zooals we reeds hebben aangegeven, vertoont het verloop dezer polarisatie een maximum en dienovereenkomstig kunnen zich deze gevallen voordoen:

1°. De compensatie is ingesteld op een bedrag grooter dan het maximum, en het contact wordt gemaakt voordat het maximum bereikt is. Dan verlaat de meniscus den nulstand tot het punt waar de stand van den meniscus correspondeert met de heerschende polarisatie, gaat terug overeenkomstig het wassen der polarisatie, bereikt weer een omkeerpunt — gelegen vóór den nulstand — overeenkomstig het maximum en gaat daarna weer terug overeenkomstig de afneming der polarisatie. Deze dubbele omkeering werd in de meeste gevallen waarin ze verwacht kon worden, ook waargenomen. Een enkele maal echter vertoonde de beweging van den meniscus alleen eene vertraging. Dit geschiedde dan, wanneer de

polarisatie snel veranderde en de snelheid waarmede de meniscus den evenwichtsstand verliet zeer groot was, zoodat de polarisatie reeds weer sterk was afgenomen voordat de meniscus tot stilstand was gekomen.

2°. Is de compensatie ingesteld op een bedrag kleiner dan het maximum, maar wordt het contact gemaakt op het oogenblik dat de polarisatie nog kleiner is dan de compensatie, dan verkrijgen we natuurlijk weer twee omkeeringen. Het verschil is dat nu twee maal de nulstand wordt gepasseerd.

3°. Is de compensatie ingesteld op een bedrag kleiner dan het maximum en wordt het contact gemaakt op het oogenblik dat de polarisatie grooter is dan de c. e. k., dan gaat de meniscus een bepaalden kant uit en keert, op zeker punt gekomen, correspondeerend — ten naastebij tenminste — met het maximum, weer terug en gaat door den nulstand naar de andere zijde.

Resultaat.

De beschreven methode heb ik gebezigd om het verloop der polarisatie te bepalen bij twee verschillende oplossingen, beide van een concentratie $= \pm$ 0.01 gr. m. p. L. De eene toestel bevatte KOH-, de andere H_2SO_4 oplossing. Bij beide was de lucht verdreven, maar toch stond op de vloeistof de druk van de buitenlucht omdat anders het verzadigen der hulpelectroden met te veel bezwaren gepaard ging. Ik laat hier eerst de resultaten volgen; de tabellen zijn op zich zelf duidelijk. De tijd is opgegeven in seconden, de polarisatie in volts.

TABEL II.

Toestel nº. 15, gevuld met *KOH* opl. Weerstand 2220 ohm. Polariseerende electrom. kr. 0.4034 volt.

a. Anode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
29 Mei	0.37	0.1325	31 Mei	1.58	0.2024	3 Juni	3.14	0.2132
„	0.43	0.1375	„	1.72	0.2068	„	3.83	0.2166
„	0.44	0.1474	2 Juni	0.51	0.1695	„	6.69	0.2224
„	0.72	0.1670	„	0.63	0.1764	„	6.13	0.2219
„	0.75	0.1775	„	0.70	0.1841	„	2.19	0.2054
31 Mei	0.69	0.1837	3 Juni	2.36	0.2054	5 Juni	5.81	0.2176
„	1.21	0.1966	„	2.66	0.2088	„	10.23	0.2298
„	4.26	0.2103	„	2 39	0.2092	„	1.97	0.2048
„	9.9	0.2229	„	3.26	0.2132			

b. Kathode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
31 Mei	0.37	0.1663	31 Mei	1.66	0.1956	5 Juni	2.29	0.1882
„	1.32	0.1956	„	0.76	0.1980	„	6.48	0.1784
„	1.97	0.1941	„	1.09	0.1990	„	2.21	0.1921
„	2.18	0.1936	„	1.67	0.1951	„	1.64	0.1984
„	1.50	0.1961	„	4.2	0.1877	„	1.33	0.1960
„	2.2	0.1941	„	14.90	0.1711	„	1.17	0.1978
„	5.4	0.1858	2 Juni	1.65	0.1950	„	1.28	0.1945
„	1.63	0.1944	„	1.47	0.1960			

TABEL III.

Toestel nº. 15, (vulling als Tabel II). Polariseerende electrom. kracht 0.6045 volt.

a. Anode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
5 Juni	2.48	0.3181	6 Juni	4.59	0.3293	19 Juni	3.71	0.3296
„	2.72	0.3215	„	3.89	0.3273	„	8.6	0.3418
„	3.08	0.3264	„	2.97	0.3215	„	9.7	0.3457
„	6.58	0.3415	„	2.41	0.3176	„	8.2	0.3472
„	11.66	0.3513	19 Juni	3 0	0.3304	„	12.2	0.3516
6 Juni	8.95	0.3382	„	2.72	0.3300			
„	6.60	0.3357	„	3.46	0.3340			

b. Kathode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
5 Juni	2.70	0.2744	5 Juni	7.40	0.2602	19 Juni	3.10	0.2650
„	2.33	0.2729	„	2.78	0.2724	„	3.55	0.2650
„	1.60	0.2719	„	8.00	0.2568	„	3.44	0.2655
„	2.29	0.2719	„	2.75	0.2724	„	3.28	0.2669
„	2.41	0.2705	„	3.33	0.2710	„	6.6	0.2605
„	4.28	0.2661	„	2.65	0.2734	„	3.22	0.2673
„	3.50	0.2661	„	2.48	0.2749	„	2.69	0.2653
„	9.97	0.2548	„	2.25	0.2764	21 Juni	4.0	0.2635
„	9.77	0.2572	„	2.32	0.2749	„	6.6	0.2588
„	3.40	0.2705	19 Juni	2.88	0.2699	„	3.21	0.2668
						„	2.61	0.2673

TABEL IV.

Toestel nº. 15, (vulling als Tabel II). Polariseerende electromotorische kracht 0.8019 volt.

a. Anode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
9 Juni	3.0	0.4145	9 Juni	4.9	0.4313	10 Juni	4.0	0.4267
„	4.3	0.4195	„	7.9	0.4364	„	2.1	0.4169
„	8.7	0.4246	„	3.3	0.4226			
„	4.3	0.4249	„	7.3	0.4341			

b. Kathode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
6 Juni	6.2	0.3607	7 Juni	5.7	0.3548	9 Juni	4.7	0.3525
„	6.1	0.3632	„	10.7	0.3564	„	9.0	0.3485
„	8.1	0.3602	„	17.8	0.3426	21 Juni	5.0	0.3562
„	5.5	0.3694	8 Juni	6.2	0.3573	„	5.2	0.3592
„	1.5	0.3573	„	12.9	0.3524	„	9.9	0.3562
„	5.0	0.3694	„	5.5	0.3562	„	5.0	0.3590
„	15.7	0.3573	„	5.6	0.3567	„	5.1	0.3562
7 Juni	5.6	0.3719	„	4.7	0.3524			
„	19.1	0.3573	9 Juni	16.2	0.3421			

TABEL V.

Toestel n°. 16, gevuld met H_2SO_4. Weerstand 616 ohm. Polariseerende electrom. kracht 0.4154 volt.

a. Anode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
16 Juni	1.75	0.1933	16 Juni	8.2	0.1969	16 Juni	11.0	0.2103
„	6.2	0.1969	„	11.6	0.2000	„	27.5	0.2206
„	9.0	0.2000	„	17.5	0.2052	17 Juni	6.4	0.1969
„	14.4	0.2052	„	39.9	0.2206	„	13.0	0.2030
„	2.0	0.1877	„	5.6	0.2082	„	41.2	0.2171

b. Kathode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
16 Juni	2.9	0.2185	16 Juni	3.2	0.2200	17 Juni	6.2	0.2179
„	6.6	0.2139	„	6.9	0.2154	„	16.5	0.2114
„	9.6	0.2103	„	11.4	0.2103	„	23.7	0.2063

TABEL VI.

Toestel n°. 16, (vulling als Tabel V). Polariseerende electromotorische kracht 0.6160 volt.

a. Anode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
19 Juni	3.65	0.2916	19 Juni	4.0	0.2941	21 Juni	5.3	0.2988
„	3.1	0.2900	„	9.5	0.3067			
„	4.9	0.2966	21 Juni	3.5	0.2948			

b. Kathode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
17 Juni	4.6	0.3207	19 Juni	3.2	0.3221	21 Juni	3.65	0.3207
„	2.95	0.3162	„	1.6	0.3301	„	7.05	0.3088
19 Juni	4.90	0.3110	„	1.73	0.3303	„	1.8	0.3324
„	1.55	0.3301	„	1.8	0.3288	„	3.82	0.3235
							1.67	0.3340

TABEL VII.

Toestel n°. 16, (vulling als Tabel V). Polariseerende electromotorische kracht 0.8239 volt.

a. Anode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
23 Juni	1.15	0.3624	24 Juni	2.8	0.3850	24 Juni	2.5	0.3821
24 Juni	1.30	0.3628	„	3.25	0.3924	„	1.05	0.3565

b. Kathode Polarisatie.

Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.	Datum	Tijd	Polar.
23 Juni	1.70	0.4310	23 Juni	1.12	0.4394	23 Juni	1.36	0.4359
„	1.21	0.4344	„	1.03	0.4372	„	1.20	0.4372
„	1.12	0.4383	„	1.24	0.4364	24 Juni	4.35	0.4147

In deze tabellen zijn de waarnemingen naar chronologische volgorde gerangschikt. Dit is zoo gedaan om na te gaan of een invloed van voorafgaande polarisatie bij de waarnemingen merkbaar is. Zoo hij bestaat is hij althans niet sterk uitgesproken. Uit sommige tabellen (IV en V) zou men misschien het besluit kunnen trekken dat bij herhaalde polariseering de anode polarisatie sneller wast, ten koste van de kathode polarisatie. Echter, veel mag men hieromtrent uit de tabellen niet besluiten, want hiervoor zouden ook de talrijke waarnemingen opgegeven moeten zijn geworden die mislukten. Het is namelijk duidelijk dat tal van waarnemingen geen resultaat leverden, daar de methode eischt dat men van te voren eene vrij goede schatting bezit omtrent de grootte van de waar te nemen polarisatie, en in vele gevallen bleek deze natuurlijk onjuist, vooral bij de waarnemingen met polariseerende krachten van hooger bedrag.

Alleen in de eerste tabel zijn waarnemingen opgegeven van de grootheid binnen de eerste seconde na de sluiting van den stroom. Ik heb dit gedaan omdat vooral deze waarnemingen met een groote waarnemingsfout behept zijn wat betreft de bepaling van den tijd. Bij latere bepalingen hoop ik dan ook de inrichting voor de bepaling van den tijd te verbeteren.

Ik heb de waarnemingen in graphische voorstelling gebracht [1]). Het blijkt reeds dadelijk dat de verschillende punten volstrekt niet alle op eenzelfde lijn liggen. Dit is bij proeven als deze volstrekt niet te verwonderen. Voor een deel is dit toe te schrijven aan de methode zelf, de waarnemingsfouten zijn groot; maar meer nog is de vrij slechte overeenstemming te wijten aan de

---

[1]) Fig. 5 (*a*—*f*). Bij deze graphische voorstellingen zijn niet alle bepalingen opgenomen.

onvoldoende depolarisatie tusschen twee waarnemingen. Het onderling verschil der waarnemingen is soms zoo groot (zie bv. Tabel IV), dat het niet geoorloofd schijnt de lijn zoo te trekken als in de figuur gedaan werd. Maar de vorm der lijn werd bij de waarnemingen als van zelf door de bewegingen van den kwikmeniscus gegeven en hiermede is bij het trekken der lijnen rekening gehouden.

Bij de beschouwing der lijnen valt het volgende op: De stijging van de lijn der anode polarisatie is grooter dan de daling van de lijn der kathode polarisatie in het overeenkomstige punt. Dit is natuurlijk, want daar de stroomsterkte minder wordt, wordt ook het potentiaalverval in de vloeistof minder, dus de totale polarisatie grooter.

Het maximum der kathode polarisatie bij de kalioplossing, dat bij de lage polariseerende krachten scherp was uitgesproken en binnen zeer korten tijd bereikt werd, wordt minder scherp bij gebruik van hoogere polariseerende krachten en eerst na langeren tijd bereikt. Bij de zwavelzuur-oplossing is juist het tegenovergestelde het geval. De vraag doet zich dadelijk voor: Vindt dit verschijnsel zijn grond in het verschil der stoffen of in het verschil der weerstanden, dat zeer aanzienlijk is. Een tweede verschijnsel, hetwelk misschien met dit eerste samenhangt, is, dat bij de kalioplossing de anode polarisatie spoedig een hooger bedrag bereikt dan de kathode polarisatie; de lijn der anode polarisatie ligt boven die der kathode polarisatie. Bij de zwavelzuuroplossing is dit juist andersom.

Het maximum der kathode polarisatie.

Om een stap nader te komen tot de oplossing dier vraag, heb ik, wegens het tijdroovend karakter der waarnemingen, niet reeds nu dezelfde bepalingen met

andere oplossingen herhaald, maar ik heb gemeend dat men tot het doel zou kunnen komen door alleen de grootte van het maximum en den tijd waarna dit bereikt wordt, aan een bijzonder onderzoek te onderwerpen. Dit maximum laat zich vrij gemakkelijk bepalen door de waarneming van de dubbele omkeering van den kwikmeniscus in den electrometer. Bovendien worden ook de waarnemingen meer gelijkvormig waardoor de nauwkeurigheid verhoogd wordt.

Deze bepalingen werden verricht met 8 toestellen gelijk aan die, welke voor de vermelde waarnemingen gediend hadden, gemerkt n°. 15 tot 22. Ik laat omtrent ieder hier eenige bijzonderheden volgen:

N°. 15 gevuld met	KOH	oploss. sterk	verd.	± 0.01	gr. m. p. L. de lucht is verwijd. weerst.	2400 oh.
N°. 16	H_2SO_4	„	„	± 0.01	„ „ „	1664 „
N°. 17	KOH	„	„	± 0.01	„ niet „	2845 „
N°. 18	H_2SO_4	„	„	± 0.01	„ „ „	1662 „
N°. 19	KOH	„	sterker	± 0.5	„ verwijd.	143 „
N°. 20	H_2SO_4	„	„	± 1.3	„ „ „	60 „
N°. 21	KOH	„	„	± 0.5	„ niet „	130 „
N°. 22	H_2SO_4	„	„	± 1.3	„ „ „	60 „

Die, waarbij de lucht verwijderd was, waren toch niet afgesloten van de buitenlucht; we moeten dus aannemen, dat de lucht door diffusie later weer was opgenomen.

Ik laat hier in eenige tabellen de uitkomsten der waarnemingen volgen. Bij de bepalingen werden eerst eenige voorloopige waarnemingen gedaan om te bepalen hoe groot het maximum ongeveer was. Was dit gevonden dan werden series van acht waarnemingen gedaan, bij ieder toestel één. Mislukte eene bepaling bij een der toestellen dan werd zij niet overgedaan maar de electroden werden eenvoudig, als bij de andere, ter depolarisatie onderling verbonden. Ik heb de verschillende waarnemingen nummers gegeven, zoodat men gemakkelijk kan nagaan welke waarnemingen mislukt zijn en hoeveel er tusschen twee bepaalde liggen. Dit is om den invloed van herhaalde polarisatie beter te kunnen nagaan. Met dit doel zijn ook de data bijgevoegd. Behalve de electromotorische kracht, waarmede de electroden gepolariseerd werden en het maximum dat bereikt werd, is ook het quotient dezer beide grootheden toegevoegd, om

de waarnemingen meer onderling vergelijkbaar te maken. In den kolom der tijden, waarna het maximum wordt bereikt, zijn sommige getallen niet ingevoegd, omdat deze dan door weigering van den registratietoestel niet werden opgeteekend, of omdat ik zeker wist dat de waargenomen tijden foutief waren. De niet-vertrouwbare waarnemingen zijn met een sterretje voorzien.

TABEL VIII.

Toestel n°. 15.

Nummers.	Datum.	Polariseerende kracht (in volts).	Maximum (in volts).	Maximum / Pol. kracht.	Tijd (in seconden.)
2	14 Aug.	0.2032	0.0620	0.305	—
3	„	0.2032	0.0648	0.319	—
4	16 Aug.	0.2026	0.0621	0.306	28.
5	„	0.2026	0.0626	0.309	29.
6	„	0.2020	0 0619	0.306	26.
			Gem.	0.309	28.
7*	16 Aug.	0.4048	0.1325	0.327	13.
8	„	0.4051	0.1320	0.326	10.3
9	„	0.4048	0.1307	0.320	9.7
11	17 Aug.	0.4047	0.1274	0.315	8.8
12	„	0.4050	0.1286	0.318	9.5
13*	„	0.4045	0.1301	0.321	11.0
14	„	0.4050	0.1300	0.321	10.9
15	„	0.4052	0.1284	0.317	9.3
16	18 Aug.	0.4038	0.1312	0.325	9.8
19*	19 Aug.	0.4053	0.1345	0.332	13.0
21	22 Aug	0.4046	0.1299	0.321	13.0
22	„	0.4041	0.1281	0.317	10.4
			Gem.	0.322	10.7

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
23*	22 Aug.	0.6052	0.2066	0.341	---
24	„	0.6057	0.2074	0.342	—
25	25 Aug.	0.6054	0.2084	0.344	—
26	„	0.6047	0.2094	0.346	12.4
27	„	0.6048	0.2100	0.347	14.5
28	„	0.6048	0.2168	0.357	—
29	26 Aug.	0.6074	0.2103	0.346	13.3
30*	„	0.6044	0.2048	0.339	14.7
31	„	0.6048	0.2121	0.351	12.8
32	28 Aug.	0.6054	0.2101	0.347	12.0
33	„	0.6050	0.2087	0.345	11.2
				Gem. 0.346	13.2
34	28 Aug.	0.8066	0.2644	0.328	13.0
35*	29 Aug.	0.8074	0.2640	0.327	11.5
36	„	0.8054	0.2648	0.329	10.3
37	„	0.8065	0.2656	0.329	10.4
38	31 Aug.	0.8058	0.2623	0.326	11.6
39	„	0.8036	0.2634	0.328	10.3
40	„	0.8034	0.2648	0.330	10.1
42	1 Sept.	0.8052	0.2628	0.326	9.8
				Gem. 0.328	10.9
43*	6 Sept.	0.2009	0.0579	0.288	z.gr.[1])
44	„	0.2009	0.0591	0.294	„
45	7 Sept.	0.2016	0.0595	0.295	31.
				Gem. 0.294	—
46	7 Sept.	0.4023	0.1242	0.309	13.7
47	8 Sept.	0.4026	0.1272	0.312	—
				Gem. 0.311	13.7
48*	8 Sept.	0.6017	0.1991	0.331	14.0
49	„	0.6015	0.2038	0.339	12.0
50	„	0.6048	0.2029	0.336	13.8
				Gem. 0.337	13.3

[1]) zeer groot.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
51	9 Sept.	0.8053	0.2641	0.328	12.5
52	„	0.8053	0.2670	0.332	11.0
53	11 Sept.	0.8052	0.2640	0.328	11.7
54	„	0.8062	0.2627	0.326	12.1
				Gem. 0.328	11.8

TABEL IX.

Toestel n°. 16.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0 1090	0.536	—
2	„	0.2032	0.1081	0.532	—
3	„	0.2032	0.1099	0.541	—
4	16 Aug.	0.2026	0.1079	0 532	5.3
5	„	0.2020	0.1087	0.538	—
				Gem. 0.536	—
7	16 Aug.	0.4048	0.2135	0.527	4.6
8	„	0.4051	0.2137	0.528	3.4
9	„	0.4048	0.2164	0.535	7.0
10	17 Aug.	0.4048	0.2158	0.533	3.1
11	„	0.4047	0.2140	0.529	1.8
12	„	0.4050	0.2135	0.527	2.9
16	18 Aug.	0.4038	0.2148	0.531	—
21	22 Aug.	0.4046	0.2093	0.517	—
22	„	0.4041	0.2101	0.520	2.1
				Gem. 0.527	3.5
26	25 Aug.	0.6047	0.3129	0.518	0.95
28	„	0.6048	0.3088	0.511	0.9
29	26 Aug.	0.6074	0.3101	0.511	1.45
30	„	0.6044	0.3097	0.512	1.9
31	„	0.6048	0.3104	0.513	1.2
				Gem. 0.513	1.3

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
35	29 Aug.	0.8074	0.3939	0.488	1.0
36	„	0.8054	0.3910	0.485	1.1
37	„	0.8065	0 3925	0.487	1.05
39	31 Aug.	0.8036	0.3897	0.485	0.9
40	„	0.8034	0.3911	0.487	1.05
41	1 Sept.	0.8056	0.3949	0.490	1.4
			Gem.	0.487	1.1
44	6 Sept.	0.2009	0.1040	0.518	6.0
45	7 Sept.	0.2016	0.1034	0.513	—
			Gem.	0.515	6.0
46	7 Sept.	0.4023	0.2057	0.511	2.5
47	8 Sept.	0.4026	0.2047	0.508	—
			Gem.	0.510	2.5
48	8 Sept.	0.6017	0.2994	0.498	1.3
49	„	0.6015	0.3051	0.507	1.46
50	„	0.6048	0.3109	0.514	1.4
			Gem.	0.506	1.4
52	9 Sept.	0.8053	0.3968	0.493	1.0
54	11 Sept.	0.8062	0.3856	0.478	1.0
			Gem.	0.486	1.0

TABEL X.

Toestel n°. 17.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0.0992	0.488	5.6
2	„	0.2032	0.0989	0.487	4.3
3	„	0.2032	0.1001	0.493	4.4
4	16 Aug.	0.2026	0.0997	0.492	4.2
5	„	0.2026	0.0997	0.492	4.5
6	„	0.2020	0.0993	0.491	4.6
			Gem.	0.490	4.6

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
10	17 Aug.	0.4048	0.1740	0.430	2.2
11	„	0.4047	0.1707	0.421	2.9
12	„	0.4050	0.1722	0.425	2.9
13	„	0.4045	0.1711	0.423	2.5
14	„	0.4050	0.1715	0.423	2.7
21	22 Aug.	0.4046	0.1716	0.424	2.4
22	„	0.4041	0.1719	0.425	2.5
			Gem.	0.424	2.6
24	22 Aug.	0.6057	0.2336	0.386	3.35
25	25 Aug.	0.6354	0.2376	0.392	3.3
26	„	0.6047	0.2358	0.390	3.3
27	„	0.6048	0.2391	0.396	3.3
28	„	0.6048	0.2417	0.400	3.5
29	26 Aug.	0 6074	0.2394	0.394	3.8
30	„	0.6044	0.2393	0.396	3.5
31	„	0.6048	0.2419	0.400	3.3
32	28 Aug.	0.6054	0.2398	0.396	3.9
33	„	0.6050	0.2418	0.400	3.4
			Gem.	0.395	3.5
34	28 Aug.	0.8066	0.3010	0.373	4.5
36	29 Aug.	0.8054	0.3030	0.376	3.7
37	„	0.8065	0.3057	0.379	3.6
38	31 Aug.	0.8058	0.2998	0.372	3.9
39*	„	0.8036	0.3068	0.382	4.0
40	„	0.8034	0.3089	0.384	3.6
41	1 Sept.	0.8058	0.2997	0.372	3.8
42	„	0.8052	0.3005	0.373	3.6
			Gem.	0.376	3.7
43	6 Sept.	0.2009	0.0946	0.471	4.25
44	„	0.2009	0.0952	0.474	6.4
45	7 Sept.	0.2016	0.0949	0.471	6.7
			Gem.	0.472	5.8
46	7 Sept.	0.4023	0.1709	0.425	3.0
47	8 Sept.	0.4026	0.1730	0.430	2.7
			Gem.	0.427	2.8

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
48*	8 Sept.	0 6017	0.2371	0.394	3.25
49	„	0.6015	0.2418	0.384	3.9
50	„	0.6048	0 2431	0 402	3.45
			Gem.	0 393	3.5
52	9 Sept.	0.8053	0.3085	0.383	3.9
53	11 Sept.	0 8052	0.3004	0.373	3.8
54	„	0.8062	0.3005	0.373	3.5
			Gem.	0.376	3.7

TABEL XI.

Toestel n°. 18.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0.1116	0.550	6.7
2	„	0.2032	0.1124	0.553	3.8
4	16 Aug.	0.2026	0.1138	0.561	7.5
5	„	0.2026	0.1143	0.563	7.4
6	„	0.2020	0.1121	0.555	3.0
			Gem.	0.556	5.7
7*	16 Aug.	0.4048	0.2243	0.554	3.9
9	„	0.4048	0.2301	0.569	3.8
10	17 Aug.	0.4048	0.2310	0.571	2.8
11	„	0 4047	0.2305	0.570	2.7
13	„	0.4045	0.2322	0.574	2.1
15	„	0.4052	0.2339	0.577	2.2
20	19 Aug.	0.4047	0.2281	0.564	1.45
22	22 Aug.	0.4041	0.2280	0.564	1.6
			Gem.	0.568	2.6

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
24	22 Aug.	0.6057	0.3407	0.563	1.75
25	25 Aug.	0.6054	0.3371	0.557	1.4
26	„	0.6047	0.3395	0.562	—
27	„	0.6048	0.3442	0.569	1.7
28	„	0.6048	0.3481	0.577	1.6
29	26 Aug.	0.6074	0.3307	0.545	1.3
30	„	0.6044	0.3376	0.559	1.25
31	26 Aug.	0.6048	0.3430	0.567	1.5
33	28 Aug.	0.6054	0.3352	0.554	1.3
			Gem.	0.562	1.5
35	29 Aug.	0.8074	0.4154	0.514	1.0
36	„	0.8054	0.4200	0.521	1.2
37	„	0.8065	0.4255	0.528	1.0
39	31 Aug.	0.8036	0.4228	0.526	1.1
40	„	0.8034	0.4239	0.527	1.0
41	1 Sept.	0.8058	0.4173	0.518	1.0
42	„	0.8052	0.4173	0.518	1.1
			Gem.	0.522	1.1
43	6 Sept.	0.2009	0.1111	0.553	—
44	„	0.2009	0.1141	0.568	2.55
45	7 Sept.	0·2016	0.1153	0.572	3.0
			Gem.	0.564	2.8
47	8 Sept.	0.4016	0.2272	0.564	1.45
			Gem.	0.564	1.45
49	8 Sept.	0.6015	0.3386	0.563	1.4
50	„	0 6048	0.3374	0.558	1.3
			Gem.	0.560	1.35
51	9 Sept.	0.8053	0.4204	0.522	1.1
53	11 Sept.	0.8052	0.4219	0.524	1.0
54	„	0.8062	0.4245	0.527	1.1
			Gem.	0.524	1.1

TABEL XII.

Toestel n°. 19.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0.0964	0.474	1.64
3	„	0.2032	0.0963	0.474	1.56
4	16 Aug.	0.2026	0.0957	0.473	1.47
5	„	0.2026	0.0948	0.469	1.2
6	„	0.2020	0.0950	0.470	1.3
			Gem.	0.470	1·4
9	16 Aug.	0.4048	0.1761	0.435	1.25
11	17 Aug.	0.4047	0.1760	0.435	1.2
12	„	0.4050	0.1738	0.429	1.4
13	„	0.4045	0.1744	0.431	1.3
14	„	0.4050	0.1754	0.433	1.1
20	19 Aug.	0.4047	0.1717	0.424	1.2
21	22 Aug.	0.4046	0.1717	0.424	1.35
22	„	0.4041	0.1681	0.414	1.3
			Gem.	0.428	1.25
23	22 Aug.	0.6052	0.2379	0.393	—
24	„	0.6057	0.2423	0.400	3.3
25	25 Aug.	0.6054	0.2435	0.402	2.9
26	„	0.6047	0.2428	0.401	2.8
27	„	0.6048	0.2424	0.401	2.7
28	„	0.6048	0.2424	0.401	2.5
29	26 Aug.	0.6074	0.2398	0.395	—
30	„	0.6044	0.2411	0.399	3.0
31	„	0.6048	0.2410	0.399	2.5
33	28 Aug.	0.6050	0.2397	0.396	2.3
			Gem.	0.399	2.8
34	28 Aug.	0.8066	0.3027	0.375	11.2
36*	29 Aug.	0.8054	0.2943	0.365	5.7
37	„	0.8065	0.2918	0.362	5.0
38	31 Aug.	0.8058	0.2883	0.358	4.0

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
40	31 Aug.	0.8034	0.2857	0.356	4 8
41	1 Sept.	0.8058	0.2862	0.355	4.1
42	„	0.8052	0.2852	0 354	3.4
			Gem.	0.361	4.5(?)
45	7 Sept.	0.2016	0 0871	0.432	2.25
			Gem.	0.432	2.25
46	7 Sept.	0.4023	0.1691	0.420	—
47	8 Sept.	0.4026	0.1709	0.424	1.9
			Gem.	0.422	1.9
49	8 Sept.	0.6015	0.2319	0.386	2.1
50	„	0.6048	0.2332	0.386	2.1
			Gem.	0.386	2.1
52	9 Sept.	0.8053	0.2759	0.343	4.6
53	11 Sept.	0.8052	0.2760	0.343	3.5
54	„	0.8062	0.2762	0.343	4 0
			Gem.	0.343	4.0

TABEL XIII.

Toestel nº. 20.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0.1017	0.500	—
2	„	0.2032	0.1039	0.511	4.6
4	16 Aug.	0.2026	0.1026	0.506	7.2
5	„	0.2026	0.1035	0.511	4.9
			Gem.	0.507	5.6

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
8	16 Aug.	0.4051	0.2064	0.509	2.5
9	„	0.4048	0.2090	0.516	2.35
10	17 Aug.	0.4048	0.2089	0.516	1.5
11	„	0.4047	0.2094	0.518	1.6
12	„	0.4050	0.2082	0.514	2.0
13	„	0.4045	0.2086	0.516	1.4
14	„	0.4050	0.2121	0.527	2.0
15	„	0.4052	0.2114	0.522	1.45
20	19 Aug.	0.4047	0.2078	0.514	1.25
21	22 Aug.	0.4046	0.2086	0.516	1.4
22	„	0.4041	0.2076	0.514	1.25
			Gem.	0.516	1.7
23*	22 Aug.	0.6052	0.3173	0.524	—
24*	„	0.6057	0.3142	0.519	1.7
25	25 Aug.	0.6054	0.3148	0.520	—
26	„	0 6047	0.3161	0.523	1.0
27	„	0.6048	0.3151	0.521	1.2
30	26 Aug.	0.6044	0.3131	0.518	0.8
33	28 Aug.	0.6050	0.3131	0.518	1.0
			Gem.	0.520	1.1
35*	29 Aug.	0.8074	0.4304	0.533	1.0
36*	„	0.8054	0.4385	0.544	1.0
37	„	0.8065	0.4440	0.551	0.9
38	31 Aug.	0.8058	0.4354	0.540	0.9
39	„	0.8036	0.4350	0.541	1.1
40	„	0.8034	0.4408	0.549	1.1
41	1 Sept.	0.8058	0.4384	0.545	0.8
42	„	0.8052	0.4342	0.540	1.0
			Gem.	0.544	1.0
43	6 Sept.	0.2009	0.1030	0.513	4.6
44	„	0.2009	0.1043	0.519	—
45	7 Sept.	0.2016	0.1050	0.521	5.5
			Gem.	0.518	5.0

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
46	7 Sept.	0.4023	0.2104	0.524	1.7
47	8 Sept.	0.4026	0.2098	0.522	1.5
				Gem. 0.523	1.6
48	8 Sept.	0.6017	0.3141	0.513	1.05
49	„	0.6015	0.3147	0.523	1.0
50	„	0.6048	0.3155	0.521	0.8
				Gem. 0.519	0.95
52	9 Sept.	0.8053	0.4301	0.534	1.1
53	11 Sept.	0.8053	0.4315	0.536	0.8
54	„	0.8062	0.4314	0.535	0.9
				Gem. 0.535	0.9

TABEL XIV.

Toestel n°. 21.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0.0901	0.443	1.26
3	„	0.2032	0.0910	0.448	1.81
4	16 Aug.	0.2026	0.0894	0.441	1.55
5	„	0.2026	0.0894	0.441	1.19
6	„	0.2020	0.0881	0.436	—
				Gem. 0.442	1.4
10	17 Aug.	0.4048	0.1629	0.402	1.21
11	„	0.4047	0.1618	0.400	1.25
12	„	0.4050	0.1598	0.395	1.30
13	„	0.4045	0.1594	0.394	1.56
14	„	0.4050	0.1589	0.392	1.16
15	„	0.4052	0.1622	0.400	1.3

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
16	18 Aug.	0.4038	0.1604	0.397	1.44
20	19 Aug.	0.4047	0.1600	0.395	1.2
21	22 Aug.	0.4046	0.1577	0.390	1.55
22	„	0.4041	0.1561	0.386	1.3
				Gem. 0.395	1.3
24	22 Aug.	0.6057	0.2081	0.344	1.4
25	25 Aug.	0.6054	0.2092	0.346	—
26	„	0.6047	0.2122	0.351	1.5
27	„	0.6048	0.2116	0.350	1.3
30	26 Aug.	0.6044	0.2122	0.351	1.45
31	„	0.6048	0.2112	0.350	1.7
32	28 Aug.	0,6054	0.2081	0.344	1.3
33	„	0.6050	0.2068	0.342	1.4
				Gem. 0.347	1.4
34*	28 Aug.	0.8066	0.2564	0.318	1.9
39	31 Aug.	0.8036	0.2329	0.290	1.3
40	„	0.8034	0.2318	0.289	1.3
41	1 Sept.	0.8058	0.2281	0.283	1.15
42	„	0.8052	0.2265	0.281	1.15
				Gem. 0.286	1.4
43	6 Sept.	0.2009	0.0868	0.423	—
44	„	0.2009	0.0872	0.434	5.3
45	7 Sept.	0.2016	0.0865	0.429	7.0
				Gem. 0.429	6.1
46	7 Sept.	0.4025	0.1585	0.394	1.7
47	8 Sept.	0.4026	0.1605	0.399	1.6
				Gem. 0.397	1.65
49	8 Sept.	0.6015	0.2100	0.349	1.5
50	„	0.6048	0.2056	0.340	1.5
				Gem. 0.346	1.5

TABEL XV.

Toestel n°. 22.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
1	14 Aug.	0.2032	0.1005	0.494	6.5
4	16 Aug.	0.2026	0.1049	0.518	7.0
5	„	0.2026	0.1021	0.504	5.1
6	„	0.2020	0.1010	0.500	5.8
				Gem. 0.504	6.1
10*	17 Aug.	0.4048	0.2353	0.581	1.9
12	„	0.4050	0.2267	0.560	1.2
13	„	0.4045	0.2260	0.561	1.5
15*	„	0.4052	0.2306	0.569	1.8
20	19 Aug.	0.4047	0.2221	0.549	1.3
21	22 Aug.	0.4046	0.2241	0.554	1.1
				Gem. 0.562	1.5
24*	22 Aug.	0.6057	0.3320	0.548	1.3
25	25 Aug,	0.6054	0.3282	0.542	1.0
26	„	0.6047	0.3328	0.550	0.5
27	„	0.6048	0.3380	0.559	0.8
29	26 Aug.	0.6074	0.3323	0.544	0.9
30	„	0.6044	0.3340	0.553	0.9
31	„	0.6048	0.3351	0.554	0.8
32	28 Aug	0.6054	0.3261	0.537	0.8
33	„	0.6050	0.3334	0.551	0.7
				Gem. 0.549	0 9
34*	28 Aug.	0.8066	0.4219	0.523	—
35	29 Aug.	0.8074	0.4293	0.532	0.3
36*	„	0.8054	0.4367	0.542	0.9
38	31 Aug.	0.8058	0.4350	0.540	0.5
39	„	0.8036	0.4374	0.544	0.8
40	„	0.8034	0.4403	0.548	0.5
42	1 Sept.	0.8052	0.4388	0.545	0.65
				Gem. 0.545	0.6

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
43	6 Sept.	0.2009	0.1111	0.553	7.7
44	„	0.2009	0.1102	0.549	8.1
45	7 Sept.	0.2016	0.1085	0.538	5.9
				Gem. 0.546	7.2
46	7 Sept.	0.4023	0.2294	0.570	1.25
47	8 Sept.	0.4026	0.2310	0.574	1.0
				Gem. 0.572	1.1
48	8 Sept.	0.6017	0.3365	0.559	0.7
49	„	0.6015	0.3398	0.565	0.55
50	„	0.6048	0.3406	0.563	0.7
				Gem. 0.562	0.6
51	9 Sept.	0.8053	0.4211	0.523	0.6
52	„	0.8053	0.4342	0.539	0.8
53	11 Sept.	0.8052	0.4304	0.534	0.7
				Gem. 0.532	0.7

Een kleine bespreking van ieder dezer tabellen afzonderlijk is gewenscht.

Tabel VIII. De toestel n°. 15 was degene, die ook bij de eerst beschreven proeven werd gebruikt. Zij werd na die proeven leeggemaakt en met eene zelfde oplossing als die welke er in geweest was omgespoeld en uitgekookt; daarna met die oplossing weder gevuld en de lucht verwijderd.

De nieuwe bepalingen stemmen met de oude volstrekt niet overeen. Het maximum is nu veel lager en wordt eerst na veel langer tijd bereikt. Bij de latere bepalingen (van af 6 Sept.) was het moeilijk het maximum juist aan te geven, daar de beweging van den miniscus in den electrometer soms uiterst langzaam was. Bij bepaling 43 en 44 was het maximum zelfs in het geheel niet

met zekerheid aan te geven. De onderlinge overeenstemming is overigens zeer bevredigend. Om na te gaan in hoeverre de verlaging van het maximum een gevolg was van herhaalde polariseering of verandering van de oppervlakte der platina-electroden werd, toen de waarnemingsreeks was geëindigd, de toestel n°. 15 weer leeggemaakt en nu alles met salpeterzuur, water en alcohol gereinigd. Daarna werd de toestel weer met dezelfde oplossing gevuld; en nu werden weder eenige waarnemingen gedaan. Deze gaven het volgende:

Polariseerende kracht.	Maximum.	$\frac{\text{Maximum}}{\text{Pol. kracht.}}$	Tijd.
0.4115	0.1535	0.373	6.
0.4115	0.1560	0.379	5.6
0.4115	0.1577	0.383	5.4
0.4115	0.1574	0.383	6.1

Het maximum is dus nu weder merkbaar hooger en de tijd waarna het bereikt wordt korter.

Tabel IX. Evenals toestel n°. 15 had ook toestel n°. 16 bij de vroegere bepalingen gediend. Ook hier is een invloed merkbaar hoewel niet zoo sterk. Wat de tijden betreft is de overeenstemming zelfs goed.

Tabel X. Deze munt uit door goede onderlinge overeenstemming. Het maximum werd in alle gevallen eerst na eenige seconden bereikt en hieraan is voor een goed deel die overeenstemming te danken, daar nu ook de polarisatie niet zoo snel veranderde en, als het contact met den electrometer na ongeveer 2 sec. gemaakt werd, de bewegingen van den meniscus niet snel waren. Bij den hier gebruikten toestel waren, evenals bij al de volgende, de electroden met salpeterzuur, alcohol en water eerst gereinigd, en met de vloeistof die hij moest bevatten uitgekookt.

Tabel XII. Tot het gebruik van polariseerende krachten van 0.6 volt is de onderlinge overeenstemming zeer goed. Daarna wordt die slecht. Bij 0.8 volt neemt het maximum bij de herhaling der polariseering voortdurend af, terwijl ook de tijd waarna het bereikt wordt kleiner wordt.

Hetzelfde is het geval bij

Tabel XIV, doch in mindere mate. Bij de bepaling van 9 en 11 Sept. met polariseerende krachten van 0.8 volt mislukten hier alle bepalingen juist door het kleiner worden van het maximum.

Tabel XV. Het maximum werd bij den toestel n°. 22 in het algemeen zeer snel bereikt; daarom waren ook de bewegingen van den kwiksmeniscus zeer snel, en de bepalingen moeilijk. Toch is de onderlinge overeenstemming bevredigend.

Ter wille van een gemakkelijker overzicht heb ik de gemiddelden van het quotient maximum/pol. kracht (M./.P) en de tijden waarna het maximum wordt bereikt, hier nog eens in een tabel vereenigd; de getallen tusschen haakjes hebben betrekking op de latere bepalingen (na 1 September).

TABEL XVI.

KOH.

	sterk.			
	luchtledig		met lucht	
P. kr.	M./P.	T.	M./P.	T.
0.2	0.473 (0.432)	1.4 (2.25)	0.442 (0.429)	1.4 (6.1)
0.4	0 428 (0.422)	1.25 (1.9)	0.395 (0.397)	1.3 (1.65)
0.6	0.399 (0.386)	2.8 (2.1)	0.347 (0.346)	1.4 (1.5)
0.8	0.361 (0.343)	4.5 (4.0)	0.286 —	1.4 —

verdund.

P. kr.	luchtledig M./P.	luchtledig T.	met lucht M./P.	met lucht T.
0.2	0.309 (0.294)	28. (31.(?)	0.490 (0.472)	4.6 (5.8)
0.4	0.322 (0.311)	10.7 (13.7)	0.424 (0.427)	2.6 (2.8)
0.6	0.346 (0.337)	13.0 (13.3)	0.395 (0.393)	3.5 (3.5)
0.8	0.328 (0.328)	10.9 (11.8)	0.375 (0.376)	3.7 (3.7)

H_2SO_4.

sterk.

P. kr.	luchtledig M./P.	luchtledig T.	met lucht M./P.	met lucht T.
0.2	0.507 (0.518)	5.6 (5.0)	0.504 (0.546)	6.1 (7.2)
0.4	0.516 (0.523)	1.7 (1.6)	0.562 (0.572)	1.5 (1.1)
0.6	0.520 (0.519)	1.1 (0.95)	0.549 (0.562)	0.4 (0.6)
0.8	0.544 (0.535)	1.0 (0.9)	0.545 (0.532)	0.6 (0.7)

verdund.

P. kr.	luchtledig M./P.	luchtledig T.	met lucht M./P.	met lucht T.
0.2	0.536 (0.515)	— (6.0)	0.556 (0.564)	5.7 (2.8)
0.4	0.527 (0.510)	3.5 (2.5)	0.568 (0.564)	2.6 (1.45)
0.6	0.513 (0.506)	1.3 (1.4)	0.562 (0.560)	1.5 (1.25)
0.8	0.487 (0.486)	1.1 (1.0)	0.522 (0.524)	1.1 (1.1)

Deze tabel heb ik in graphische voorstelling gebracht, welke voorstelling men in fig. 6 tot 13 vindt. Ik deed dit in de hoop de voornaamste wetten door vergelijking der verschillende lijnen te kunnen afleiden. In de eerste reeks figuren (die gemerkt met a) wordt het quotient van maximum en polariseerende kracht voorgesteld als functie van de polariseerende kracht; in de tweede reeks (figuren gemerkt b) de tijd waarna het maximum wordt bereikt, eveneens als functie der polariseerende kracht.

De volgeteekende lijnen hebben betrekking op de eerste

reeks waarnemingen (van 14 Aug. tot 1 Sept), de gestippelde op die welke daarna verricht werden. Men ziet daaruit dadelijk dat bij die tweede reeks de grootheden wel waren veranderd, maar in het algemeen is het karakter van de lijn behouden gebleven. Laten we zien wat we verder uit de lijnen kunnen besluiten.

Vergelijken we de *KOH*- met de H_2SO_4-oplossingen dan treft het dat bij alle *KOH* oplossingen het quotient maximum/polaris. kracht ligt beneden 0.5, terwijl dit voor de H_2SO_4 oplossingen boven dat getal ligt. Dit is zoo sterk uitgesproken dat ik meen als zeker te mogen aannemen, dat voor H_2SO_4 oplossingen de kathode polarisatie bij het maximum grooter is dan de helft der polariseerende kracht en dus ook dan de anode polarisatie, en grooter dan het maximum dat de kathode polarisatie in eene *KOH* oplossing onder gelijke omstandigheden bereikt. Wat deze laatste betreft, wijzen de lijnen, die we vroeger vonden als voorstellende het verloop der kathode en anode polarisatie gedurende het eerste tiental secunden, er op dat bij deze oplossingen de waarde van het maximum ligt beneden de anode polarisatie op dat oogenblik, maar tevens zien we uit deze lijnen, voornamelijk uit die betreffende de polariseerende kracht 0.4 volt, dat gedurende een deel van den tijd vóór dat het maximum bereikt wordt, gedurende de eerste oogenblikken na de sluiting van den stroom, de kathode polarisatie die aan de anode overtreft. Het kenmerkend verschil in het gedrag van *KOH*- en H_2SO_4 oplossingen laat zich niet eenvoudig verklaren uit een verschil in weerstand.

Een invloed van de al of niet aanwezigheid van lucht is uit de lijnen niet af te leiden. Alleen wat de *KOH* oplossingen betreft schijnt de aanwezigheid van lucht in dien zin te werken dat het maximum kleiner wordt. Immers bij de lijnen die op de *KOH* oplossingen, zonder

lucht, betrekking hebben (fig. 6*a* en 8*a*) ligt de stippellijn veel meer beneden de volgeteekende dan bij die, welke op de oplossingen waaruit de lucht niet was verwijderd betrekking hebben (fig. 6*a* en 8*a*).

Beschouwen we de lijnen betreffende de kali-oplossingen alleen, dan vertoonen de lijnen fig. 6*a*, 7*a* en 9*a* in hoofdzaak hetzelfde verloop: bij vergrooting der polariseerende kracht neemt de grootheid maximum/polaris. kracht sterk af. Bij fig. 8*a* is dit verloop anders, maar de grootheid zelve is over het algemeen ook veel kleiner dan bij de andere drie. Wellicht hangt de afwijking ook samen met het feit dat de toestel, waarmede deze waarden verkregen werden, reeds voor vroegere bepalingen had gediend.

De lijnen die op de H_2SO_4 oplossingen betrekking hebben, vertoonen niet de regelmatigheid van die der KOH oplossingen. Integendeel schijnt elke regelmaat verdwenen. In fig. 11*a* vertoont de lijn zelfs een vrij sterk stijgend karakter. Lagen bij de KOH oplossingen de stippellijnen overal beneden de volgeteekende, zoo is dat voor de H_2SO_4 oplossingen volstrekt niet het geval.

Wat de lijnen betreft die betrekking hebben op den tijd na welken het maximum bereikt wordt, vertoonen de H_2SO_4 oplossingen de grootste regelmatigheid. Bij de KOH oplossingen schijnt de tijd in het algemeen grooter te zijn, en de herhaalde polariseering vergroot dien, blijkens het feit dat de gestippelde lijnen voor die oplossingen in het algemeen liggen boven de volgeteekende. Bij de H_2SO_4 oplossingen is dit juist andersom. De vier lijnen, op deze oplossingen betrekking hebbende, vertoonen verder in hoofdzaak hetzelfde verloop niet alleen, maar zelfs is de absolute waarde der grootheid voor de vier gevallen bijna gelijk. Dit wijst er op dat de weerstand, die voor de vier gevallen nog al verschilt, niet in de eerste

plaats in aanmerking komt voor de bepaling dezer grootheid.

Voor de *KOH* oplossing schijnen de lijnen bij 0.4 volt een minimum te bereiken. Dit blijkt het duidelijkst uit de getallen van de tabel.

Dit is alles, wat, naar ik meen, uit de bepalingen kan worden afgeleid. De oogst is niet groot, maar ik geloof dat, wanneer deze bepalingen nog op veel uitgebreider schaal zullen zijn voortgezet, zij niet zullen nalaten nieuw licht over het verschijnsel der polarisatie te ontsteken.

Nadat deze bepalingen waren afgeloopen heb ik met de helft der toestellen eenige waarnemingen gedaan bij nog hoogere polariseerende krachten, terwijl de andere helft gebruikt werd om het verloop der kathode polarisatie over een langer tijdsverloop te vervolgen. Bij die hoogere polariseerende krachten waren de bewegingen van den kwikmeniscus in den electrometer nog sneller en de waarnemingen onnauwkeuriger. Toch wil ik niet nalaten deze bepalingen hier volledigheidshalve te laten volgen:

TABEL XVII.

a. Toestel n°. 16.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
57	21 Sept.	0.9008	0.4044	0.449	0.9
58	23 Sept.	0.9028	0.4125	0.457	1.9
59	25 Sept.	0.9055	0.4153	0.459	1.0
63	3 Oct.	0.9940	0.4420	0.445	—

b. Toestel n°. 17.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
56	19 Sept.	0.9087	0.3139	0.346	3.2
57	21 Sept.	0.9008	0.3141	0.349	4.2
58	23 Sept.	0.9028	0.3235	0.358	3.5
59	25 Sept.	0.9055	0.3235	0.358	3.7
60	27 Sept.	1.0038	0.3348	0.334	3.35
62	2 Oct.	0.9978	0.3355	0.338	2.9
63	3 Oct.	0.9940	0.3352	0.337	3.0

c. Toestel n°. 19.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
57	21 Sept.	0.9008	0.2880	0.320	9.0
58	23 Sept.	0.9028	0.2887	0.320	6.3
59	25 Sept.	0.9055	0.2902	0.321	4.1
60	27 Sept.	1.0038	—	—	—
62	2 Oct.	0.9978	—	—	—
63	3 Oct.	0.9940	—	—	—

d. Toestel n°. 22.

N.	D.	P. k.	M.	M./P.	T.
57	21 Sept.	0.9008	0.4486	0.498	1.1
58	23 Sept.	0.9028	0.4576	0.507	1.1
59	25 Sept.	0.9055	0.4668	0.515	1.1
62	2 Oct.	0.9978	0.5114	0.512	1.1
63	3 Oct.	0.9940	0.5079	0.511	1.2

Deze waarnemingen leveren weinig stof tot beschouwingen; zij zijn te weinig talrijk. Het verschijnsel vertoont in hoofdzaak hetzelfde karakter als bij de lagere polariseerende krachten. Alleen is opmerkelijk het gedrag van de sterkere KOH oplossing in toestel n°. 19 bij de polariseerende kracht van ongeveer 1 volt. Daarbij werd een maximum niet bereikt zoolang de waarneming duurde, hetgeen tot één, soms twee minuten werd uitgestrekt. Wel werd dan op 't laatst de beweging van den kwikmeniscus uiterst langzaam, maar eene omkeering werd binnen de eerste minuut na stroomsluiting niet waargenomen.

Het verdere verloop der kathode polarisatie.

Wat in dit hoofdstuk vermeld is, heeft bijna uitsluitend betrekking op het verloop van het verschijnsel binnen de eerste minuut na de sluiting van den stroom. Ik ga nu over tot het verloop uitgestrekt over langeren tijd. De waarnemingen hierop betrekking hebbende werden verricht met de toestellen n°. 15, 18, 20 en 21. Niet alle bleken daartoe even geschikt, hetgeen te wijten was aan de hulpelectroden. Hoewel deze namelijk vrij wel niet-polariseerbaar waren, veranderde toch hun onderling potentiaalverschil langzaam, zelfs wanneer zij geïsoleerd bleven staan. Dit was niet zoo hinderlijk bij de bepalingen die boven vermeld werden, want daarbij overtuigde ik mij steeds dat voor en na de bepaling het potentiaalverschil hetzelfde gebleven was; bij de latere bepalingen was eene inrichting gemaakt dat deze vergelijking enkele seconden na de bepaling geschieden kon. Maar nu de waarnemingen zich over langeren tijd moesten uitstrekken was de onveranderlijkheid van de hulpelectrode geeischt. Eigenlijk waren voor deze bepalingen dan ook alleen de toestellen, met H_2SO_4 oplossing gevuld, geschikt. Bij deze, n°. 20 en 22, waren de hulpelectroden volkomen

niet-polariseerbaar, hun potentiaalverschil was en bleef nul, zelfs na doorvoering eener groote hoeveelheid electriciteit. Ook n°. 18 was zeer bruikbaar. Bij dezen toestel bedroeg het potentiaalverschil der hulpelectroden 0.0012 volt en bleef voortdurend constant. De bepalingen werden alle uitsluitend verricht met eene polariseerende kracht van ongeveer 0.6 volt. Tijd en grootte van het maximum werden bepaald, waarna de stroom gesloten bleef, en van tijd tot tijd het potentiaalverschil tusschen kathode en hulpelectroden bepaald werd.

TABEL XVIII.

18 September. Toestel n°. 15.

Tijd.	Pol. Kath.	Pot. versch. hulpelectr.	Tijd.	Pol. Kath.	Pot. versch. hulpelectr.
11.″0	0.1925(max.)	0.0177	20′	0.0924	0.0165
48.″0	0.1778		25′	0.0883	0.0153
2′10″	0.1541		30′	0.0859	0.0177
6′	0.1226		40′	0.0818	0.0136
7′	0.1187		50′	0.0789	0.0106
8′	0.1161	0.0147	60′	0.0795	0.0071
9′	0.1115		75′	0.0783	0.0147
10′	0.1085		95′	0.0777	0.0129
15′	0.0989	0.0165	110′	0.0783	0.0118

Hierna werden de electroden gedepolariseerd, door onderlinge verbinding. Evenals bij polarisatie de kathode polarisatie een maximum bereikt, verkrijgen we bij depolarisatie een minimum. Bij deze bepaling en die welke in de volgende tabellen vermeld worden, nam ik dat minimum niet waar; het wordt zeer snel bereikt, en ik had niet voldoende ervaring omtrent de waarde die verwacht kon worden. Eenige gegevens echter omtrent deze grootheid zullen op pag. 79 gegeven worden.

TABEL XIX.

25 September. Toestel nº. 15.

T.	P. Kath.	P. v. h. e.	T.	P. Kath.	P. v. h. e.
14″.5	0.1949 (m.)	0.102	10′.5	0.1208	
40″	0.1823		20′.5	0.1041	0.040
1′.40″	0.1727		30′.5	0.0969	
3′	0.1584		45′.5	0.0926	0.035
4′	0.1488	0.090	60′	0.0884	0.050
4′.40″	0.1453		135′	0.0861	0.024
5′.40″	0.1393		160′	0.0855	0.020
			180′	0.0849	0.028

Dit is een geval waarbij het potentiaalverschil der hulpelectroden zeer veranderlijk was.

TABEL XX.

27 September. Toestel nº. 18. Het potentiaalverschil tusschen de hulpelectroden blijft hierbij steeds 0.0012 volt.

Tijd.	Pol. Kath.	Tijd.	Pol. Kath.	Tijd.	Pol. Kath.
1″.2	0.3138 (m.)	21′	0.1564	210′	0.0997
1′	0.2279	31′	0.1450	245′	0.0958
3′	0.2063	41′	0.1373	295′	0.0949
4′	0.2010	54′	0.1301	322′	0.0931
5′	0.1950	61′	0.1272	400′	0.0920
6′	0.1907	108′	0.1146	1500′	0.0758
8′	0.1833	135′	0.1087	1560′	0.0764
11′	0.1748	154′	0.1056		
16′	0.1664	180′	0.1023		

Depolarisatie.

T.	P. Kath.	T.	P. Kath.	T.	P. Kath.
1′	—0.2340	8′	—0.1990	75′	—0.1001
2′	—0.2262	10′	—0.1922	95′	—0.0903
3′	—0.2196	15′	—0.1784	170′	—0.0644
4′	—0.2155	20′	—0.1665	200′	—0.0578
5′	—0.2113	30′	—0.1486	255′	—0.0502
6′	—0.2065	45′	—0.1283	300′	—0.0459
7′	—0.2025	60′	—0.1136	340′	—0.0411
				1360′	—0.0035

TABEL XXI.

22 September. Toestel n°. 20. Pot.verschil tusschen de hulpelectroden steeds = 0.

T.	P. Kath.	T.	P. Kath.	T.	P. Kath.
0″.8	0.3229 (m.)	16′.5	0.2352	107′	0.2300
1′.5	0.2679	21′.5	0.2329	116′	0.2302
2′.5	0.2596	31′.5	0.2311	161′	0.2305
3′.5	0.2536	47′.5	0.2300	197′	0.2371
5′.5	0.2483	67′.5	0.2293	206′	0.2340
6′.5	0.2454	81′	0.2293	220′	0.2329
11′.5	0.2395	91′	0.2300	235′	0.2329
				245′	0.2345

Depolarisatie.

T.	P. Kath.	T.	P. Kath.	T.	P. Kath.
0′.5	—0.1724	7′	—0.1238	25′	—0.0766
1′	—0.1650	8′	—0.1185	30′	—0.0725
2′	—0.1575	9′	—0.1234	40′	—0.0687
3′	—0.1493	10′	—0.1091	55′	—0.0640
4′	—0.1422	13′	—0.0972	75′	—0.0617
5′	—0.1350	15′	—0.0918	92′	—0.0605
6′	—0.1291	20′	—0.0826		

TABEL XXII.

5 October. Toestel n°. 20.

T.	P. Kath.	T.	P. Kath.	T.	P. Kath.
1″.5	0.3239 (m.)	16′	0.2332	215′	0.2326
1′	0.2754	26′	0.2307	240′	0.2343
2′	0.2629	31′	0.2295	250′	0.2361
3′	0.2564	46′	0.2295	260′	0.2349
4′	0.2517	61′	0.2289	295′	0.2361
5′	0.2480	81′	0.2292	325′	0.2364
6′	0.2447	155′	0.2283	360′	0.2367
11′	0.2374	185′	0.2273	880′	0.2493

TABEL XXIII.

19 September. Toestel n°. 21.

T.	P. Kath.	P. v. h. e.	T.	P. Kath.	P. v. h. e.
1″.7	0.2071 (m.)	0.0053	5′	0.0860	
1′	0.1075		6′	0.0848	0.0072
3′.75	0.0901		7′	0.0836	

T.	P. Kath.	P. v. h. e.	T.	P. Kath.	P. v. h. e.
8′	0.0830		46′	0.0769	0.0095
11′	0.0811		60′	0.0763	0.0089
16′	0.0800		75′	0.0745	0.0100
21′	0.0794	0.0072	90′	0.0733	0.0107
31′	0.0782	0.0084			

Depolarisatie.

1′	—0.1122		15′	—0.0813	
2′	—0.1087	0.0100	20′	—0.0751	
3′	—0.1039		30′	—0.0663	0.0095
4′	—0.1015		42′	—0.0574	0.0095
5′	—0.0984	0.0083	64′	—0.0447	0.0058
10′	—0.0883	0.0095			

TABEL XXIV.

6 October. Toestel nº. 21.

T.	P. Kath	P. v. h. e.	T.	P. Kath.	P. v. h. e.
2″.0	0.2031 (m.)	0.0018	54′	0.0819	
56″	0.1097		65′	0.0810	
2′	0.0985		80′	0.0798	0.0041
3′	0.0943		110′	0.0778	
4′	0.0919		162′	0.0760	0.0047
5′	0.0902		190′	0.0766	0.0047
6′	0.0885		220′	0.0772	0.0041
13′	0 0855		250′	0.0766	0.0048
23′	0.0837	0.0024	310′	0.0763	0.0048
33′	0.0834	0.0029	370′	0.0760	0.0048
38′	0.0828		1400′	0.0694	0.0053

Depolarisatie.

T.	P. Kath.	P. v. h. e.	T.	P. Kath.	P. v. h. e.
45″	—0.1086		40′	—0.0659	
1.5′	—0.1038		50′	—0.0620	0.0065
2′	—0.1023	0.0053	66′	—0.0581	
3′	—0.0981		88′	—0.0527	
4′	—0.0962		109′	—0.0468	
5′	—0.0931		115′	—0.0462	
6′	—0.0914	0.0059	167′	—0.0368	
7′	—0.0890		197′	—0.0347	0.0059
8′	—0.0878		250′	—0.0314	0.0053
10′	—0.0851		265′	—0.0290	
16′	—0.0792		284′	—0.0284	
23′	—0.0748		335′	—0.0198	0.0041
32′	—0.0694	0.0071	1300′	—0.0035	0.0020

Het valt bij de beschouwing dezer tabellen op, dat bij de *KOH* oplossingen de kathode polarisatie in het algemeen geringer is, dan bij de H_2SO_4 oplossingen. Maar het schijnt ook alsof de weerstand van invloed is. Om mij hieromtrent eenige zekerheid te verschaffen heb ik nog eene bepaling met toestel n°. 20 verricht waarbij nog een weerstand van 4500 ohm was ingelascht. Deze bepaling gaf het volgende:

TABEL XXV.

Toestel n°. 20. Er is nog 4500 ohm weerstand ingelascht.

T.	P. Kath.	T.	P. Kath.	T.	P. Kath.
2′	0.2771	7′	0.2612	45′	0.2324
3′	0.2723	10′	0.2565	65′	0.2348
4′	0.2682	15′	0.2500	100′	0.2441
5′	0.2653	30′	0.2365	330′	0.2664

Deze bepaling stemt in hoofdzaak overeen met die, welke bij dezen toestel zonder den grooten weerstand, verricht werden. De kleinste waarden der kathode pol. stemt in beide gevallen zelfs bijna geheel overeen; alleen schijnt hier een sterk uitgesproken minimum bereikt te worden, terwijl dat in het eerste geval slechts even werd aangeduid.

Beschouwen we de tabellen nader dan blijkt het volgende: Bij alle wordt zeer snel een maximum bereikt om daarna eerst sneller dan langzamer te dalen. Bij de meeste is die daling reeds spoedig bijna nul en schijnt in sommige gevallen weer in eene stijging over te gaan; bij ééne (Tabel XX) wordt eene voortdurende vrij sterke daling waargenomen.

Bij alle waarnemingen is het verloop der kathode polarisatie eerst zeer regelmatig. Later verandert dit. Er treden onregelmatigheden op welke niet konden verklaard worden door waarnemingsfouten, of veranderingen der hulpelectroden. Deze onregelmatigheden waren ook opgetreden bij de voorloopige bepalingen. Ik meende dat zij veroorzaakt konden worden door bewegingen van den toestel, schokken, waardoor de oppervlaktelaag aan de electrode in beweging kan geraken. Om hieromtrent meer zekerheid te verkrijgen heb ik eenige bepalingen gedaan, waarbij de toestel van tijd tot tijd in beweging werd gebracht. Deze bepalingen geschiedden alle met toestel n°. 20, omdat ik daar van een volkomen niet-polariseerbaarheid der hulpelectroden verzekerd was. Het bleek mij dat de invloed van schudden, hoewel onmiskenbaar aanwezig, niet groot was. Werd er tegen den toestel geklopt dan was de invloed het duidelijkst. De veranderingen der polarisatie waren daarbij echter nooit plotseling, maar steeds geleidelijk, en nu eens werd de kathode polarisatie er door vergroot, dan weder verminderd. Ik heb dezelfde waarnemingen verricht bij

de anode polarisatie, met gelijk resultaat. Het zou hierbij zeer interessant geweest zijn te onderzoeken van welken invloed het is wanneer één der beide electroden in beweging gebracht wordt; tijdsgebrek echter verhinderde mij hiervoor een toestel in te richten.

De waarnemingen die omtrent de depolarisatie in de tabellen zijn bijgevoegd vertoonen weinig opmerkelijks. De polarisatie neemt zeer snel af tot een minimum om daarna zeer langzaam tot nul te stijgen. Het minimum werd in geen der gevallen waargenomen. Om er toch iets van te weten te komen heb ik eenige bepalingen verricht, weder met toestel n°. 20. Hierbij werd de stroom gesloten tot de kathode polarisatie nagenoeg constant geworden was. Dan werden, nadat de compenseerende electromotorische kracht op het te verwachten bedrag was ingesteld, de electroden onderling verbonden, en dadelijk daarna de verbindingen gemaakt, noodig voor de meting der polarisatie. Mislukte de waarneming dan werd dadelijk de stroom opnieuw gesloten. Dan was de kathode polarisatie spoedig constant, en kon een nieuwe bepaling beproefd worden. De dubbele omkeering van den meniscus in den electrometer werd ook hier nooit waargenomen. Daarom moeten de tijden in de hieronder volgende tabel slechts in dien zin worden opgevat, dat het minimum zeker daar binnen bereikt wordt.

TABEL XXVI.

Kath. P. vóór de bepaling.	Minimum.	Tijd.	Kath. P. vóór de bepaling.	Minimum.	Tijd.
0.2482	—0.1560	—	0.2520	—0.1497	0.8
0.2477	—0.1627	0.7	0.2703	—0.1374	1.3
0.2465	—0.1521	1.1	0.2733	—0.1345	1.6

HOOFDSTUK III.

Nadat we $\varphi(t)$, het verloop der kathode polarisatie, hebben leeren kennen, keeren we nu terug tot de questie waarvoor we de functie wilden kennen: het verloop van den polariseerenden stroom. De formule, daarvoor in het eerste hoofdstuk afgeleid was:

$$i=\frac{s\varepsilon}{k}\varphi'(t)+\frac{sa}{k\sqrt{\pi t}}\varphi(t)-\frac{sa}{k\sqrt{\pi t}}\int_1^\infty[\varphi\left(t-\frac{t}{z^2}\right)-\varphi(t)]dz.$$

Nemen we de hypothese van WITKOWSKI aan dan kan $\varphi(t)$ evenredig worden gesteld aan de kathode polarisatie.

In onze formule komt de grootheid $\varphi'(t)$ voor. Merken we echter op dat $\varphi(t)$ voor groote tijden slechts weinig verandert, maar bovendien, dat deze grootheid, $\varphi'(t)$, vermenigvuldigd wordt met ε, een zeer kleine grootheid, dan zal het geoorloofd toeschijnen de term met $\varphi'(t)$ te verwaarloozen. We stellen dus:

$$i=\frac{sa}{k\sqrt{\pi t}}\left\{\varphi(t)-\int_1^\infty[\varphi\left(t-\frac{t}{z^2}\right)-\varphi(t)]\,dz\right\}.$$

of:

$$i\sqrt{t}=A\left\{\varphi(t)-\int_1^\infty[\varphi\left(t-\frac{t}{z^2}\right)-\varphi(t)]dz\right\}. \quad (1)$$

Het verschil tusschen deze formule en die van WITKOWSKI is, dat bij W. het tweede lid een constante is, waaraan, ongemotiveerd, als uitdrukking van de HELMHOLTZ'sche convectie, nog een term $-\beta\sqrt{t}$ wordt toege-

voegd. We moeten dus nu nagaan in hoeverre ook bij onze formule het tweede lid een constante is. Dit moet worden afgeleid uit den vorm dien we voor $\varphi(t)$ vonden. Met behulp dezer functie moet de integraal in het tweede lid van (1) bepaald worden. Daar we echter $\varphi(t)$ niet in mathematischen vorm kennen, is het natuurlijk ook onmogelijk die integraal in zulk een vorm te vinden. Het eenige wat mogelijk is, is de graphische voorstelling, welke we van $\varphi(t)$ kennen, ook voor die integraal af te leiden.

Wat $\varphi(t)$ betreft onderscheiden we twee typen. Bij het eerste type (Tabel 21, 22, 23 en 24 van het vorige hoofdstuk) daalt $\varphi(t)$, nadat het maximum snel bereikt is, eerst zeer snel, daarna langzamer, en is na ongeveer 20 minuten reeds bijna constant geworden. Bij het tweede type (Tabel 20 van het vorige hoofdstuk) is de daling na het maximum niet zoo sterk maar houdt veel langer aan.

Wanneer we uit $\varphi(t)$ de graphische voorstelling van $\int_1^\infty [\varphi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \varphi(t)]\, dz$ willen afleiden, hebben we met de absolute waarde van $\varphi(t)$ niet te maken, want onze integraal verandert niet wanneer we voor $\varphi(t)$ stellen $C + \varphi(t)$. We kunnen dus als eerste type van $\varphi(t)$ nemen een lijn die asymptotisch verloopt tot de as der abscissen. Ik neem daarom deze tabel tot grondslag, welke beschouwd kan worden als een gemiddelde van de door de waarneming gegevene:

Tijd	$\varphi(t)$	Tijd	$\varphi(t)$	Tijd	$\varphi(t)$
1″	100	3′	39	30″	5
30″	80	5′	28	50″	2
1′	66	10′	17	100′	0
2′	49.5	20′	9		

We stellen dat 100 het maximum voorstelt en dat dit bedrag wordt bereikt door aangroeiing evenredig met den tijd. In dat geval blijkt gemakkelijk dat voor $t = 1''$ de integraal $I = \int_1^\infty [\varphi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \varphi(t)]\, dz$ negatief wordt. De lijn die de grootheid onder het integraalteeken voorstelt loopt van -100 voor $z = 1$ snel naar de as der abscissen (z as) en nadert die as asymptotisch; voor $z = 10$ is de ordinaat reeds -1.

Voor grootere waarden van t verandert het karakter van de lijn. Van een groote negatieve waarde wordt zij zeer spoedig positief, gaat door een maximum en nadert nu de z as van de positieve zijde asympotisch. Voor $t = 30''$ b. v. wordt het maximum reeds bereikt voor $z = \sqrt{\frac{30}{29}} = 1.017$. Naarmate t grooter wordt, wordt ook dit maximum grooter maar de waarde van z, bij dit maximum behoorend, wordt tegelijk kleiner. De lijnen bij de verschillende waarden van t behoorend, en de grootheden I die daaruit graphisch zijn afgeleid, zijn vervat in de hier volgende tabel; x is ordinaat.

T.	z	x	z	x	z	x	z	x	z	x	z	x	I
1″	1	−100	2	−25	3	−12	5	−4	10	−1			−90
30″	1	−80	1.017	+20	1.5	+8	2	+0.5					+9
1′	1	−66	1.008	+34	1.1	+27	1.5	+13	2	+6.5	5	+1	+22
2′	1	−49.5	1.004	+50.5	1.1	+37	1.5	+13.5	2	+7	5	+1	+27
3′	1	−39	1.003	+61	1.1	+50	1.5	+14.5	2	+7.5	5	+1	+30
5′	1	−28	1.002	+72	1.1	+40.5	1.5	+13.5	2	+5.5	5	+0.8	+27
10′	1	−17	1.001	+83	1.1	+34	1.5	+9.5	2	+4.5	5	+0.6	+19
20′	1	−9	1.000	+91	1.1	+26.5	1.5	+7	2	+3	5	+0.3	+15
30′	1	−5	1 000	+95	1.1	+23	1.5	+5.5	2	+2.5	5	+0.3	+12
50′	1	−2	1 000	+98	1.1	+17	1.5	+4	2	+1.5	5	+0.2	+9
100′	1	0	1.000	+100	1.1	+10	1.5	+2	2	+0.5	5	0.0	+4

Combineeren we nu deze tabel met de vorige, dan kan daaruit gemakkelijk het verloop der grootheid $i\sqrt{t}$ worden afgeleid.

We vinden:

Tijd.	$i\sqrt{t}-C$	Tijd.	$i\sqrt{t}-C$	Tijd.	$i\sqrt{t}-C$
1″	190	3′	9	30′	—7
30″	71	5′	1	50′	—7
1′	44	10′	—2	100′	—4
2′	22.5	20′	—7		

Het verloop der grootheid $i\sqrt{t}$ zou dus voor dit geval zijn, dat deze grootheid zeer snel een maximum bereikt, daarna langzaam een minimum — voor dit geval bij $t = 30''$ ongeveer —, terwijl de grootheid daarna asymptotisch een constante waarde nadert.

We moeten nu nog het tweede type beschouwen, waarbij de polarisatie zelfs na zeer langen tijd geen constante waarde bereikt, maar steeds daalt. Hierbij gaan we uit van deze tabel, die we als een voorbeeld van een dergelijk type beschouwen:

Tijd.	$\varphi(t)$	Tijd.	$\varphi(t)$	Tijd.	$\varphi(t)$
10″	200	5′	100	150′	14
30″	165	10′	82	200′	8
1′	147	20′	66	400′	0
2′	125	50′	40		
3′	115	100′	24		

Berekenen we hiervoor op dezelfde wijze de integraal I dan vinden we:

Tijd	z	x	z	x	z	x	z	x	z	x	z	x	I
10″	1	—200			2	—50	3	—20	5	—8	10	—2	—180
30″	1	—165	1.122	+35	1.5	+20	2	+8	5	+1			+28
1′	1	—147	1.095	+53	1.5	+16	2	+9	5	+1			+32
2′	1	—125	1.045	+75	1.2	+37	1.5	+18.5	2	8.5	5	1.0	+33
3′	1	—115	1.03	+85	1.2	+34	1.5	+15	2	8.5	5	1.0	+33
5′	1	—100	1.02	+100	1.2	+33.5	1.5	+18	2	8.5	5	1.2	+32
10′	1	—82	1.01	+118	1.2	+32.5	1.5	+16	2	8	5	1.2	+32
20′	1	—66	1.00	+134	1.2	+30	1.5	+13.5	2	9	5	1.3	+29
50′	1	—40	1.00	+160	1.2	+32.5	1.5	+17.5	2	9.5	5	1.3	+32
100′	1	—24	1.00	+176	1.2	+32.5	1.5	+14	2	6.5	5	1.1	+28
150′	1	—14	1.00	+186	1.2	+29.5	1.5	+14	2	6	5	1.0	+28
200′	1	—8	1.00	+192	1.2	+28	1.5	+12.5	2	6	5	1.0	+25
400′	1	0	1.00	+200	1.2	+18.5	1.5	+7	2	5	5	1.0	+21

Maken we met behulp hiervan de grootheid $i \sqrt{t} - C$ op dan verkrijgen we:

Tijd.	$i \sqrt{t} - C$	Tijd.	$i \sqrt{t} - C$	Tijd.	$i \sqrt{t} - C$
10″	380	5′	68	150′	—14
30″	137	10′	50	200′	—17
1′	115	20′	38	400′	—21
2′	92	50′	8		
3′	82	100′	—4		

Nu vertoont dus de grootheid $i \sqrt{t}$ geen minimum; zij neemt geleidelijk af. De verandering van $i \sqrt{t}$ met den tijd is vooral in het begin sterker dan bij $\varphi(t)$; de lijn stijgt hooger, echter binnen een tijd die voor de waarneming niet in beschouwing kan komen, om daarna dieper te dalen.

Hoewel we in dit geval voor $i \sqrt{t}$ geen minimum verkregen, is het misschien niet onmogelijk de tabel van uitgang door eene kleine wijziging zoo te veranderen dat $i \sqrt{t}$ wel een minimum vertoont. Wat we wilden aantoonen is alleen, dat de grootheid $i \sqrt{t}$ in het algemeen zal afnemen en niet, zooals WITKOWSKI meent, toeneemt.

Het was mijn wensch het verloop der functie $i \sqrt{t}$ aan het experiment te toetsen. De methode van onderzoek was daarvoor zeer eenvoudig: eene vertakking van een constanten stroom wordt gezonden door een buis met een electrolytische oplossing (H_2SO_4 of KOH) gevuld, welke daartoe voorzien is van twee platina-electroden. In die keten wordt tevens eenen galvanometer opgenomen. Toch heb ik bij deze waarnemingen met vele moeilijkheden te kampen gehad, hetgeen bij de hier volgende beschrijving der onderdeelen zal blijken.

Batterij.

De batterij welke reeds op pag. 27 beschreven werd, leverde een zeer constanten stroom. De keten bleef steeds gesloten. Het constant zijn kon niet genoegzaam worden beoordeeld uit de afwijking die de in zijn keten opgenomen galvanometer, die niet gevoelig genoeg was, gaf, maar voor en na de waarneming werden meestal de electromotorische krachten der twee batterijen die in gebruik waren, met elkaar vergeleken door middel van den capillair-electrometer. De andere batterij, die, wat plaatsing betreft, in minder gunstige conditie verkeerde was wel niet zoo constant, maar de stroomsterkte er van kon percentsgewijze met de sinusboussole (pag. 8) veel nauwkeuriger bepaald worden.

Isoleering.

Deze werd ook reeds besproken. Het was noodig dat zij zoo volkomen was wegens de zeer zwakke stroomen die gemeten moesten worden, en opdat ik zeker zou kunnen zijn dat alle electriciteit, die door den galvanometer ging ook door de buis met de oplossing gegaan was.

Galvanometer.

De galvanometer was een „absolute galvanometer" [1]) van Edelmann, groot model. De rollen bevatten drie draadwindingen, die achter elkaar werden geschakeld en dan een weerstand van 4720 ohm bezaten. Aan het instrument waren verder belangrijke wijzigingen aangebracht. Bij de eerste voorloopige proeven was het namelijk gebleken dat het stroomverloop niet regelmatig was. Ik

[1]) Edelmann. Neuere Apparate f. Naturw.-Schule u. Forschung I, p. 18.

meende dat dit veroorzaakt werd door de wijze waarop de stroomsterkte werd bepaald. Dit geschiedde namelijk op de gewone wijze, door commuteering van den stroom in den galvanometer met een wip van gewone constructie. Het is nu niet te vermijden, dat bij elke omkeering van den stroom in den galvanometer de keten òf een oogenblik wordt verbroken òf dat er een oogenblik de groote weerstand van den galvanometer wordt uitgebracht. Dit heeft noodzakelijk schokken in de electriciteitsbeweging tengevolge, die onregelmatigheden in het verschijnsel zouden kunnen veroorzaken. Daarom heb ik de gewone methode van commuteering verlaten. De inrichting van den galvanometer werd zoo veranderd dat de draadrollen om eene vertikale as gedraaid konden worden. Werden dan de rollen 180° gedraaid, dan was de stroom ten opzichte van den magneet van richting veranderd zonder dat de stroom een enkel oogenblik was verbroken geweest. Natuurlijk werkt het instrument zoo ook als aardinductor, en de draaiing heeft dus op zich zelf reeds electriciteitsbeweging tengevolge; maar wanneer de draaiing slechts langzaam geschiedt, kan men de electromotorische kracht, tengevolge dezer electriciteitsbeweging in de keten heerschend, zoo gering maken als men wil. Een invloed van deze electriciteitsbeweging heb ik dan ook niet kunnen ontdekken. Om de klossen juist 180° te kunnen draaien was een passende index aangebracht. De magneet was opgehangen in een punt dat vrij was van de overige deelen van den galvanometer, zoodat de draad waaraan hij was opgehangen (een kwartsdraad) geen torsie bij de draaiing verkreeg.

Het spreekt van zelf dat deze wijze van commuteeren ook zijne bezwaren heeft. De commuteering kon nooit snel geschieden, en de beweging van de naald niet gedempt worden op de wijze zooals men dat gewoonlijk doet, door den stroom op het geschikte oogenblik even

te verbreken. Daarom werkten de steeds voorkomende nulpuntsveranderingen zeer storend. Dit was zoozeer het geval dat ik genoodzaakt was al mijne waarnemingen des nachts te verrichten. Toch bleek ook dit nog niet voldoende. Eerst toen de galvanometer ook nog was voorzien van een zeer dikken ijzeren beschuttingsring bleek het nulpunt, des nachts, voldoende constant.

De wijze waarop nu de stroomsterkte bepaald werd was deze. Op tijd 0 geschiedde eene aflezing, na eene halve minuut weer een; dan werden de klossen gedraaid, en in dezen stand op tijd 2′ (dan was de naald voldoende tot rust gekomen) werd de afwijking in den anderen zin genoteerd; op tijd 2.′5 werd weer afgelezen; daarna werden de klossen weer gedraaid en op tijd 4′ afgelezen enz. Om uit de aflezingen de afwijkingen te bepalen werden de aflezingen links en rechts ieder afzonderlijk in graphische voorstelling gebracht, en uit deze beide teekeningen de totale uitslagen bepaald. Deze toonden dan meestal een zeer regematig verloop. Was echter het nulpunt zeer veranderlijk geweest, dan was het noodzakelijk de totale uitslagen ook nog eens in graphische voorstelling te brengen om daaruit de waarden te corrigeeren. Deze correctie was steeds een questie van tiende deelen van schaaldeelen. Om een denkbeeld te verkrijgen van de waarnemingen, geef ik hier een deel van een waarneming overgeschreven uit mijn waarnemingsboekje:

Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.
1.5	—	17.5	307.7	33.5	331.4	49.5	341.1	65.5	346.7
2	20	18	308.9	34	331.9	50	341.3	66	346.9
3.5	—	19.5	—	35.5	—	51.5	—	67.5	—
4	—	20	—	36	—	52	—	68	—
5.5	223.8	21.5	316.2	37.5	334.3	53.5	343.2	69.5	347.5
6	233.0	22	317.2	38	334.8	54	343.5	70	347.7
7.5	—	23.5	—	39.5	—	55.5	—	71.5	—
8	—	24	—	40	—	56	—	72	—
9.5	273.0	25.5	322.5	41.5	337.0	57.5	344.9	73.5	348.0
10	276.7	26	323.2	42	337.3	58	345.0	74	348.0
11.5	—	27.5	—	43.5	—	59.5	—	75.5	—
12	—	28	—	44	—	60	—	76	—
13.5	294.9	29.5	327.9	45.5	339.2	61.5	345.8	77.5	348.9
14	296.7	30	328.3	46	339.5	62	345.9	78	349.1
15.5	—	31.5	—	47.5	—	63.5	—	79.5	—
16	—	32	—	48	—	64	—	80	—

Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.	Tijd.	Aflezingen.
1.5	—	17.5	307.7	—	33.5	331.4	—	49.5	341.1	—	65.5	346.7	—
2	—	18	308.9	—	34	331.9	—	50	341.3	—	66	346.9	—
3.5	629	19.5	—	476.9	35.5	—	456.8	51.5	—	446.9	67.5	—	440.2
4	606.5	20	—	475.9	36	—	456.3	52	—	446.8	68	—	440.1
5.5	—	21.5	316.2	—	37.5	334.3	—	53.5	343.2	—	69.5	347.5	—
6	—	22	317.2	—	38	334.8	—	54	343.5	—	70	347.7	—
7.5	532.8	23.5	—	470.0	39.5	—	453.9	55.5	—	445.5	71.5	—	438.8
8	527.5	24	—	469.2	40	—	453.5	56	—	445.2	72	—	438.5
9.5	—	25.5	322.5	—	41.5	337.0	—	57.5	344.9	—	73.5	348.0	—
10	—	26	323.2	—	42	337.3	—	58	345.0	—	74	348.0	—
11.5	502.1	27.5	—	464.7	43.5	—	451.2	59.5	—	443.3	75.5	—	437.2
12	499.9	28	—	464.1	44	—	450.9	60	—	443.1	76	—	437.1
13.5	—	29.5	327.9	—	45.5	339.2	—	61.5	345.8	—	77.5	348.9	—
14	—	30	328.3	—	46	339.5	—	62	345.9	—	78	349.1	—
15.5	486.4	31.5	—	460.8	47.5	—	448.5	63.5	—	441.8	79.5	—	436.6
16	485.1	32	—	460.2	48	—	448.2	64	—	441.4	80	—	436.5

Men kan hieruit tevens de veranderlijkheid van het nulpunt beoordeelen.

EXPERIMENTEER-BUIS.

De electroden welke gepolariseerd werden, waren cirkelvormige platina plaatjes van ongeveer 1 cm. middellijn en 0.1 mm. dikte. Zij waren ingesmolten aan de uiteinden van een buis die tweemaal rechthoekig was omgebogen, zoo dat de platina plaatjes horizontaal kwamen. Dit werd gedaan om zooveel mogelijk stroomingen langs de platina-oppervlakte tegen te gaan, die uit temperatuursverschillen of concentratieverschillen zouden kunnen ontstaan. Het horizontale deel van de buis was 34 cm. lang, zoodat de electroden op genoegzamen afstand van elkaar waren verwijderd. In het midden was een zijbuis met capillair tusschenstuk (lumen 0.5 mm.) aangebracht voor de vulling. Dit droeg een glazen kraan.

WITKOWSKI gebruikte bij zijne waarnemingen electroden van zeer groot oppervlak om de regelmatigheid van het verschijnsel te bevorderen. Ik kan echter niet inzien waarom een groot oppervlak beter aan de theoretische vooronderstellingen zou voldoen dan een klein. Daarom acht ik een kleine electrode even bruikbaar. Bovendien was dit voor mij verkieselijk, omdat ik anders ook voor zulke groote oppervlakken het verloop der kathode polarisatie had moeten nagaan.

Ik sprak boven reeds van onregelmatigheden in het stroomverloop, waarvoor de wijziging in de commuteeringsmethode gebracht werd. Deze onregelmatigheden bleven ook bestaan toen die wijziging was aangebracht. Het bleek mij ten slotte dat zij werden veroorzaakt door kleine schokken van de experimenteer-buis. Dat beweging van de electroden van grooten invloed is op het verschijnsel, is sedert lang bekend, en ik had daarom ook den toestel op een van de overige deelen van het gebouw geïsoleerden pijler gesteld, maar dit bleek vol-

strekt onvoldoende. Eenvoudig het loopen in het locaal, waarvan de bodem toch van den pijler geïsoleerd was, had grooten invloed op de stroomsterkte. Ook daarom moesten de waarnemingen des nachts verricht worden.

Ik heb toen de experimenteer-buis overgebracht naar eene kelderruimte in een ander deel van het gebouw. Daar werd zij op bijzondere wijze opgesteld. Zij werd namelijk bevestigd op een ijzeren stuk, dat dreef in eene breede schaal met kwik gevuld. Vooraf had ik mij overtuigd dat trillingen van de schaal niet werden overgeplant op voorwerpen op het ijzeren stuk staande. Dit is intusschen alleen dan het geval wanneer aan alle zijden om dit stuk eene breede kwikoppervlakte over blijft. Bij mij bedroeg die aan alle zijden $\pm$ 10 cm. Het contact der electroden met de draden die den stroom moesten toevoeren, werd door dergelijke kwikpotten waarin een platinaschaaltje met een kwikdruppeltje dreef, bewerktstelligd. Het stroomverloop was sedert zeer regelmatig, alleen bij heftigen wind, of, zooals eens voorkwam, bij een zwaar onweder hadden de trillingen nog een merkbaren invloed.

Waarnemingen.

De waarnemingen geschiedden alle bij eene polariseerende kracht van omstreeks 0.6 volt. In de tabellen die ik hieronder laat volgen zal de stoomsterkte alleen worden opgegeven voor tijden die worden voorgesteld door een volkomen quadraat, om gemakkelijker het produkt $i\sqrt{t}$ te kunnen opmaken. Bij vele der waarnemingen is voor de grootere tijden alleen waargenomen acht minuten voor en na de tijden door een volkomen quadraat voorgesteld, hetgeen, wegens de geringe veranderingen der stroomsterkte dan volkomen voldoende was. De stroomsterkte wordt opgegeven in schaaldeelen. De polariseering had steeds plaats in denzelfden zin.

TABEL I.

12—13 September. De buis is met zeer verdunde *KOH* oplossing gevuld; de weerstand, die later bepaald werd, bedroeg 12500 ohm. De lucht was zeer goed uit de oplossing verwijderd. Zij werd eenige dagen lang van tijd tot tijd in het luchtledig gekookt, totdat de vloeistof bij de electroden ten slotte ver boven het kookpunt kon verhit worden zonder te gaan koken. Bij de bepaling stond zij onder druk van de buitenlucht. Waarde van een schaaldeel 10.8×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
4	445	890	49	107.0	749	144	70.3	844
9	246	738	64	95.2	762	169	66.7	867
16	181.1	724	81	86.6	779	225	60.9	913
25	146.1	730	100	79.9	799			
36	123.1	739	121	74.7	822			

Na deze bepaling werden de electroden onderling verbonden. De buis bleef toen staan onder druk van de buitenlucht tot 16 September. Toen werd weer een nieuwe bepaling beproefd. Door onbekende oorzaken was deze zeer onregelmatig. De stroomsterkte was over het geheel veel grooter dan bij de eerste bepaling. Zelfs na 400 min. bedroeg zij nog 162 schaaldeelen. Eene volgende bepaling viel even ongelukkig uit.

De buis werd daarna ledig gemaakt en opnieuw met eene zelfde oplossing gevuld, de lucht werd weder op gelijke wijze verwijderd.

TABEL II.

29—30 September. De oplossing is luchtledig maar

staat onder den druk van de buitenlucht. Waarde van een schaaldeel: 9.3 × 10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	414	1242	64	120.4	963	169	74.0	962
16	283.3	1133	81	106.3	957	196	68.2	955
25	211.0	1055	100	96.0	960	225	63.8	957
36	167.3	1004	121	86.9	956	256	59.8	957
49	139.4	976	144	79.8	958			

De buis werd nu weder ledig gemaakt en, na goed schoon gemaakt en eenigen tijd met H_2SO_4 uitgekookt te zijn, met verdund H_2SO_4 gevuld. De weerstand, die weder later bepaald werd, was 138 ohm. De lucht werd weder op dezelfde zorgvuldige wijze verwijderd als in de eerste gevallen.

TABEL. III.

5–6 October. H_2SO_4 oplossing. De oplossing is lucht ledig, en staat niet onder den druk der buitenlucht. Waarde van een schaaldeel 9.63 × 10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	369	1107	64	94.4	755	169	50.8	660
16	250	1000	81	81.5	733	196	46.4	649
25	183	915	100	71.1	711	225	42.8	642
36	140.2	841	121	63.0	693			
49	112.4	787	144	56.0	672			

De electroden werden onderling gesloten en zoo bleef de buis staan tot de volgende bepaling, waarop deze tabel betrekking heeft:

TABEL IV.

13—14. Oct. Waarde van een schaald. 10.1×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	435	1305	64	109.0	872	169	50.7	659
16	307	1228	81	89.0	801	196	45.8	641
25	230	1150	100	74.3	743	225	42.4	636
36	175.0	1050	121	63.3	693			
49	134.1	939	144	55.9	671			

Weer werden de electroden onderling verbonden en bleef de buis zoo tot de volgende bepaling staan. Deze gaf:

TABEL V.

18—19 October. Op de vloeistof, waaruit de lucht nog verwijderd is, staat de druk van de buitenlucht. Waarde van een schaaldeel. 10.02×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	489	1467	64	131.6	1053	169	75.0	975
16	343	1372	81	113.0	1017	196	69.5	973
25	258	1290	100	99.0	990	225	65.5	982
36	199.8	1199	121	88.9	978	256	63.0	1000
49	159.3	1115	144	81.2	974			

De volgende bepaling met deze zelfde oplossing viel niet zeer gelukkig uit daar er gedurende de proeven een vrij hevige wind woei. Toch geloof ik dat het eerste deel althans zeer goed vertrouwbaar is. Daarom volgt dit hier.

TABEL VI.

25—26 Oct. Waarde van een schaald. 10.8×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	520	1560	36	239.6	1438	81	157.4	1417
16	371	1484	49	205.0	1435	100	140.6	1406
25	291	1455	64	178.0	1424	121	126.6	1393

De laatste bepaling met deze zelfde oplossing was de volgende:

TABEL VII.

2—3 November. Sedert 18 October is de vloeistof met de buitenlucht in aanraking, zoodat door diffusie zuurstof kan opgenomen zijn.

Waarde van een schaaldeel 9.5×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
4	611	1222	49	186.2	1303	144	112.4	1349
9	438	1314	64	163.5	1308	169	103.5	1345
16	326	1304	81	146.7	1320	196	96.1	1345
25	263	1315	100	133.4	1334	225	89.9	1348
36	218	1308	121	122.0	1342			

De buis, hierna leeggemaakt, werd vervolgens gevuld met dezelfde oplossing, waaruit de lucht echter niet werd verwijderd; alleen werden de electroden zorgvuldig van gas bevrijd door de buis met de oplossing te vullen tot even boven de electroden (alleen de beide vertikale deelen) en dit langdurig in het luchtledig te koken. De eerste bepaling hiermede was niet gelukkig daar ruim een uur na sluiting de stroom bij ongeluk verbroken werd. Het eerste deel gaf:

TABEL VIII.

16—17 November. De lucht is niet verwijderd. Waarde van een schaaldeel 9.7×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	569	1707	25	323.0	1615	49	222.1	1555
16	414	1656	36	264.0	1584	64	191.3	1530

Bij de tweede bepaling met dezelfde oplossing was er nog een vrij sterke depolarisatiestroom aanwezig van ongeveer 18 schaaldeelen. Deze bepaling gaf:

TABEL IX.

23—24 Nov. Waarde van een schaaldeel 9.5×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	524	1572	64	183.9	1471	169	109.9	1429
16	382	1528	81	163.0	1467	196	101.9	1427
25	296.7	1482	100	146 5	1465	225	94.0	1410
36	246 0	1476	121	132.2	1454			
49	209.8	1469	144	120.0	1440			

De waarnemingen tot hiertoe vermeld, geven voor de grootheid $i\sqrt{t}$ alle een ongeveer gelijk verloop; bij alle (uitgezonderd Tabel VII) daalt $i\sqrt{t}$ voortdurend of gaat door een minimum heen om daarna weer langzaam te stijgen. Alleen bij Tabel I is deze stijging aanmerkelijk. Daarom meende ik dat het niet overbodig zou zijn een dergelijke bepaling nog eens over te doen. De buis werd daarom weder met zorg schoongemaakt en gevuld met een dergelijke versch bereide *KOH* oplossing als in het eerste geval gebruikt was. De lucht werd weder zorg-

vuldig verwijderd. Merkwaardig was dat, terwijl bij de laatste bepaling de electroden een vrij sterken depolarisatiestroom gaven, ook nog even voor dat de buis werd leeggemaakt, het potentiaalverschil tusschen deze electroden na de nieuwe vulling en de verwijdering van de lucht geheel was verdwenen.

De bepaling die toen met de buis werd verricht gaf tot resultaat:

TABEL X.

KOH oplossing (als Tabel I en II). De lucht zeer goed verwijderd. Waarde van een schaaldeel 9.7×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
4	497	994	49	96.2	673	144	51.2	614
9	297	891	64	81.5	652	169	47.8	621
16	199	796	81	72.0	648	196	44.3	620
25	148.8	744	100	63.9	639	225	41.2	618
36	117.5	705	121	57.0	627			

Daar ik het vermoeden had, dat het onregelmatig verloop, dat ik had waargenomen de eerste maal toen ik bij de *KOH* oplossing dit bepaalde, nadat reeds ééne waarneming met dezelfde oplossing geschied was (pag. 93), veroorzaakt geworden was doordien misschien bij vergissing de kathode en anode waren verwisseld, besloot ik nu met dezelfde vulling als waarmede de waarneming Tabel X was verricht nog eene bepaling te doen, waarbij ik met opzet den stroom in de andere richting door de oplossing zond. Het resultaat was echter niet dat, wat ik aanvankelijk had verwacht; het verloop was nu namelijk volkomen regelmatig hetgeen de volgende Tabel doet zien.

TABEL XI.

KOH oplossing als Tabel X. Kathode en anode zijn verwisseld. Waarde van een schaaldeel 9.7×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
9	329	987	64	96.2	770	169	56.3	732
16	224	896	81	84.8	763	196	51.7	724
25	168.5	842	100	75.3	753	225	47.8	717
36	134.3	806	121	67.5	742	256	44.8	717
49	111.5	780	144	61.1	733			

Met deze tabel besluit ik deze serie. Behalve Tabel I vertoonen alle waarnemingen voor de grootheid $i\sqrt{t}$ een verloop zooals we theoretisch afleidden. Tabel I geeft den indruk alsof bij die bepaling een shunt bestaan heeft, die een deel van den stroom, overeenkomende met 23 schaaldeelen, geleidde. Wanneer we van i 23 aftrekken voldoet de waarneming bijzonder goed. Dit zou ook neerkomen op de bewering van WITKOWSKI dat men een term β moet bijvoegen, welke op de convectie betrekking heeft, in welk geval dan $\beta = 23$ zou zijn. Bij de andere waarnemingen is van zulk eene grootheid β echter nergens een spoor. Bij allen daalt $i\sqrt{t}$ voortdurend (en dan zou β negatief moeten worden, hetgeen een absurditeit is), of is na eenigen tijd vrij wel constant (en dus $\beta = 0$).

Deze serie, waarbij de electroden steeds waren blanke platina-electroden, heb ik laten volgen door een tweetal waarnemingen met een buis die ééne platina- en ééne zilver-electrode bevatte. De zilver-electrode was chemisch zuiver en was, evenals steeds bij de platina-electroden, vervaardigd zonder van soldeer gebruik te maken. Zij werd als kathode gebruikt. De oplossing was de H_2SO_4 oplossing die ook bij de bepalingen met de andere buis was gebruikt; de lucht was zorgvuldig verwijderd.

Bij de eerste bepaling bestond er tusschen de beide electroden een klein potentiaalverschil, van ongeveer 0.005 volt; *Ag* positief ten opzichte van *Pt*. De electroden werden gesloten met eene electromotorische kracht van 0.6 volt. De stroom was over het algemeen veel sterker dan bij de bepalingen met de *Pt* electroden, maar bovendien zéér onregelmatig, zóó dat van eene bepaling van het verloop der stroomsterkte geen sprake kon zijn. Nadat de buis weder een week gestaan had en nog beproefd was de lucht verder te verwijderen, was het potentiaalverschil tusschen de electroden, zonder dat die met elkaar in verbinding gebracht waren tot minder dan 0.001 volt gedaald. Eene nieuwe waarneming werd toen beproefd, die, hoewel nog onregelmatig, verdient vermeld te worden omdat er uit blijkt dat het verloop toch geheel anders is dan bij de *Pt* electroden. Eerst werden de electroden onderling verbonden; er was toen geen merkbare stroom aanwezig. Daarna werden zij gesloten met eene electromotorische kracht van 0.6 volt. Aanvankelijk was de stroom weer zeer sterk zoodat eerst na tien minuten de schaal in het veld van den afleeskijker zichtbaar werd (wat anders reeds na 2 minuten het geval was). Het verloop was verder zooals in de tabel aangegeven wordt.

TABEL XII.

H_2SO_4 oplossing. De kathode is een zilver-electrode. Waarde van een schaaldeel 9.8×10^{-10} amp.

Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$	Tijd	i	$i\sqrt{t}$
16	692	2768	64	213	1704	144	62.4	748
25	505	2525	81	190.5	1714	169	52.9	688
36	305	1830	100	124	1240	196	51.9	727
49	221.7	1551	121	70.0	869	225	55.5	832

De onregelmatigheid springt terstond in 't oog, nu eens vindt eene zeer snelle verzwakking van den stroom plaats, dan weder vermindert de stroomsterkte bijna niet. Na 55 minuten had eene stroomversterking plaats, waarvan het gevolg was dat voor $t = 64$ de grootheid $i\sqrt{t}$ weder veel grooter was dan voor $t = 49$. In het algemeen echter daalt de stroomsterkte zeer snel, en deze daling zou nog grooter geweest zijn, wanneer niet plotselinge onregelmatigheden waren voorgekomen.

Bij de meeste waarnemingen, hierboven vermeld, werd ook het verloop van den depolarisatiestroom nagegaan. De vermindering der stroomsterkte was echter meestal zoo groot, dat het verloop bij de gevolgde methode van stroomsterktebepaling niet met genoegzame nauwkeurigheid kan aangegeven worden. Zoo was bv. bij de depolarisatie na de bepaling die in Tabel II vermeld is, na 4 minuten de stroomsterkte nog 78 schaaldeelen en na 20 minuten slechts 25 schaaldeelen. Bij andere bepalingen was wel de stroom iets sterker, bv. bij die behoorende bij Tabel VI. Daar was na 4 minuten de stroomsterkte nog 202 en na 36 minuten 45 schaaldeelen; maar toch was steeds de verandering der stroomsterkte te groot voor eene nauwkeurige bepaling.

HOOFDSTUK IV.

Bij de afleiding der formule voor het verloop van den polariseerenden stroom is eene onderstelling gemaakt, op welke we nog terug moeten komen. We zijn daarbij namelijk geheel uitgegaan van de vooronderstelling dat het onderhouden van den stroom het gevolg is van de diffusie van de waterstof in de platina-electrode en we namen vervolgens aan dat de dikte onzer platina-electrode zoo groot was, dat wij ze theoretisch als oneindig dik konden aannemen, hetgeen daarop neerkomt dat we aannemen dat de diffusie uiterst langzaam voortgaat.

Deze zaak nader te beschouwen kwam mij nog te meer gewenscht voor, daar de diffusie van waterstof in platina, hoewel algemeen als een bewezen feit aangenomen, aangetoond werd met proeven, die volgens mijne meening niet geheel bewijskrachtig zijn.

Het eerst werd de zaak onderzocht door CROVA [1]). Zijne mededeeling is in de gegevens zeer spaarzaam en komt hierop neder:

Drie platinaplaten zijn in dezelfde oplossing geplaatst. De oplossing tusschen 1 en 2 staat echter niet in verbinding met die tusschen 2 en 3. Door 1 en 2 wordt een stroom geleid die bij 2 waterstof ontwikkelt. Van

---

[1]) CROVA. Les Mondes 5, 1864, p. 210.

tijd tot tijd wordt 2 met 3 door den draad van een galvanometer verbonden en aangetoond dat 2 electronegatief is ten opzichte van 3. Voor 2 werden zeer dunne platinaplaatjes, zonder verdere opgave van maat, gebruikt.

Later werd door Root [1]) de waarneming herhaald. In plaats van eenen galvanometer werd, om het potentiaalverschil tusschen 2 en 3 te meten een capillair-electrometer gebruikt. Het plaatje 2 was daarbij 0.02 mm. dik. Werd een stroom door 1 en 2 gezonden dan bleef 3 electrisch geïsoleerd. Na vijf minuten was echter het potentiaalverschil tusschen 2 en 3 reeds aanmerkelijk veranderd. De stroom voor 1 en 2 werd daarna verbroken en beide geïsoleerd. Het potentiaalverschil tusschen 2 en 3 steeg daarna nog eenigen tijd (3 uur) om vervolgens weder te dalen tot het bedrag van vóór de proef. Werd bij eene andere proef bij 2 zuurstof ontwikkeld dan was de verandering van het potentiaalverschil tusschen 2 en 3 in anderen zin, maar van gelijke grootte en trad met dezelfde snelheid in als in het eerste geval. Dit laatste verklaart Helmholtz nu niet uit een indringen van zuurstof in platina, maar uit het wegnemen van waterstof in de electrode bij vorige proeven geoccludeerd, door de ontwikkelde zuurstof. Nu is het inderdaad wel juist dat eene dergelijke redeneering de verschijnselen verklaren kan, maar toch schijnt mij dit gewrongen. Bovendien komt mij den geheelen gang van het verschijnsel, zooals het door Root werd waargenomen, vreemd voor.

Nemen we b. v. het geval dat bij de electrode 2 waterstof ontstaat.

Wanneer eene platina-electrode electrolytisch geladen wordt met waterstof, dan staat zij die waterstof slechts

---

[1]) Helmholtz. Abh. I p. 835.

zeer moeilijk aan de omringende vloeistof af; wanneer men den potentiaalsprong, die tusschen zulk eene electrode en de vloeistof bestaat, nagaat, dan verandert die slechts langzaam en men neemt veeleer aan dat de verandering het gevolg is van het wegdiffundeeren der waterstof naar het binnenste der electrode, dan dat men zou beweren dat zij het gevolg is van het afstaan der waterstof door de electrode aan de vloeistof. Nu nam ROOT waar, dat, wanneer hij een stroom zond door 1 en 2 het potentiaalverschil tusschen 2 en 3, na gedurende 3 uur te zijn gestegen, weer gaat afnemen, zoodat na 18 uur het potentiaalverschil zelfs geringer is dan voor de proef. Behalve dus de groote snelheid waarmede de waterstof door de plaat moet diffundeeren — zooals gemeld, is reeds na 5 minuten een merkbare hoeveelheid aan de andere zijde gekomen — lijkt mij ook onwaarschijnlijk, en onmogelijk in overeenstemming te brengen met de voorstelling dat platina de waterstof zoo hardnekkig vasthoudt, dat na drie uren het groeien over gaat in een dalen: na 18 uur zou de platinaplaat reeds weder alle waterstof moeten hebben verloren.

Deze overwegingen deden mij de zaak weder ter hand nemen, en aan een nieuw experimenteel onderzoek onderwerpen. De toestel dien ik bij mijne proeven gebruikte, was in hoofdzaak gelijk aan dien van ROOT. Alleen kon ik de lucht verwijderen zonder dat het noodig was, zooals bij hem, om het geheel onder de klok van de luchtpomp te plaatsen. Twee toestellen, ieder van de constructie als fig. 12 doet zien, werden met het afgeslepen uiteinde *A* aan weerszijden tegen een platinablik van 0.02 mm. dikte gekit. Ieder der toestellen was afzonderlijk op een stevig ebonieten voetstuk geplaatst. De beide buizen *B* waren onderling door een caoutchouc slang verbonden, om te voorkomen dat aan weerszijden van het platinaplaatje een aanmerkelijk drukverschil zou kunnen heer-

schen. Aan die caoutchouc slang bevond zich een zijbuis met kraan, waardoor de lucht verwijderd kon worden. Het geheel was verder met ebonieten stukjes, de deelen onwrikbaar ten opzichte van elkaar, verbonden aan eene houten stelling.

Alles was zorgvuldig geïsoleerd, voornamelijk met paraffine, inclusief de stroomgevende batterij; alleen werd soms de electrode 2 in geleidend verband met de aarde gebracht, hetgeen trouwens van geen invloed bleek te zijn. De vloeistof was eene verdunde zwavelzuur-oplossing; de lucht was er zorgvuldig uit verwijderd. De electrode 2 was met zorg schoongemaakt.

Vooraf werd de verandering van het potentiaalverschil tusschen 3 en 2 eenige dagen lang nagegaan; 3 was ten opzichte van 2 positief, maar het verschil verminderde langzaam. Echter niet regelmatig. Iederen dag had eene kleine vermeerdering van het potentiaalverschil plaats om met den avond weder te zinken. Zoo b. v. was op een bepaalden dag 's ochtends het pot. verschil 0.065 volt steeg in den loop van dag tot 0.072 en was den volgenden morgen weder 0.062 volt [1]).

Bij de proeven werd door de electroden 1 en 2 een stroom gezonden door eene electromotorische kracht wisselend van 0.4 tot 1.8 volt. De tijd gedurende welken deze stroom doorging was 15 minuten of 24 uur. De resultaten waren vrijwel negatief, in dien zin namelijk dat niet met zekerheid eene verandering van het potentiaalverschil tengevolge van den stroom tusschen 1 en 2 kon geconstateerd worden. Het zou daarom van weinig nut zijn hier alle proeven afzonderlijk te vermelden, sommige gaven eene kleine verandering van het potentiaalverschil 3/2 in den zin zooals verwacht kon worden,

[1]) Later bleek het mij dat de verlichting op dit verschijnsel van invloed is.

andere daarentegen in tegenovergestelden zin, maar bij alle lag de verandering binnen de grenzen der dagelijksche natuurlijke verandering. De veranderingen die werden waargenomen, bedroegen in maximo 0.01 volt. Bij ROOT daarentegen werden veranderingen van 0.07 volt waargenomen. Bij geen enkele proef was in het eerste half uur na de sluiting van den stroom eenige verandering van het pot. verschil 3/2 te bespeuren. Om toch omtrent het bedrag der verandering eenige opgave te doen, wil ik hier nog het resultaat van eenige proeven laten volgen. Daar de electrode 3 van den beginne positief was ten opzichte van 2, moet volgens de opvatting van HELMHOLTZ het potentiaalverschil 3/2 grooter worden wanneer op 2 waterstof wordt ontwikkeld.

I. De electromotorische kracht van den stroom tusschen 1 en 2 bedraagt 0.8 volt. Bij 2 wordt zuurstof ontwikkeld. Op het oogenblik van de sluiting van den stroom tusschen 1 en 2 bedraagt het potentiaalverschil 3/2 0.0560 volt. Na 15 minuten wordt de stroom verbroken, terwijl nog geene verandering waarneembaar is. Langzamerhand werd een kleine stijging waargenomen; na 6 uur beproeg het pot. verschil 0.0622 volt maar zonk later en was na 18 uur 0.0538 volt.

II. De electromotorische kracht bedraagt 0.8 volt. Bij 2 wordt waterstof ontwikkeld. De stroom gaat 15 minuten door. Op tijd 0 is het pot. verschil 3/2 0.0460 volt. Na drie uren 0.0540 na tien uren 0.0570 en neemt daarna weder langzaam af.

III. De electromotorische kracht bedraagt 1.8 volt. Bij 2 wordt waterstof ontwikkeld. De stroom gaat blijvend door. Op tijd 0 bedroeg het pot. verschil 3/2 0.0489 volt. Na drie uren 0.0510 na vijf uur 0.0525 doch na negen uur weder slechts 0.0475 volt terwijl na 21 uren, toen de stroom tusschen 1 en 2 werd verbroken, het potentiaalverschil 3/2 tot 0.0460 volt gedaald was. Bij

deze proef was gedurende het eerste half uur de electrode 2 met de aarde in geleidende verbinding, maar daarna werd deze verbinding opgeheven.

Eene proef die afzonderlijke vermelding verdient is eene, waarbij de electromotorische kracht die van twee GROVE-elementen was, dus ongeveer 3.5 volt. De beide elementen waren geïsoleerd opgesteld. De electrode 2 was met de aarde verbonden. Terwijl deze electrode en de electrode 3 met de polen van den electrometer waren verbonden (en de kwikmeniscus door de drukinrichting tot het nulpunt was teruggebracht), verder een der polen van de batterij met 2 verbonden was, zag men op het oogenblik dat de andere pool met 1 werd verbonden een grooten uitslag in den electrometer: de kwikmeniscus verdween geheel uit het veld van den microscoop.

Hetzelfde, maar in veel mindere mate, was het geval bij het gebruik van één GROVE-element. Wanneer echter tusschen de pool van de batterij en de electrode 2 een groote weerstand was geschakeld (200 ohm) verminderden deze verschijnsels zeer. Ik kan mij ze niet anders verklaren dan door aan te nemen dat op het oogenblik, dat de pool met 1 in verbinding wordt gebracht, door de sterke toevoer van electriciteit de potentiaal van 2 niet nul blijft, maar plotseling verandert. Dit moet dan ook electriciteitsbeweging in de vloeistof tusschen 2 en 3 tengevolge hebben die aan 2, aan de zijde naar 3 gekeerd een polarisatieverschijnsel veroorzaakt. Wordt een weerstand ingelascht, dan is de electriciteitsbeweging niet zoo snel, zoodat 2 vrijwel op nul kan blijven.

Ik heb vervolgens met de beide GROVE-elementen bij 2 waterstof ontwikkeld; de stroom was zoo sterk dat er goede gasontwikkeling zichtbaar was, maar toen de stroom reeds een uur was doorgegaan was het potentiaalverschil 3/2 nog niet merkbaar veranderd.

De verbinding van 2 met de aarde werd toen opge-

heven; door aanleggen van stukjes hout tegen de electrode 1 en de pool van den electrometer, die met 3 was verbonden, de isoleering dezer beide electroden verminderd en het was nu voldoende deze beide stukjes hout ieder zacht met een vinger aan te raken om het potentiaalverschil 3/2 snel te zien veranderen.

Dat de onvoldoende isoleering een verschijnsel kan veroorzaken, alsof waterstof door de electroden gediffundeerd is, volgt ook nog uit eene andere waarneming met een ander toestel, waarbij het gedeelte dat later, in het boven beschreven apparaat, van caoutchouc was, uit glas vervaardigd was. De binnenwand van dit glazen verbindingskanaal was moeilijk volkomen droog te maken, zoodat aangenomen kan worden dat langs dien wand geleiding plaats vond. De tusschen-electrode 2 was niet 0.02 maar 0.1 mm. dik, en nu werd met eene electromotorische kracht van 1.8 volt deze waarneming verricht. Op tijd 0 bedroeg het pot. verschil 3/2 0.060 volt. Nadat de stroom een uur was doorgegaan bedroeg dit 0.098 volt. Toen werd de stroom verbroken, maar de vermeerdering hield aan. Na twee uur was het pot. verschil 0.140 volt. De electrode 1 en 2 werden nu onderling verbonden en 3/2 nam af. Na 20 uur was het pot. verschil ongeveer 0.102 volt.

Ik meen met de beschreven proeven ten duidelijkste te hebben aangetoond dat de waterstof in de platina electroden òf niet indringt, òf dat deze indringing slechts uiterst langzaam geschiedt, zóó langzaam dat zij niet met zekerheid volgens de beschreven methode kan worden aangetoond.

Vragen wij nu nog hoe het kan verklaard worden dat Roor kwam tot een tegenovergesteld resultaat. Hiervoor schijnen mij toe de volgende mogelijkheden te kunnen worden aangegeven:

1°. Er kunnen openingen aanwezig zijn geweest in de lak waarmede de buis op de electrode gekit was. Wel zegt HELMHOLTZ dat hier op gelet is, maar mijne eigene ervaring heeft mij geleerd, hoe moeilijk het is deze lak zoo te kitten dat de afsluiting volkomen is. Zelfs als het kitten geschiedde met de uiterste zorg bleek het mij later toch dat er een kanaaltje aanwezig was, dat onmogelijk op het oog kon ontdekt worden; ik ontdekte ze wanneer de lucht uit het binnenste der buis werd verwijderd, maar dit kon bij ROOT niet, daar hij de lucht zoowel binnen als buiten de buis verwijderde. Is aan beide zijden van het plaatje in de kit een kanaaltje aanwezig, dan is het gemakkelijk de verschijnselen geheel te verklaren.

2°. Het is mogelijk dat in het platinaplaatje zich een microscopisch gaatje bevonden heeft. Want dat men bewijst dat dit niet het geval is bij een klein stukje dat men afknipt van de plaat die men later wil gebruiken [1]), schijnt mij niet voldoende. Ik zelf heb in een der plaatjes die ik voor mijn doel bij de firma GEISSLER besteld had, terwijl er uitdrukkelijk bij gezegd was dat de plaatjes volkomen gaaf moesten zijn, een gaatje ontdekt door er een sterken bundel electrisch licht op te werpen, en het dan aan de achterzijde, met het oog dicht er achter, te bezien; terwijl toch het overige deel van de plaat geheel gaaf was.

3°. Het waarschijnlijkst komt het mij voor dat de isolatie van 3 en van 1 niet volkomen genoeg geweest is (de batterij was zeer zeker niet geïsoleerd); en dit laatste moet het geval geweest zijn wanneer in de verhandeling van HELMHOLTZ niet eene vergissing of een drukfout is ingeslopen. Immers hij zegt eerst [2]) waar hij

---

[1]) Dit werd door ROOT gedaan.
[2]) l. c. pag. 836.

spreekt over het meten der potentiaalverschillen door drukverschillen met den capillairelectrometer: „Positive Druckdifferenz zeigt im Folgenden ein positiveren Potential in der Platte *B* (door ons 2 genoemd) als in der Platte *C* (3) an". Later [1]) waar hij eene proef beschrijft, waarbij aan de electrode 2 waterstof werd ontwikkeld, zegt hij: „So war z. B. in einer Versuchsreihe unmittelbar vor dem Schluss des Stromes durch *A* (1) und *B*, die Druckdifferenz zwischen *B* und *C* — 0.6 gewesen. Nach einer Durchströmung von 5 Minuten Dauer, wobei die Platte *C* electrisch isolirt blieb, war die Druckdifferenz + 5.2, stieg dann bei isolirten Platten im Laufe der nächsten drei Stunden auf 17.1 [2]) und war 18 Stunden später wieder — 3." Hieruit zou dus blijken dat *B* eerst al meer en meer positief wordt ten opzichte van *C* dus dat *B* al meer en meer een zuurstof-polarisatie verkrijgt, terwijl er toch aan de andere zijde waterstof ontwikkeld wordt. Dit zou op geen enkele andere wijze te verklaren zijn dan dat de electrode *C* (3) niet genoegzaam geïsoleerd was en dat er van *B* door *C* electriciteit naar de aarde afvloeide.

4°. Het is ook nog mogelijk dat verschijnselen zooals wij vonden bij de proef met de batterij van 2 Grove-elementen bij Root hebben medegewerkt, te meer daar bij hem de electrode 2 geïsoleerd was en dus de potentiaal die deze electrode zou verkrijgen, van toevallige omstandigheden afhing.

---

[1]) Pag. 837.

[2]) Deze verandering bedraagt ongeveer 0.07 volt; bij mij was ze nooit 0.01 volt.

HOOFDSTUK V.

In 't kort wil ik hier nog een proef vermelden, die met het voorgaande niet in direkt verband staat, maar ook verricht werd in de hoop eene bijdrage te kunnen leveren tot de kennis van het verschijnsel der polarisatie, vooral in verband met de theorie van WARBURG. Zij leverde echter een negatief resultaat; in zooverre men althans ooit bij het natuuronderzoek van negatief resultaat kan spreken.

Ik stelde mij de vraag: Is het ook mogelijk direkt eene verandering aan te toonen in de constitutie van de vloeistoflaag tegen de electrode, wanneer die electrode gepolariseerd wordt?

Om dit na te gaan bezigde ik den interferentiaal refractor van JAMIN. De beide interfereerende straalbundels liet ik gaan ieder dicht langs het oppervlak van een platinaplaatje, de een langs een plaatje dat als anode, de ander langs een plaatje dat als kathode zou gebruikt worden. Ik acht het overbodig verdere bijzonderheden omtrent de inrichting te vermelden. Als oplossing werd eene verdunde zwavelzuuroplossing gebruikt. Het bleek mij nu dat het interferentieverschijnsel niet de minste verandering onderging, gedurende het polariseeren der electroden. Ook niet wanneer de lucht uit de oplossing verwijderd was. De electromotorische kracht die aanvankelijk klein gekozen werd, werd later tot eenige volts opgevoerd, zoodat zichtbare gasontwikkeling aanwezig was.

HOOFDSTUK VI.

Hoewel de proeven, van welke in de voorgaande hoofdstukken verslag gegeven is, niet volledig genoeg zijn om het verschijnsel der polarisatie geheel op te helderen, schijnt het mij toch niet zonder nut de verkregen resultaten aan de in de inleiding genoemde theoriën te toetsen.

In de eerste plaats bespreek ik de proeven, waarbij het verloop der kathode polarisatie werd nagegaan. Zij leerden, dat die polarisatie reeds zeer spoedig, dikwijls na minder dan één seconde een maximum bereikt, om daarna eerst sneller, vervolgens weer langzamer af te nemen. Willen we het polarisatieverschijnsel verklaren uit de aanwezigheid van een waterstoflaag op het oppervlak der electrode, terwijl we ons voorstellen dat de vermindering dier polarisatie het gevolg is van het indringen der waterstof in het metaal, dan zijn we ook genoodzaakt aan te nemen, dat gedurende de eerste oogenblikken na stroomsluiting de stroom meer waterstof aanvoert dan door diffusie wordt weggeleid, dat echter deze periode slechts uiterst kort duurt en plaats maakt voor eene periode waarin de diffusie den aanvoer door den stroom overtreft, welke periode dan verder aanhoudt. Dit schijnt op het eerste gezicht zeer onwaarschijnlijk, daar op het oogenblik dat de tweede periode aanvangt de stroomsterkte toch nog zeer groot is; wanneer we echter bedenken, dat op dat oogenblik het verschil

tusschen de concentratie der waterstof op het oppervlak der electrode en op zeer korten afstand in het inwendige daarvan zeer groot is, dan zal het niet onmogelijk schijnen. Zooals we reeds in het eerste hoofdstuk opmerkten, is de mathematische behandeling dezer questie zeer lastig. Wil men echter eene mathematische toelichting dan kunnen we aannemen dat gedurende den eersten tijd na stroomsluiting de wegleiding door de diffusie evenredig is met de dichtheid op het oppervlak, wat daarop neerkomt dat we aannemen dat de reeds weggediffundeerde waterstof niet hinderlijk werkt voor de diffusie van de zich nog op het oppervlak bevindende. Zij dan π_H de polarisatie der kathode, k_H het electrochemisch aequivalent van waterstof, i de stroomsterkte en A en B constanten waarvan de beteekenis duidelijk is, dan is:

$$d\pi_H = A\,(k_H\, i\, dt - B\,\pi_H\, dt)$$

of

$$i\, dt = C_H\, d\pi_H + \alpha\pi_H\, dt.$$

Nemen we nu verder aan dat alle zuurstof op de anode aanwezig blijft, dan is ook:

$$i\, dt = C_0\, d\pi_0$$

terwijl de uitdrukking van de wet van OHM is:

$$i\, R = E - \pi_0 - \pi_H.$$

Door eliminatie van π_0 en i volgt dan gemakkelijk

$$RC_H \frac{d^2\pi_H}{dt^2} + \left(1 + \frac{C_H}{C_0} + R\alpha\right)\frac{d\pi_H}{dt} + \frac{\alpha}{C_0}\pi_H = 0$$

waarvan de oplossing is:

$$\pi_H = P_1\, e^{-p_1 t} + P_2\, e^{-p_2 t}$$

Nemen we voor $t = 0$ $\pi_H = 0$ aan dan wordt:

$$\pi_H = P_1\, e^{-p_1 t} - P_1\, e^{-p_2 t}$$

en het blijkt gemakkelijk dat π_H een maximum vertoont voor:

$$t = \frac{lp_1 - lp_2}{p_1 - p_2}$$

Zoo kunnen we dus het verloop der kathode polarisatie wel verklaren. Dat ook het verloop van den polariseerenden stroom bij platina-electroden uit deze hypothesen verklaard wordt, blijkt uit de genoegzame overeenstemming tusschen theorie en experiment voor het verloop der grootheid $i\sqrt{t}$.

Maar onvereenigbaar met onze voorstelling is het gedrag der zilver-electrode. Moeilijk kunnen we aannemen dat waterstof in zilver indringt[1]), veel minder dat het dit sterker doet dan in platina, en toch was de stroom veel sterker dan in het overeenkomstige geval bij de platina-electroden. Onvereenigbaar er mede zijn ook de eigenschappen van het maximum der kathode-polarisatie, die we voor eene *KOH*- en eene H_2SO_4-oplossing duidelijk verschillend vonden.

Ook de herhaling van de proef van Root heeft geen grond gegeven voor de hypothese dat waterstof in platina indringt, en daarom geloof ik dat het indringen van de waterstof in het metaal der electroden niet als de hoofdoorzaak voor het onderhouden van den polariseerenden stroom moet aangezien worden.

Kan ons de theorie van Warburg dan helpen? Vragen we weer eerst: Verklaart deze het verloop van de kathode polarisatie? Wanneer we aannemen dat aan de eene electrode *Pt* wordt neergeslagen, aan de andere *Pt* wordt opgelost, en dat dit geschiedt volgens de wet van Faraday in dier voege dat de in het spel komende hoeveelheden aan beide electroden gelijk zijn, dan is de verklaring van het maximum der kathode polarisatie onmogelijk. Beide polarisaties, zoowel aan de kathode als aan de anode, zouden continue moeten toenemen. Maar we kunnen ons helpen. Wanneer wè aannemen dat het neerslaan aan de kathode sneller geschiedt dan

[1]) Neumann u. Streintz Wien. Ber. 100. Dec. 1891.

het oplossen aan de anode, dan zal het eerste oogenblik de kathode polarisatie de anode polarisatie overtreffen. Maar nu is aan de kathode het concentratieverval der metaal-oplossing (zoo we de uiterst geringe oplossing aan de electrode in de vloeistof zoo mogen noemen) sterker dan aan de anode, en dus zal de diffusie dier oplossing naar de kathode sterker zijn dan de diffusie van af de anode. Zoo kunnen we inzien, zonder in mathematische beschouwingen te vervallen, dat later de concentratie der oplossing aan de kathode in de uiterste laag weer kan toenemen, terwijl dit bij de anode steeds het geval is.

Wanneer we nu echter hierna de electroden onderling verbinden, dan wordt in tegengestelden zin eene hoeveelheid electriciteit door de vloeistof gevoerd; nu wordt dus aan wat eerst de anode was, metaal neergeslagen, aan de kathode opgelost, en wanneer we nu ook weer aannemen dat het neerslaan sneller geschiedt dan het oplossen, dan zouden we ook moeten verwachten dat beide electroden kathode-polarisatie gekregen hebben: aan de vroegere kathode wordt eene hoeveelheid metaal opgelost, maar dit kan niet zooveel zijn dat de concentratie in de uiterste laag sterker wordt dan vóór de proef, aan de vroegere anode is een groote hoeveelheid plotseling neergeslagen, en deze kan wel kathode-polarisatie krijgen. Langzamerhand echter zouden beide electroden tot den vroegeren toestand moeten terugkeeren, dus meer en meer anodisch worden.

Dit is echter weder met het experiment in strijd; bij depolarisatie worden beide electroden zeer sterk en zeer snel anodisch. Aan de kathode zou dus zeer snel eene groote hoeveelheid moeten worden opgelost; hetgeen niet is overeen te brengen met wat we gedwongen waren aan te nemen aangaande de snelheid van het oplossen.

Noch de oudere theorie, noch de zuivere theorie van

WARBURG kunnen dus de waargenomen verschijnselen verklaren. Daarom waag ik het deze voorstelling van de zaak te geven:

We nemen aan dat een laag waterstof (of positief geladen ionen) aan de kathode, een laag zuurstof (of neg. geladen ionen) aan de anode, de oorzaak is der polarisatie. Deze lagen ondergaan verandering, niet in de eerste plaats doordien de gassen naar het binnenste der electroden verwijderd worden, maar:

1°. door verbinding met de in de vloeistof opgeloste gassen (zuurstof). De gewone theorie der convectie dus. Het aandeel echter dat dit gedeelte in de stroomgeleiding heeft, is gering blijkens de Tabellen VIII en IX van hoofdstuk III, waar de stroomsterkte niet veel grooter was dan bij de gevallen waarin de opgeloste gassen zoo goed mogelijk waren verwijderd. Ook zou dit alleen de veel sterker stroom bij de zilverelectrode niet kunnen verklaren.

2°. door oplossing van de ontledingsprodukten in de omringende vloeistof. Ook dit deel geloof ik dat als gering te beschouwen is. Wanneer we aannemen dat niet een laag waterstof maar een laag naar de electrode gerichte ionen den potentiaalsprong veroorzaakt, vervalt dit deel geheel.

3°. Neem ik aan dat het metaal der electrode in de omringende vloeistof is opgelost. Dit brengt echter niet, zooals WARBURG aanneemt, eene electromotorische kracht van eenige beteekenis in het spel. Door de waterstof laag op de electrode wordt het opgeloste metaal in de uiterste laag tegen de electrode gereduceerd en slaat neer, hetgeen met een verlies van waterstof — d. w. z. een deel der waterstof veroorzaakt geen polarisatie meer — gepaard gaat; aan de anode wordt nieuw metaal opgelost, hetgeen eveneens een verlies van zuurstof tengevolge

heeft. De lagen worden dan van uit het binnenste der vloeistof ververscht.

Deze beschouwingswijze kan, geloof ik, de waargenomen verschijnselen verklaren:

1°. Het verloop der polarisatie. Eerst stijgt de kathode polarisatie snel, naarmate zich meer waterstof op het oppervlak afzet; de reduceerende werking kan die laag echter doen verminderen. Wanneer we verder aannemen dat de oxydeerende werking aan de anode niet zoo snel geschiedt als reduceerende aan de kathode, is men in staat het verloop van beide polarisaties te verklaren. En die onderstelling moet wel juist zijn wanneer we in het oog houden dat de oplossing reeds min of meer met metaal verzadigd is. De waterstoflaag is daarom ten slotte sterk afgenomen, de zuurstoflaag is veel sterker. Worden de electroden onderling verbonden dan wordt, daar de vroegere kathode nu anode is, de waterstof die zich daar bevindt door zuurstof weggenomen, maar er is een overschot van zuurstof: de vroegere kathode zal dus met zuurstof worden geladen, dus anodisch zijn. Maar ook deze zuurstof gaat langzamerhand verloren door de oxydeerende werking en de oplossing van het gas zelf in de vloeistof.

Ook de enkele karakteristieke verschillen die we vonden bij KOH- en H_2SO_4-oplossing bij de bepaling der grootte van het maximum en van den tijd, na welken het bereikt wordt, zijn gemakkelijker uit deze opvatting te verklaren, dan uit de diffusie der waterstof in de electrode. Immers nu komt een nieuw element in het spel: de oxydatie en reductie van het metaal der electrode in een H_2SO_4- of een KOH-oplossing, iets waaromtrent niets met zekerheid valt te zeggen, zoover mij bekend is.

2°. Het verloop van den polariseerenden stroom. Bij onze beschouwingswijze wordt ook alles beheerscht door de diffusie; de gassen worden weggenomen door stoffen,

door de diffusie aangevoerd, wat mathematisch op hetzelfde neer komt, alsof de gassen zelf wegdiffundeeren. De afleiding van de formule voor het stroomverloop ondergaat dus slechts kleine wijzigingen in constanten, maar in het eindresultaat zal geen verandering komen: het verloop van $i\sqrt{t}$ zal zijn zooals het reeds werd afgeleid. Bij de zilver-electrode moeten we aannemen dat meer Ag in oplossing is gekomen dan Pt bij de platina-electroden (natuurlijk is het niet noodig dat we ons voorstellen dat dit juist Ag_2SO_4 zal zijn), hetgeen zeer aannemelijk is. Er zal dan meer Ag kunnen worden neergeslagen: de waterstof laag wordt sneller weggenomen, de stroomsterkte moet, vooral bij het begin, veel sterker zijn.

Ook de dikwijls groote onregelmatigheid in het stroomverloop, de zoo uiterst groote gevoeligheid voor schokjes en trillingen wordt gemakkelijker verklaard, dan wanneer men de diffusie naar het binnenste der electrode aanneemt. De geringste stroomingen in de vloeistof die er bij de electrode door worden veroorzaakt, moeten van zelf van grooten invloed zijn, omdat zij de regelmatigheid van de diffusie storen.

Ik wil natuurlijk niet beweren dat hiermede alles uitgemaakt is. Ik gevoel te zeer hoeveel leemten mijn arbeid bezit, maar ik wensch dezen dan ook alleen beschouwd te zien als een grondslag voor verder onderzoek.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De zwakke polariseerende stroom, die nog geen zichtbare ontleding te weeg brengt, wordt beheerscht door een diffusie-verschijnsel.

II.

Dit diffusie-verschijnsel is niet de diffusie der ontledingsproducten in het electrode-metaal.

III.

De capillair-electrometer is zeer bruikbaar voor de meting van snel veranderende potentiaalverschillen.

IV.

COLIN (Compt. rend. T. CXVII p. 459, 1893) heeft niet bewezen dat de vermindering van de initiaal-capaciteit der polarisatie, wanneer de electroden in de oplossing eenigen tijd aan zich zelf worden overgelaten, veroorzaakt wordt, door waterstof op de electroden aanwezig.

V.

Tot heden is geen enkel experiment bekend, op grond waarvan men genoodzaakt zou zijn de ionisatie van zuiver water aan te nemen.

VI.

De proef van NACCARI (Atti d. R. Accad. d. Lincei (5) II. p. 237, 1893) bewijst niets tegen de opvatting van den osmotischen druk als een kinetisch verschijnsel.

VII.

„Niederschlagsmembranen" kunnen niet als atoom-, molecuul- of ionen-zeven worden opgevat.

VIII.

Alcoholthermometers zijn onbruikbaar bij de bepaling van zeer lage temperaturen.

IX.

De bewering van LIPPMANN (Cours de Thermodynamique p. 232): „Faut il en conclure, comme on paraît l'avoir fait quelquefois, que cette inégalité $\left(\int \frac{dQ}{T} < 0\right)$ a lieu d'une façon tout à fait générale, c'est-à-dire toutes les fois que l'on n'a pas $\int \frac{dQ}{T} = 0$? — Il nous semble qu'il n'en est rien." berust op een misverstand.

X.

In zijne „Studien zur Energetik" toont OSTWALD geen goed begrip te bezitten van het absolute maatsysteem.

XI.

HEAVISIDE overdrijft, wanneer hij zegt, sprekende over de electriciteitstheorie van MAXWELL: „It is a necessity of a rationally intelligible scheme (even if it be only on paper) that the transfer of energy should be explicitly definable. It is the absence of this definiteness that makes the German methods so repulsive to a plain man, who likes to see where he is going and what he is doing, and hates metaphysics in science. (Phil. mag. (5) XXII, p. 122, 1886).

XII.

De scintillatie-theorie van ARAGO bezit slechts historische waarde.

XIII.

De verschijnselen op de zon, zooals ze door ons worden waargenomen, moeten voor een deel beschouwd worden als optisch bedrog.

XIV.

De inhoud eener pyramide kan niet zonder integratie gevonden worden.

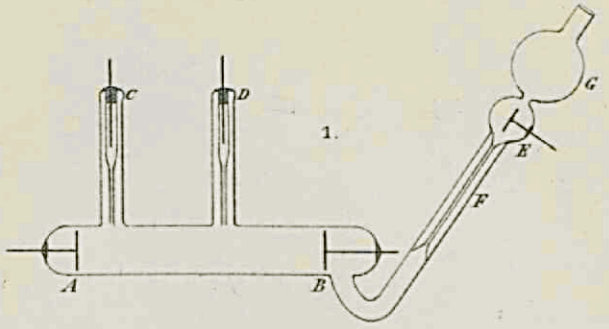
XV.

De kern der aarde is niet vloeibaar.

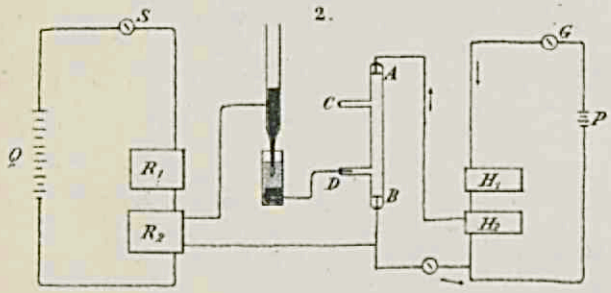
XVI.

On peut dire que le degré d'avancement de cette science (la physique) se mésure à l'emploi qu'elle fait des mathematiques. (JAMIN, Cours de Physique).

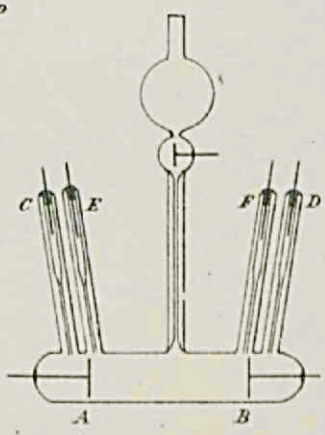
1.


C
D
G
E
F
A
B

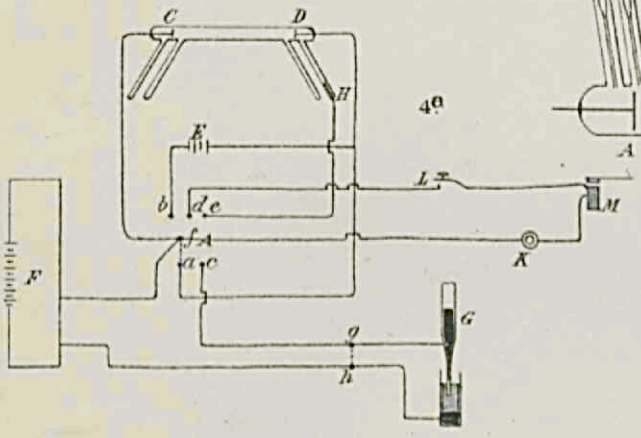
2.


S
G
A
C
P
Q
R_1
D
B
H_1
R_2
H_2

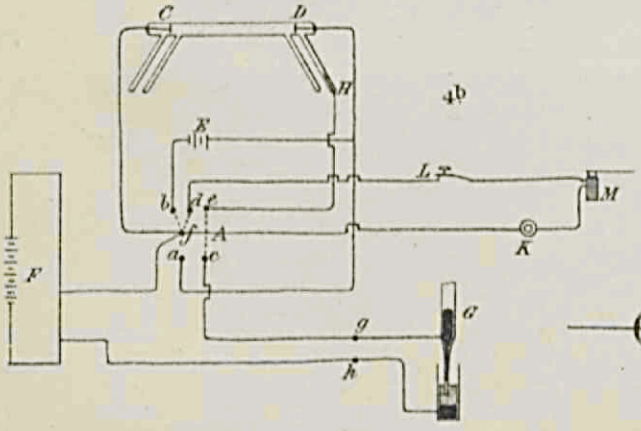
3.


C
E
F
D
A
B

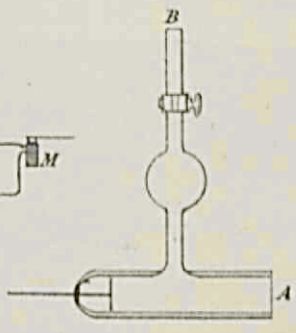
4a


C
D
H
E
L x
b
d e
M
f
A
K
a
c
F
G
g
h

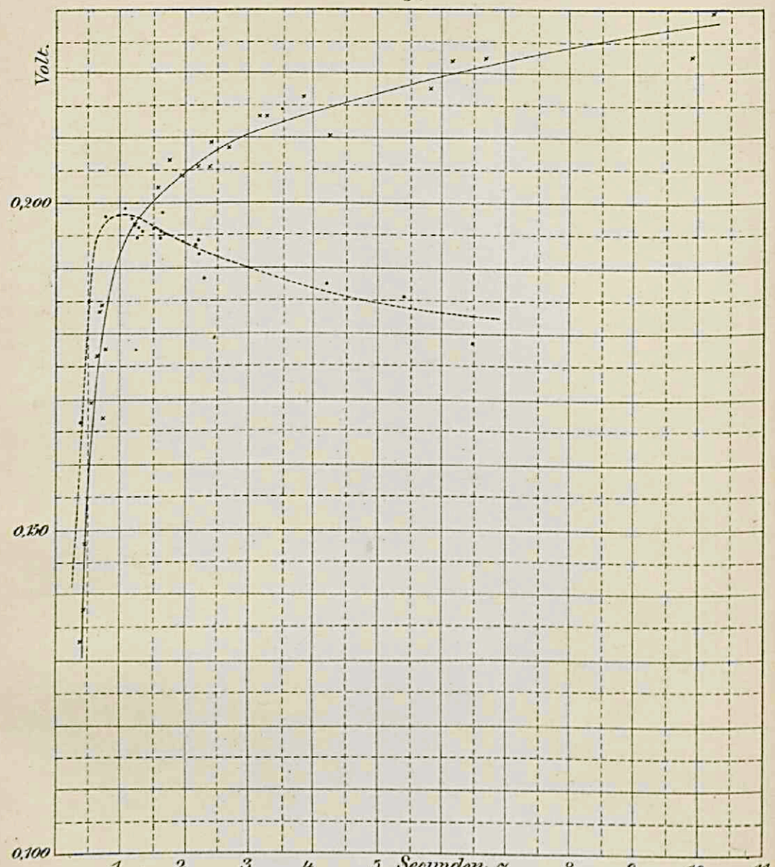
4b


C
D
H
E
L x
b
d e
M
f
A
K
a
c
F
G
g
h

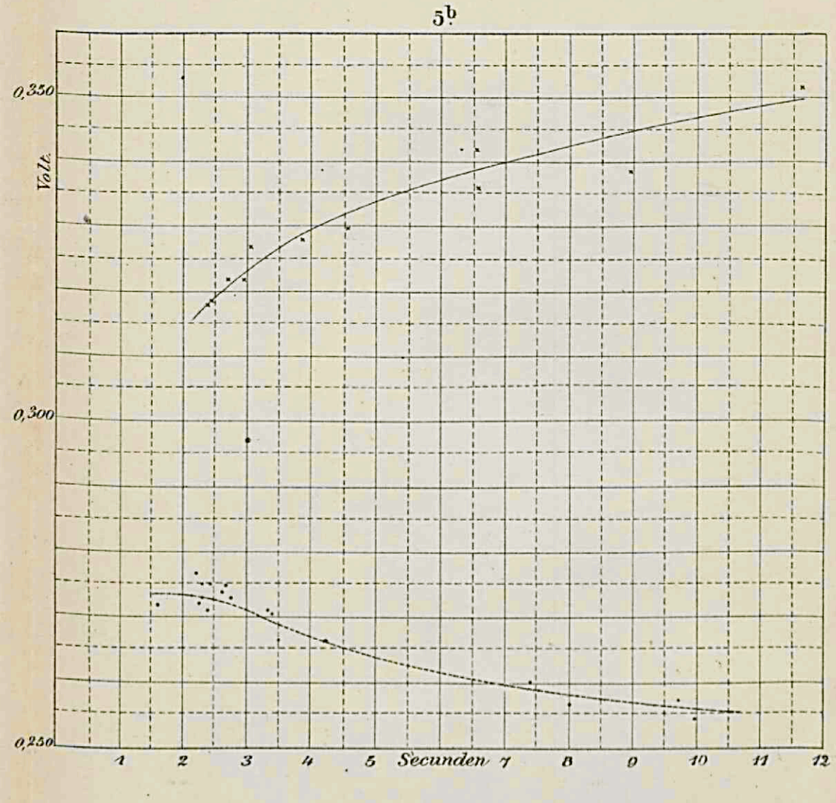
12.


B
A

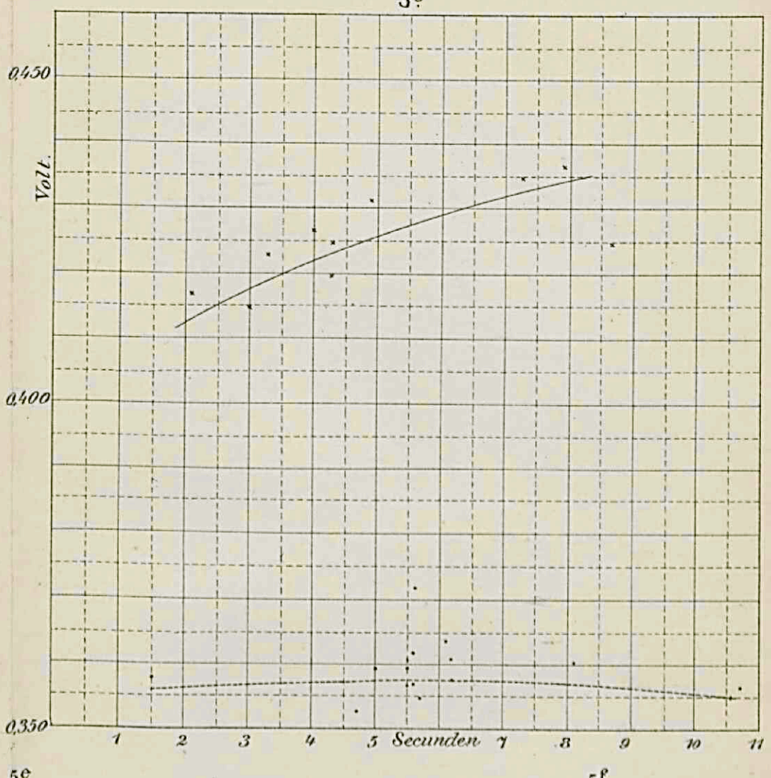
5a



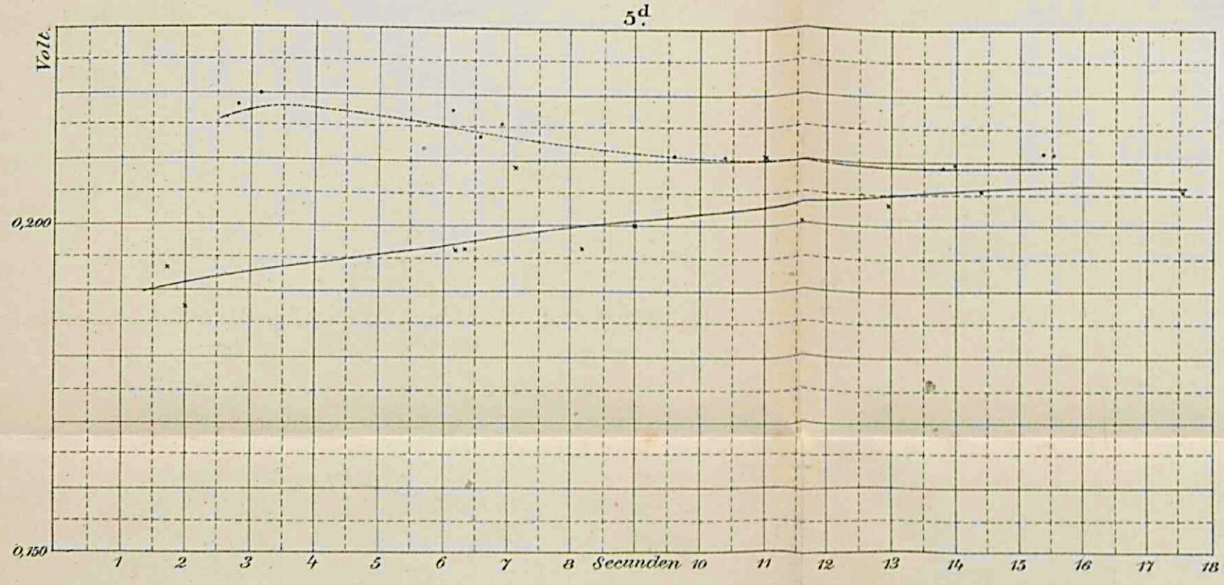
5b



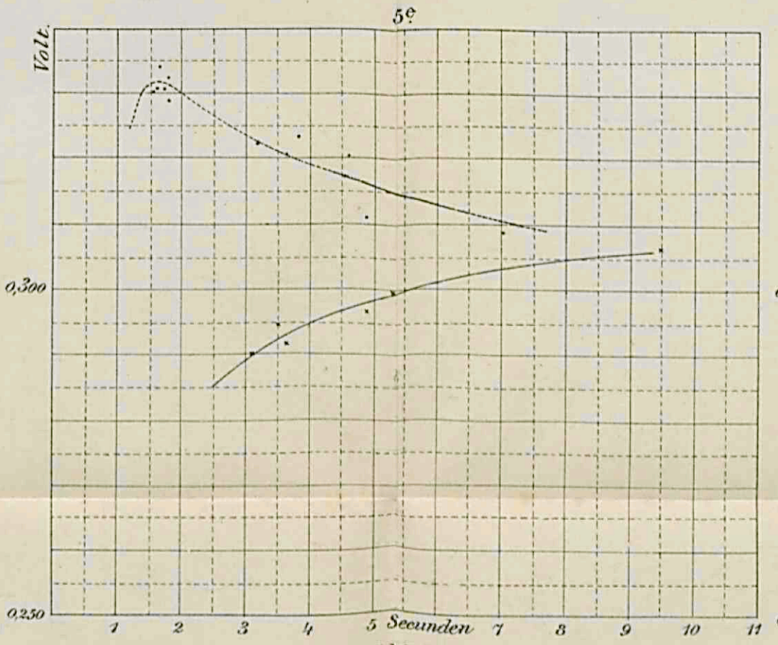
5c



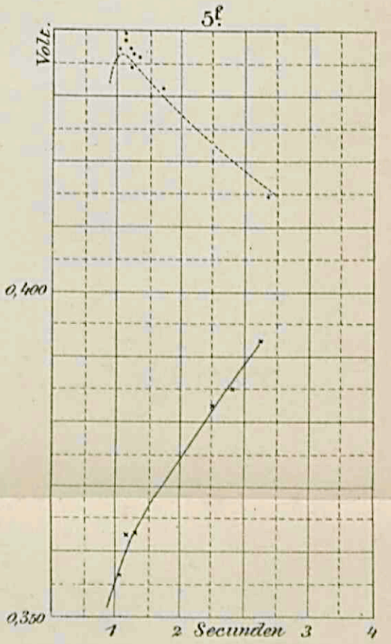
5d



5e



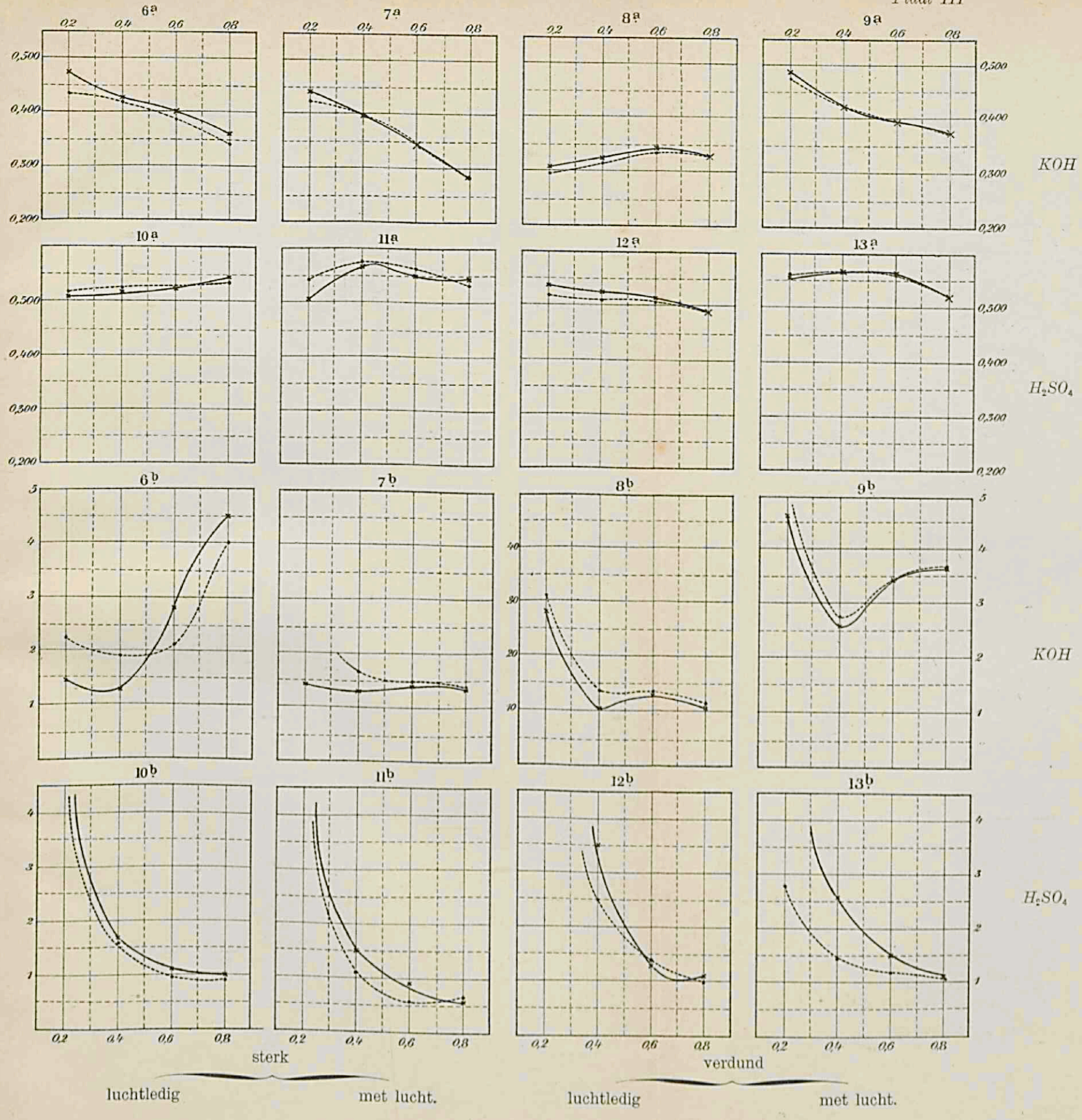
5f



× Anode polarisatie
. Kathode „

KOH-oplossing
5a Pol. electrom. kr. 0.4034 volt.
5b „ „ „ 0.6045 „
5c „ „ „ 0.8019 „

H_2SO_4-oplossing
5d Pol. electrom. kr. 0.4154 volt.
5e „ „ „ 0.6160 „
5f „ „ „ 0.8239 „


6a
7a
8a
9a
10a
11a
12a
13a
6b
7b
8b
9b
10b
11b
12b
13b
KOH
H_2SO_4
KOH
H_2SO_4
Maximum
Tijd.
sterk
verdund
luchtledig
met lucht.
luchtledig
met lucht.