# De electromotorische kracht van het element van Daniell bij verschillende temperaturen

# DE ELECTROMOTORISCHE KRACHT

VAN HET

# ELEMENT VAN DANIELL

BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

**D^R. W. KOSTER,**

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE GENEESKUNDE,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

**Doctor in de Wis- en Natuurkunde,**

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT

TE VERDEDIGEN

op Donderdag, den 14^den November 1867, des namiddags ten 2 ure,

DOOR

**CORNELIUS BELLAAR SPRUIJT,**

geboren te Kockengen.

ARNHEM,

J. VAN EGMOND.

1867.

Gedrukt bij G. J. THIEME, te Arnhem.

# VOORREDE.

*De invoering van de wet op het Middelbaar Onderwijs op een oogenblik, waarin er groot gebrek bestond aan docenten in de natuurkundige wetenschappen, heeft ten gevolge gehad, dat vele studenten der philosophische faculteit aan onze hoogescholen, de universiteit verlaten hebben, zonder nog ten volle hun academische loopbaan te hebben afgelegd. Zoo zijn er reeds vier jaren verloopen tusschen mijn vertrek van de hoogeschool en de voltooiing van mijn academisch proefschrift. In ruime mate heb ik in dien tijd de moeielijkheden kunnen ondervinden, die de bewerking aanbiedt van eene dissertatie uit het gebied der experimenteele physica, wanneer men verwijderd is van al die hulpmiddelen, die bijna alleen aan de inrichtingen voor hooger onderwijs worden gevonden. Wanneer niet mijne benoeming aan 's Rijks hoogere burgerschool alhier mij sedert het vorige jaar naar de academiestad had teruggevoerd, zouden misschien nog jaren noodig zijn geweest ter voleindiging van mijne dissertatie.*

*Zoo ik melding maak van deze omstandigheden, dan geschiedt zulks omdat ik, ten gevolge daarvan, genoodzaakt ben geweest de hulp te vragen van verscheidene personen, zonder wier welwillendheid ik zeker nooit het onderwerp had kunnen behandelen, dat in deze dissertatie wordt besproken. Hun allen breng ik daarvoor mijnen hartelijken dank. Zonder de bereidvaardigheid, Hoogge-leerde R. van Rees, waarmede Gij mij hebt ter zijde gestaan,*

*zoude ik mijne poging van den aanvang af hebben moeten opgeven. Ik acht mij gelukkig in het vertrouwen, dat ik ook in het vervolg dezelfde welwillendheid van U zal ondervinden, die ik in ruime mate heb leeren waardeeren. De lange duur van mijn onderzoek alleen is de oorzaak geweest, dat Gij niet als mijn promotor zult kunnen optreden; U, Hooggeleerde Buijs Ballot dank ik voor het aanvaarden van die taak.*

---

# INHOUD.



# ERRATA.

Bldz. 15, regel 10 v. o., *staat:* $t_c$ de temperatuur van het zwavelzuur, *lees:* $t_e$ de temperatuur van het kopervitriool

» 38, regel 1 v. o., noot, *staat:* 140, *lees:* 146

» 59, regel 4 v. b. en verder, *staat:* Salléron, *lees:* Salleron

» 75, regel 1 v. b., *staat:* Q, *lees:* $Q_t$

» 76, regel 17 v. b., *staat:* 63, *lees:* 64

» 96, regel 2 v. b., *staat:* $J$ te weinig van $J$, *lees:* $J_1$ te weinig van $J$

» 96, regel 1 v. o. en bladz. 97, regel 1 v. b., *staat:* de andere, *lees:* den anderen

» 145, regel 12 v. b., *staat:* 112, *lees:* 119

» 147, regel 6 v. b., *staat:* 2.83, *lees:* 2.87

» 159, regel 1 v. o., *staat:* $Zn \mid SO_4$, *lees:* $(Zn \mid SO_4)$

» 166, regel 2 v. o., *staat:* $Cu \mid SO$, *lees:* $Cu \mid SO_4$

» 175, regel 4 en 3 v. o., *staat:* de voorname, *lees:* den voornamen

# INLEIDING.

De physica bevindt zich sedert de laatste tientallen van jaren in eene periode, waarin hare beoefenaars, ten volle overtuigd van de nadeelen, die hypothesen en theorieën kunnen aanbrengen, zich bijna uitsluitend tot de proefneming gewend hebben en eene zekere minachting voor zuiver theoretischen arbeid aan den dag leggen. Het is niet te ontkennen, dat deze richting nadeelige gevolgen met zich brengt. De beste experimenten geleiden niet verder dan tot de nauwkeurige kennis van natuurwetten, dat is, volgens de zeer juiste uitdrukking van Jamin, van wiskundige betrekkingen tusschen veranderlijke natuurgrootheden. Eene beschrijving van alle mogelijke natuurwetten geeft intusschen nog geene natuurwetenschap. Het ligt in den aard van het menschelijk verstand, de waargenomen verschijnselen zooveel mogelijk door den band van oorzaak en gevolg te verbinden, en in die gevallen, waar de oorzaak niet duidelijk in het licht valt, eene oorzaak te onderstellen, die de verschijnselen verklaart. Op deze wijze ontstaat de hypothese en de theorie, als een wapen, dat de menschelijke geest onwillekeurig aanwendt om door te dringen tot de juiste opvatting der natuurverschijnselen. Onwillekeurig, want de wet van oorzaak en gevolg is geene conventioneele waarheid, maar de uitdrukking van eene der noodwendige vormen, waarin het menschelijk verstand de dingen waarneemt.

Zoo maakt ieder, bij elke serie van proefnemingen, zelfs bij elk geval in het dagelijksch leven, tallooze malen onbewust de toepassing van het beginsel, dat elk verschijnsel eene oorzaak moet

hebben, en dat dezelfde oorzaak steeds hetzelfde gevolg moet te weeg brengen. Zich te verklaren tegen theorieën in het algemeen is dus niets anders dan te beweren, dat men de willekeurige, weinig overdachte toepassing van de wet van oorzaak en gevolg, boven de goed overlegde, systematische toepassing van diezelfde wet verkiest.

Eene theorie verdient de aandacht, wanneer zij de bekende verschijnselen op eenvoudige wijze verklaart. Stelt zij ons in de mogelijkheid nieuwe verschijnselen te voorspellen, die nog niet zijn waargenomen, dan zal hare waarde natuurlijk rijzen in geval deze verschijnselen werkelijk plaats vinden. Is zij eindelijk in staat, behalve de verschijnselen tot welker verklaring zij bedacht is, nog andere verschijnselen van geheel verschillenden aard op te helderen, dan zal zij eene nog grootere waarde verkrijgen.

Voldoet eene theorie aan deze voorwaarden, dan mag zij volstrekt niet door de waarnemers worden verwaarloosd; versmaden zij toch de leiding eener goede theorie, dan zal hun experimenteeren in een doelloos zoeken ontaarden. Slechts dan kan de handarbeid van het proefnemen een geschikt middel worden ter bevordering der natuurwetenschap, wanneer hij bestuurd wordt door goede theoretische beschouwingen.

Ofschoon weinig natuurkundigen de bovenstaande beweringen omtrent de waarde van theorie en experiment *in abstracto* zullen bestrijden, heb ik toch gemeend ze niet te moeten terughouden, omdat ik hoop aan te toonen, hoe weinig zij *in concreto* door vele schrijvers worden nageleefd.

Het is bekend, dat het ontstaan van den galvanischen stroom verklaard wordt volgens twee verschillende theorieën, de contact-theorie van Volta, de chemische theorie van de la Rive. Beide trachten zoo goed mogelijk eene verklaring te geven van de verschijnselen, die de galvanische stroom aanbiedt. De eerste onderstelt, dat bij de aanraking van vele heterogene stoffen, eene eigene kracht, de electromotorische wordt in het leven geroepen; de tweede neemt aan, dat in elke galvanische combinatie chemische werking plaats vindt, en beweert, dat de galvanische stroom het gevolg is van die chemische werking. Beide theorieën schieten te kort in het verklaren van bekende verschijnselen. De grondproef van Volta is door de contactionisten herhaald onder zoo verschillende omstandigheden,

bij welke geen sprake kan zijn van eenige thans bekende scheikundige werking, dat de opwekking van electriciteit door het contact van metalen, gevolgd door de verwijdering van die metalen, een feit schijnt te zijn. Door dit feit valt de oorspronkelijke chemische theorie, die in de galvanische werking nooit iets anders zien wil, dan het gevolg van chemische werking. Aan den anderen kant beweren de tegenstanders der contact-theorie, dat zij in strijd is met het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen. Bij het onderzoek naar de waarheid van deze uitspraak behoort men, naar het mij toeschijnt, twee gevallen te onderscheiden. Dat bij een galvanischen stroom, die op een of andere wijze een zekeren meetbaren arbeid verricht, de kracht zou opgewekt worden door het contact van twee metalen, die na de proef niet merkbaar zijn veranderd geworden, is duidelijk met genoemd beginsel in strijd. Daar nu het jeugdige beginsel van het behoud van arbeidsvermogen reeds gebleken is een veel vruchtbaarder hypothese te zijn, dan de zoo bejaarde contact-theorie dat ooit geweest is, zoo is de stelling der zuivere contactionisten onverdedigbaar. Maar de bewering, dat ook de opwekking van electriciteit door het contact van metalen, die door de grondproef van Volta ten duidelijkste gebleken is, met het genoemde beginsel slechts in overeenstemming kan worden gebracht, door eene hypothetische chemische werking, schijnt mij toe onbewezen te zijn. Waarom kan niet door het contact een gedeelte van de levende kracht der moleculen overgevoerd worden in electrische spanning, en na de scheiding der metalen het evenwicht hersteld worden door eene absorptie van eene aequivalente hoeveelheid warmte? Het zal nog wel eenige eeuwen buiten het bereik der physische waarnemingsmethoden blijven, deze onderstelling, of wel eene der vele andere hypothesen, die men omtrent den oorsprong van den arbeid bij de proef van Volta, kan uitdenken, aan de ervaring te toetsen.

Het komt mij voor, dat de tijd voorbij is, waarin men gerechtigd was, de vraag omtrent de meerdere of mindere waarschijnlijkheid der chemische en der contact-theorie zoo te stellen, als die vroeger gesteld werd. Naarmate de natuurkunde zich uitbreidt, komt men meer en meer tot het inzicht, dat de werkingen vroeger toegeschreven aan zoogenaamde imponderabilia en fluida, niets anders zijn, dan de werkingen van levende krachten, hetzij der moleculen zelve, hetzij van spheren, die de moleculen omgeven. Aan de algemeene toe-

passing van dit denkbeeld, bepaaldelijk op de electrische verschijnselen, staat alleen het bezwaar in den weg, dat de mathematische theorie ten deze achterlijk is bij de vorderingen der theoretische physica; zij heeft nog altijd de voorstelling van onweegbare stoffen noodig, die in de analyse veel eenvoudiger is. Men houde zich in dit dilemma aan het woord van Fresnel: „Dans le choix des systèmes on ne doit avoir égard, qu'à la simplicité des hypothèses; celle des calculs ne peut être d'aucun poids dans la balance des probabilités. La nature ne s'est pas embarrassée des difficultés d'analyse: elle n'a évité que la complication des moyens." Eene theorie, die nog zeer weinig hoop geeft op eene mathematische bewerking, maar die eene groote reeks van verschijnselen op eenvoudige wijze met elkander combineert, en voortdurend nieuwe resultaten belooft, verdient de voorkeur boven eene andere, die gebleken is voor eene mathematische ontwikkeling vatbaar te zijn, maar die ten opzigte van de verklaring der feiten beneden de andere staat. Dat deze meening niet algemeen gedeeld wordt, berust op eene zeer overdreven schatting van de waarde der mathesis voor de natuurwetenschap. Over het algemeen kunnen de mathematici niet besluiten toe te geven, dat hunne uitgebreide wetenschap den natuurkundige dezelfde dienst zou bewijzen, als de logarithmentafel aan den rekenaar. Toch schijnt mij geene vergelijking meer geschikt om te gelijk de waarde en de onwaarde der mathesis uit te drukken.

Deze te hooge schatting der mathesis zal wel voor een gedeelte de oorzaak zijn, dat het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen, ten minste in de toepassing op de verschijnselen van den galvanischen stroom, zooveel minder ingang heeft gevonden, dan men zou verwachten, wanneer men de menigte verschijnselen nagaat, die door dit beginsel verklaard zijn, en de reeks van gevolgen overziet, die zich met noodwendigheid uit hetzelfde beginsel laten afleiden. In de geringe aanmoediging die deze theorie ten deel valt, vind ik het bewijs van de boven uitgesproken meening, dat de algemeen aangenomen begrippen omtrent de waarde der theoriën, wel *in abstracto* door de physici worden erkend, maar *in concreto* al zeer weinig worden toegepast. Hier hebben wij te doen met eene hypothese, die aan al de vereischten van eene goede theorie voldoet, die zeer verschillende reeksen van verschijnselen uit een zelfde beginsel verklaart, en die aanleiding geeft tot voorspellingen

die door de proefneming steeds zijn bevestigd geworden. Zij is volkomen berekend om zoowel de contact-theorie als de vroegere chemische theorie te vervangen. En toch ziet men, dat de contactionisten wel niet het beginsel bestrijden, maar het eenvoudig niet toepassen. Naar hunne werken te oordeelen, zou men niet meenen, dat er in de laatste twintig jaren eene belangrijke omwenteling in de physica had plaats gevonden.

In het overigens zoo goede leerboek van Wüllner, wordt alles wat op het behoud van arbeidsvermogen in den stroom betrekking heeft, in ééne bladzijde afgehandeld. Meer nog echter dan uit de plaatsen, waar het besproken wordt, blijkt de miskenning van het beginsel uit de tallooze gelegenheden, waarbij het in aanmerking had moeten worden genomen, maar waarbij daaraan eenvoudig niet is gedacht geworden, en uit de weinige pogingen, die men gedaan heeft, om onder de leiding daarvan nieuwe waarheden te ontdekken.

Deze verschijnselen uit den tegenwoordigen toestand der physica staan in zoo nauw verband met het onderwerp van mijne dissertatie, dat het noodig is duidelijker uit te spreken wat ik bedoel.

In zijne kleine verhandeling: „Ueber die Erhaltung der Kraft," vestigt Helmholtz de aandacht der natuurkundigen op de stelling, die sedert het midden der voorgaande eeuw in de leerboeken der mechanica te vinden is: dat bij een systeem van stoffelijke punten bewogen onder den invloed van krachten, wier intensiteit en richting alleen afhangt van de plaats dier punten, de som der levende krachten en der spankrachten constant is. Wanneer het systeem punten zich dus van eene eerste stelling naar eene tweede verplaatst, dan is de som der verbruikte spankrachten gelijk aan de som der gewonnen levende krachten van alle punten van het systeem. Daar het woord spankracht bij uitnemendheid geschikt is, om aanleiding te geven tot verwarring, omdat het een geheel ander begrip voorstelt, dan het woord kracht, heeft men het terecht vervangen door arbeidsvermogen van plaats, in tegenstelling van arbeidsvermogen van beweging. Dit laatste woord beteekent dan datgene, wat men in de mechanica de levende kracht noemt. Gemakkelijk valt het aan te toonen, dat de gewonnen levende kracht in staat is, juist denzelfden arbeid te verrichten, als die welke als arbeidsvermogen van plaats is verloren gegaan.

De toepassing van deze stelling is beperkt door de daarbij vermelde voorwaarden. Alleen in die gevallen is de gewonnen levende kracht aequivalent aan het verloren arbeidsvermogen van plaats, wanneer de grootte en richting der krachten, die het systeem in beweging trachten te brengen, alleen afhangt van de plaats der punten van het systeem. Is de grootte en richting der krachten ook onmiddellijk van den tijd afhankelijk, dan geldt de wet van het behoud van arbeidsvermogen niet meer, maar dan bestaat de mogelijkheid om tot in het oneindige arbeid uit niets voort te brengen, of omgekeerd om arbeid tot in het oneindige te vernietigen. Helmholtz tracht aan te toonen, dat het eene onmogelijkheid is, dat de krachten, op de moleculen der lichamen werkende, in richting en grootte van iets anders, dan van de plaats der punten afhangen. Zijne redenering is de volgende:

„Die Kraft aber, welche zwei ganze Massen gegen einander ausüben, muss aufgelöst werden in die Kräfte aller ihrer Theile gegen einander; die Mechanik geht deshalb zurück auf die Kräfte der materiellen Puncte, d. h. der Puncte des mit Materie gefüllten Raums. Puncte haben aber keine räumliche Beziehung gegen einander als ihre Entfernung, denn die Richtung ihrer Verbindungslinie kann nur im Verhältniss gegen mindestens noch zwei andere Puncte bestimmt werden. Eine Bewegungskraft, welche sie gegen einander ausüben, kann deshalb auch nur Ursache zur Aenderung ihrer Entfernung sein, d. h. eene anziehende oder abstossende. Dies folgt auch sogleich aus dem Satz vom zureichenden Grunde. Die Kräfte welche zwei Massen gegen einander ausüben, müssen nothwendig ihrer Grösse und Richtung nach bestimmt sein, sobald die Lage der Massen vollständig gegeben ist. Durch zwei Puncte ist aber nur eine einzige Richtung vollständig gegeben, nämlich die ihrer Verbindungslinie; folglich müssen die Kräfte welche sie gegen einander ausüben, nach dieser Linie gerichtet sein, und ihre Intensität kann nur von der Entfernung abhängen."

De groote natuurkundige schijnt mij bij deze beschouwing van het gebied der physica op dat der metaphysica over te gaan. In de eerste plaats geloof ik, dat de physicus geen recht heeft, dit gebied te betreden; in de tweede plaats schijnen mij de metaphysische argumenten van Helmholtz van die duidelijkheid geheel ontbloot, die aan zijne physische bewijsvoering eigen is. De richting

eener lijn toch, die twee gegeven punten verbindt, is voor ons niet *bepaald*; dat wil zeggen wij kunnen die richting ons niet voorstellen, wij kunnen haar niet construeeren, wanneer wij niet nog twee andere punten kennen. Maar daarom zal deze richting nog wel eene *bepaalde*, dat wil zeggen eene enkele en geene andere zijn. Wanneer wij ons van alle mogelijke punten twee uitkiezen, en alle mogelijke andere wegdenken, dan hebben wij ons de mogelijkheid benomen, de richting te definieeren van de lijn, die deze punten vereenigt, maar daaruit volgt toch niet, dat die twee punten niet in eene bepaalde richting ten opzichte van elkaar gelegen zouden zijn. Helmholtz zelf zegt dan ook eenige regels verder dat „durch zwei Puncte eine einzige Richtung vollständig gegeben ist." Of er werkelijk materieele *punten* bestaan, zal wel nooit worden uitgemaakt. In het geval zelfs, dat de redenering volkomen juist ware, zoo berust zij in elk geval op de atomistische hypothese, die ons voorzeker onmisbaar is bij onze chemische en physische theorieën, maar die niemand voor eene bewezen waarheid zal willen uitgeven.

Andere redeneringen, die mij onder de oogen gekomen zijn, en waarin het behoud van arbeidsvermogen a priori betoogd werd, bespreek ik hier niet. Mij dunkt, dat men er nooit aan zal kunnen denken om dit groote beginsel boven de ervaring te stellen, omdat de mogelijkheid van de algemeene toepassing van de stelling der mechanica, waarop het beginsel berust, afhangt van den aard der krachten, welke de lichamen op elkander uitoefenen. Over de natuur en werkingswijze dezer krachten kunnen wij nu wel metaphysische beschouwingen maken, gelijk uit het bovenstaande blijkt, maar de physica kan van deze krachten nooit iets met zekerheid weten.

Dit neemt niet weg, dat men niet alleen gerechtigd, maar zelfs verplicht is, de vraag te stellen, of niet misschien alle krachten der natuur zoodanig werken, dat de bewegingen der moleculen, die zij veroorzaken, onderworpen zijn aan de bovengenoemde stelling der mechanica. Het experimenteel onderzoek strekkende ter beantwoording van deze vraag, is in sommige gedeelten der physica reeds zoo vruchtdragend geweest, dat men recht heeft tot de bewering, dat de theorie van het behoud van arbeidsvermogen aan al de vereischten van eene goede theorie voldoet. De mechanische theorie der warmte is hiervan het bewijs.

Helmholtz zelf is met de toepassing van het beginsel op den galvanischen stroom begonnen. Vele galvanische combinatiën, waarbij noch de chemische werking bekend is, noch de verhouding van intensiteit, weerstand en warmteontwikkeling nauwkeurig genoeg is gemeten, moesten van zijne beschouwingen uitgesloten blijven; het aantal dergelijke combinatiën is sedert 1847 zeker niet verminderd. In de tweede plaats laat hij buiten beschouwing die stroomen, waarbij gasontwikkeling en polarisatie optreedt. De onzekerheid omtrent het wezen der polarisatie, waarin men destijds verkeerde, en die nu nog slechts voor een zeer klein gedeelte begint te verdwijnen, maakte deze beperking noodzakelijk. Zich dus bepalende tot die ketens, waarbij de scheikundige werking in hoofdtrekken bekend is, zocht Helmholtz het aequivalent van den arbeid dien de stroom levert, in het verbruikte chemische arbeidsvermogen. Bij de ontwikkeling van deze hypothese schijnt het geheel onverschillig, of men in de chemische affiniteit den oorsprong der electrische werking, of wel in de kracht die de tegengestelde electriciteiten scheidt, den oorsprong der chemische werking wenscht te zoeken.

Later heeft Thomson (1) deze beschouwingen meer algemeen ontwikkeld, en daaruit afgeleid wat hij de mechanische theorie der electrolyse genoemd heeft.

Uitgaande van de wetten van Joule, van Ohm en van Faraday komen de beide schrijvers tot het volgend resultaat:

Noemen wij

$J$ de stroomsterkte,

$w$ de totale weerstand,

$\Theta$ de warmte, die in den tijd $t$ over de geheele keten ontwikkeld wordt, wanneer de stroom geen uitwendigen arbeid verricht,

zoo is volgens de wet van Joule

$$\Theta = \beta\ J^2 wt$$

waarin $\beta$ de warmte voorstelt, door de eenheid van stroomsterkte in de eenheid van weerstand gedurende de tijdseenheid ontwikkeld.

Deze warmte is de eenige vorm van levende kracht, waaronder het verbruikte chemische arbeidsvermogen optreedt. Zij moet aequi-

(1) Phil. Mag. Serie IV vol. 2.

valent zijn aan dit arbeidsvermogen en dus gelijk aan de warmte die het tot stand komen van dezelfde reactie buiten de keten zou ontwikkelen. Noemt men

$a$ het electrothermisch aequivalent der reactie, d. i. de hoeveelheid warmte bij deze reactie ontwikkeld, door de hoeveelheid stof, die zich in de tijdseenheid chemisch omzet onder den invloed van de eenheid van stoomsterkte,

W de totale warmte, die buiten de galvanische verbinding zou ontwikkeld worden, door dezelfde reactie tusschen dezelfde hoeveelheden, die in galvanische verbinding de warmte $\Theta$ hebben gegeven, dan is

$$W = aJt.$$

Dus

$$\beta J^2 wt = aJt$$
$$\beta EJt = aJt$$

wanneer E de electromotorische kracht voorstelt

$$E = \frac{a}{\beta}.$$

Drukken wij nu alle grootheden in deze beschouwing voorkomende in absolute eenheden uit, dan is $\beta$ de warmte in de absolute weerstandseenheid, door de absolute eenheid van stroomsterkte ontwikkeld.

De eenheid van weerstand is die, waarin door de eenheid van electromotorische kracht de eenheid van stroomsterkte wordt opgewekt.

De eenheid van electromotorische kracht is die electromotorische kracht, die door de eenheid van magnetische kracht, werkende op de eenheid van afstand, geinduceerd wordt in een cirkelvormigen geleider, die de vlakte-eenheid omgeeft, wanneer de geleider uit het vlak van de richting der magnetische kracht in den tijd van eene seconde gedraaid wordt in het vlak loodrecht op de richting van de magnetische kracht.

De arbeid, noodig om de eenheid van electromotorische kracht op te wekken, is dus de arbeidseenheid, of

$$\frac{1}{1000000} \times \frac{1}{9811} \text{ Elpond.}$$

Dus is

$$\beta = \frac{1}{423.55 \times 1000000 \times 9811} \text{ Calorie},$$

het warmteaequivalent der arbeidseenheid.

Dus is de electromotorische kracht in absolute eenheden gelijk aan het arbeidsaequivalent der reactiën, die in de keten plaats vinden, bij de eenheid van stroomsterkte in de eenheid van tijd (1).

In die combinatiën, waar de wet van Joule niet doorgaat, behooren de bovenstaande formulen eene wijziging te ondergaan, die het echter niet noodig is hier verder te bespreken.

Om te herinneren aan de bepaalde beteekenis, die de teller in de formule van Ohm, in de mechanische theorie der electrolyse verkrijgt, noemt men haar in navolging van Bosscha het electrodynamisch aequivalent der reactie. De electromotorische kracht wordt in een nauw verband gebracht met de warmteontwikkeling der chemische reactie, die het ontstaan van den galvanischen stroom vergezelt. Beide grootheden zijn aequivalent.

Het veld van onderzoekingen, dat door deze theoretische beschouwingen van Helmholtz en Thomson goopend wordt, is onafzienbaar. De mechanische theorie der electrolyse schijnt mij toe nog belangrijker te moeten worden voor de chemie dan voor de physica, of liever zij doet mij voorzien, dat de Statique Chimique, die Berthollet tot de hoofdzaak in de scheikunde wenschte te maken, weldra in de handen der physici zal overgaan. Het is duidelijk voor iederen onbevooroordeelde, dat de theoretische chemie eene woestenij is van hypothesen, die alle kenmerken van goede theoriecn missen. Elk tiental jaren brengt zijn voorraad onderstellingen aan, die noodig zijn geworden om het oude gebouw voor instorten te behoeden. Twee wetten zijn het, die alleen nog eenige orde moeten brengen in den chaos. Ten eerste weet men dat de soortelijke gewichten der gassen evenredig zijn aan hunne aequivalentgewichten; ten tweede, dat er eene zekere betrekking bestaat tusschen de soortelijke warmte en het atoomgewicht der verschillende lichamen.

Eene derde natuurwet, die iets mededeelen zou omtrent het arbeidsvermogen bij chemische verbindingen, zou zeer gewenscht zijn. Bepalingen omtrent deze grootheid zouden ons een vasteren steun in de hand geven, dan de meest fantastische voorstellingen over de werking der affiniteit, en worden dagelijks meer noodzakelijk door den achterlijken toestand der theoretische scheikunde.

(1) Men vindt den hoofdinhoud van deze eenvoudige ontwikkeling van de eerste stelling van Thomson bij Hoorweg. Over de veranderingen der electromotorische kracht. 1865. Bldz. 7.

De mechanische theorie der electrolyse geeft het middel om deze bepalingen langs twee geheel verschillende wegen te doen. Worden de resultaten, langs die verschillende wegen verkregen, overeenstemmend bevonden, dan zal de waarborg voor de nauwkeurigheid der bepalingen zoo goed zijn als men wenschen kan. Ofschoon ik niet zoo ver wil gaan van in te stemmen met de optimistische bewering van Cooke (1): „The galvanometer may perhaps, by this method, shortly become a useful instrument in qualitative analyses", zoo geloof ik toch, dat het bekend worden van de mechanische theorie der electrolyse een belangrijk tijdstip is in de geschiedenis der scheikunde.

Het aantal onderzoekingen uitgelokt door de mechanische theorie der electrolyse, is uiterst gering in verhouding tot hare hooge waarde. Ik heb daarover reeds vroeger uitgeweid. Eenige onderzoekingen van Joule (2) en van Favre (3), bij welke electromotorische krachten en chemische warmten worden vergeleken, een uitvoerig experimentcel onderzoek naar de waarde der constante in de wet van Joule, door Quinctus-Icilius (4) ten uitvoer gebracht, verschillende verhandelingen van Bosscha (5), waarin onder anderen, eene zeer aannemelijke verklaring gegeven wordt van de onbruikbaarheid der wet van Joule in die gedeelten van de keten, waar gasontwikkeling plaats vindt, eenige onderzoekingen van Marié-Davy en L. Troost (6), bevattende een groot aantal bepalingen van electromotorische krachten van ketens, bij welke de correspondeerende chemische warmte vroeger gemeten was, vormen bijna alles, wat ik heb kunnen vinden. Deze laatste bepalingen van Marié-Davy en Troost zijn echter veel te weinig in bijzonderheden beschreven, om eenigzins over de mate van nauwkeurigheid te kunnen oordeelen, die is bereikt geworden. Ten slotte vermeld ik nog een uitgebreid onderzoek van Raoult (7).

---

(1) Phil. Mag. Serie IV. vol. 2.

(2) Phil. Mag. op versch. plaatsen.

(3) Compt. Rend. op versch. plaatsen.

(4) Pogg. Ann. Bd. 101.

(5) Pogg. Ann. Bd. 101. 103. 105. Verslagen en Mededeelingen op versch. plaatsen.

(6) Ann. de Chim. et de Phys. Serie III. 53.

(7) Ann. de Chim. et de Phys, Serie IV. 2 en 4.

Men zal in deze dissertatie eene nieuwe toepassing vinden van de theorie van het behoud van arbeidsvermogen, waarvan het beginsel vroeger door Bosscha in het kort is aangeduid (1). Ik heb de verandering willen vergelijken, die het electrodynamisch en het electrothermisch aequivalent der scheikundige werking in het element van Daniell ondergaat, wanneer de temperatuur verandert. Volgens de mechanische theorie der electrolyse moeten beide veranderingen aequivalent zijn.

In het eerste hoofdstuk beschrijf ik de waarnemingen van Lindig over de verandering van de electromotorische kracht der cel van Daniell, die mij tot dit onderzoek hebben geleid, en onderzoek ik de waarde, die aan zijne resultaten kan worden toegekend. Verder vindt men in het eerste hoofdstuk nog de weinige resultaten, die anderen met betrekking tot hetzelfde onderwerp verkregen, met een kort woord aangeduid.

In het tweede hoofdstuk beschouw ik de resultaten door Lindig verkregen, uit het oogpunt van de mechanische theorie der electrolyse, en ontwikkel ik verder uitvoerig het plan van mijn onderzoek, en de voorzorgen in acht te nemen om den goeden uitslag daarvan te verzekeren.

In het derde en vierde hoofdstuk deel ik de uitkomsten mijner metingen mede. In het vijfde vergelijk ik de uitkomsten dezer metingen met elkander, en met die van waarnemingen van Wild, die zich uit het oogpunt van de mechanische theorie der electrolyse geheel aan de mijne aansluiten.

---

(1) Verslagen en Mededeelingen, 1864.

## EERSTE HOOFDSTUK.

# Waarnemingen van Lindig en anderen.

In Bd. 123. van de Annalen van Poggendorff vindt men een stuk van Lindig, dat voor mij de aanleiding geworden is tot het ondernemen van het onderzoek, waarvan de resultaten in deze dissertatie worden medegedeeld. Ter uiteenzetting van het plan van mijn onderzoek is het noodig, dat ik een kort uittreksel meedeel van den inhoud van dit stuk; ik heb daarbij zoowel de resultaten te vermelden, als de methoden na te gaan, volgens welke deze resultaten zijn verkregen.

Na de waarnemingen vermeld te hebben, waardoor Péclet, Petruschefsky en Poggendorff in vroeger tijd langs verschillende wegen tot het onjuiste besluit zijn geraakt, dat de temperatuur geen invloed heeft op de electromotorische kracht van hydro-electrische ketens, beschrijft Lindig zijne eigene proeven met een element van Daniell, waaruit blijkt dat de electromotorische kracht van dat element met de temperatuur toeneemt. Dit element had de samenstelling, die men gewoonlijk aan de Daniell-elementen geeft, *geamalgameerd zink* | *verdund zwavelzuur* | *sulphas cupri* | *koper*.

Deze waarnemingen geschiedden volgens de compensatie-methode van Bosscha. Bij het gebruik van deze methode brengt men, zooals bekend is, twee elementen in denzelfden zin in een sluitingsdraad, verbindt vervolgens twee punten van den sluitingsdraad door middel van eene brug en brengt nu zooveel weerstand in het eene deel van den sluitingsdraad, dat de stroom in de brug wordt opgeheven. Noemt men dan in Fig. 1

$e_1$, $e_2$ de electromotorische krachten van de elementen $E_1$ en $E_2$

$i_1$, $i_2$, $i$ intensiteiten van den stroom in de geleidingen $AE_1B$, $BE_2A$, $AGB$.

$w_1$, $w_2$, $w$ totale weerstand van de geleidingen $AE_1B$, $BE_2A$, $AGB$, zoo is volgens de formulen van Kirchhoff

$$i + i_1 = i_2 \quad \varepsilon_1 = i_1 w_1 + iw \quad \varepsilon_2 = i_2 w_2 + iw$$

Is nu $i = 0$, zoo is

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 = w_1 : w_2$$

$$\varepsilon_1 w_2 = \varepsilon_2 w_1$$

Brengt men nu in den draad $AE_1B$ een bekenden weerstand $a$ en in den draad $BE_2A$ een anderen $b$, zoodanig gekozen, dat de intensiteit in $AGB$ wederom nul wordt, zoo is ingeval $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $w_1$, $w_2$ gedurende de proef niet veranderen

$$\varepsilon_1 (w_2 + b) = \varepsilon_2 (w_1 + a)$$

$$\varepsilon_1 b = \varepsilon_2 a$$

Men meet dus de verhouding der electromotorische krachten van de twee elementen eenvoudig door de verhouding van de twee weerstanden, die men in de twee gedeelten van den sluitingsdraad moet brengen, om den stroom in de brug ten tweeden male te vernietigen.

De weerstanden, die door Lindig ingebracht werden, waren de platinadraden van een Poggendorff'schen rheochord, bij welken het contact tusschen den geleiddraad en den draad van den rheochord door middel van een platina-bekleedsel op houten blokjes werd gevormd. De twee te vergelijken elementen $E_1$ en $E_2$ waren twee gewone Daniell-elementen, met dezelfde vloeistoffen gevuld, waarvan het eene op de gewone temperatuur werd gehouden, terwijl het andere verwarmd werd. Bij de verwarming van het element $E_2$ vertoonde zich nu duidelijk eene vermeerdering der electromotorische kracht, die echter onmogelijk met groote nauwkeurigheid kon worden gemeten. De reden waarom eene groote nauwkeurigheid bij deze proeven niet te verkrijgen was, laat zich gemakkelijk inzien. Temperatuursverandering heeft een grooten invloed op den weerstand van vloeistoffen, en zoo moet dus de inwendige weerstand van het element $E_2$ bij verwarming of verkoeling voortdurend veranderen, en dus $w_2$ vrij inconstant zijn, wanneer gedurende de waarneming de temperatuur van het element $E_2$ niet volkomen standvastig blijft. Verandert nu $w_2$ gedurende de waarneming aanzienlijk, dan wordt de vergelijking der electro-

motorische krachten volgens de methode van Bosscha eene onmogelijkheid. Intusschen kan men hopen, dat wanneer men de twee waarnemingen, die voor de vergelijking gevorderd worden, zeer kort achter elkander doet volgen, $w_2$ nog zeer weinig veranderd zal zijn, en dat men de verhouding van $\varepsilon_2$ tot $\varepsilon_1$ dus zonder te groote fout zal vinden. Om zich nu te overtuigen, dat werkelijk $w_2$ niet veel veranderd was, gedurende de twee gevorderde waarnemingen, liet Lindig daarop nog eene derde volgen, waarbij hij den weerstand $a$ uit den eenen geleiddraad verwijderde, en onderzocht, hoeveel weerstand hij uit den anderen geleiddraad moest wegnemen, om de intensiteit in AGB ten derden male nul te maken. Was die weerstand $b$ dan besloot hij, dat $w_2$ zich gedurende de waarneming niet veranderd had, en dit besluit is gerechtvaardigd, wanneer men aanneemt, dat $\varepsilon_2$ zich gedurende de waarneming niet veranderd heeft. Gewoonlijk werd nu gevonden, dat de uit te brengen weerstand niet $b$ was, maar $b + \Delta$, waarin $\Delta$ steeds eene kleine fractie van $b$, en in dat geval werd het gemiddelde dezer twee weerstanden genomen als noemer in de formule, die de verhouding der electromotorische krachten bepaalt. Deze formule was dus

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{a}{b + \frac{1}{2}\Delta} \qquad (a)$$

De uitkomst der proeven van Lindig toont aan, dat de electromotorische kracht bij verwarming vermeerdert, maar de verkregen cijfers zijn verre van bevredigend. Ik geef hieronder eenige waarnemingen, waarbij dit duidelijk in het oog valt. Is

$\Theta$ de temperatuur van het element $E_1$

$t_c$ de temperatuur van het zwavelzuur in $E_2$

$t_z$ de temperatuur van het zwavelzuur in $E_2$

$E_2$ de electromot. kracht van het verwarmde element,

zoo vond Lindig

| $\Theta$ | $t_c$ | $t_z$ | $E_2$ |
|---|---|---|---|
| 19.7 | 19.7 | 19.7 | 100 |
| „ | 35.5 | 29 | 102.8 |
| 19 | 36.5 | 34.5 | 104 |
| „ | 19 | 21 | 102.7 |
| 20 | 20.8 | 20 | 101.2 |

| $\Theta$ | $t_c$ | $t_z$ | $E_2$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 44 | 40 | 103.2 |
| 19 | 7 | 12 | 100.1 |
| „ | 7 | 9 | 100.1 |

Vooral de vierde waarneming van dit lijstje, vergeleken met de eerste, toont de onregelmatigheid der verkregen resultaten. Men kan toch moeielijk aannemen, dat eene verwarming van de zinkzijde ten bedrage van 2 graden, de electromotorische kracht met 2.7 pc. zal vermeerderen. Maar ook de overige waarnemingen zijn niet met elkander in harmonie.

De groote onregelmatigheid, die zich vertoont in de wijziging der electromotorische kracht, doet denken of aan fouten in de waarnemingsmethode liggende, of aan storende invloeden, die de electromotorische kracht wijzigen, buiten den invloed van de temperatuur. Plotselinge veranderingen van $\varepsilon_2$ moeten op eene dubbele wijze een schadelijken invloed hebben; vooreerst middellijk, omdat de formule ($a$) in dat geval niet meer toepasselijk is, en toch toegepast wordt; ten tweede onmiddellijk, omdat de waargenomen veranderingen beschouwd worden als het gevolg van de verhooging of verlaging van temperatuur. Lindig zelf vermeldt twee invloeden, die plotselinge veranderingen kunnen veroorzaken, maar meent gemakkelijk te kunnen aantoonen, dat zij bij zijne waarnemingen geene werking hebben kunnen uitoefenen.

Ten eerste zal de vloeistof in de elementen bij verwarming eenigszins stijgen, en daardoor met nieuwe oppervlakten in aanraking komen, die op eene andere wijze electromotorisch kunnen werken dan de vroeger ondergedompelde. Toen hij echter een glazen staaf in de vloeistof bracht, die natuurlijk ook eene rijzing veroorzaakte, bemerkte hij geene verandering in de electromotorische kracht.

Ten tweede zal, volgens Lindig, door verwarming polarisatie kunnen ontstaan; maar deze polarisatie zou in elk geval den oorspronkelijken stroom tegenwerken en de electromotorische kracht doen verminderen.

Over de eerste oorzaak van verandering kan ik met weinig woorden volstaan. Ofschoon ik geloof, dat het beter geweest ware dezen schadelijken invloed te elimineeren, hetgeen al zeer gemakkelijk kan geschieden, zoo twijfel ik of iemand zal beweren, dat wanneer men met zuivere metaaloppervlakten werkt, de ongelijk-

heid der oppervlakten veranderingen in de electromotorische kracht zou voortbrengen, die in grootte gelijk staan met 3 à 4 pc. van die van het Daniell-element. Over de tweede eenige opmerkingen.

De polarisatie der poolplaten is een toestand, die ontstaat, zoo spoedig men een element sluit, en die in den regel een stroom veroorzaakt, in richting tegengesteld aan den oorspronkelijken stroom. Waarin eigenlijk de polarisatie bestaat, weten wij in vele gevallen niet, al zijn de gassen die zich electrolytisch op de poolplaten afzetten de hoofdoorzaken der polarisatie. De meening echter, die Lindig uitspreekt, dat misschien ten gevolge der verwarming polarisatie in het Daniell-element zou kunnen ontstaan, en dat deze polarisatie in elk geval den oorspronkelijken stroom zou tegenwerken, kan alleen voorkomen bij een contactionist, zoo rechtgeaard, dat hij geene de minste waarde hecht aan de onderzoekingen over het chemisme in de cel van Daniell, noch aan de mechanische theorie der electrolyse. In een Daniell-element, met zwavelzuur gevuld, zal onmiddellijk na de sluiting polarisatie ontstaan, omdat er door de electrolytische werking zwavelzuur-hydraat uit de koperoplossing gevormd wordt, en de ontleding van dit zwavelzuur-hydraat, waterstof op de positieve poolplaat afzet. Het is toch niet te denken, dat in de vloeistof, die de positieve pool omringt, steeds alleen het kopervitriool zou worden geelectrolyseerd. Bij verwarming zal nu het gas eene grootere neiging hebben, om uit de vloeistof te ontwijken; de polarisatie zal dus verminderd worden, de electromotorische kracht vermeerderd.

Er zijn nog andere redenen aan te geven, waardoor de electromotorische kracht plotselinge veranderingen kan ondergaan; verdund zwavelzuur tast bij hooger temperatuur geamalgameerd zink aan; het zinken plaatje wordt met waterstofgas bedekt; de vorming en het ontwijken van dit gas zal veranderingen in de electromotorische kracht moeten geven. Eindelijk het zink wordt opgelost en het zwavelzuur gaat over in eene oplossing van sulphas zinci, waardoor de electromotorische kracht naar omstandigheden vermeerdert of vermindert. Redenen genoeg, waardoor de onregelmatigheid der cijfers van Lindig kan verklaard worden. Ik kan intusschen geene poging wagen, om de groote vermeerdering van de electromotorische kracht, die Lindig vond, door andere oorzaken dan de temperatuursverhooging te verklaren. Om die verklaring te beproeven zou het

noodig zijn, den graad van concentratie van het zwavelzuur en van de kopervitrioolopplossing te kennen, en te weten, of het element gebruikt werd, onmiddellijk nadat het inecngezet was, of wel nadat het eenigen tijd gewerkt had.

Van de grondslagen der contact-theorie uitgaande houdt Lindig de electromotorische kracht van het Daniell-element voor het verschil der electrische spanningen Zn | $HSO_4$ en Cu | $CuSO_4$ (1).

De vermeerdering der electromotorische kracht bij temperatuursverhooging kan dus zoo wel door eene vermeerdering der eerste electrische spanning, als door eene vermindering der tweede worden te weeg gebracht. Ten einde nu te onderzoeken, in hoever elke der twee spanningen tot de vermeerdering bijdraagt, nam Lindig de volgende proeven, die uit het oogpunt der contact-theorie zich natuurlijk aan de eerste aansluiten. Hij vulde twee bekerglazen met eene oplossing van sulphas cupri, verbond ze door eene hevelbuis, die met dezelfde vloeistof gevuld was, plaatste in elk der glazen zoo veel mogelijk gelijke koperdraden, en verbond de uiteinden dezer draden met een gevoeligen galvanometer. Bij de sluiting van dit element *koper* | *kopervitriool* | *koper*, vertoonde zich gewoonlijk een zwakke stroom, door de ongelijkheid der oppervlakten van de twee koperdraden ontstaande. Wanneer na eenigen tijd die stroom constant was geworden, werd het eene bekerglas verwarmd, en er vertoonde zich een stroom, wiens intensiteit met de temperatuur toenam. De verhouding van de electromotorische krachten van de combinatie *koper* | *kopervitriool* | *koper*, bij verschillende temperatuursverschillen, werd gemeten volgens die methode van Fechner, waarbij de uitwendige weerstand zoo groot gemaakt wordt, dat veranderingen in den inwendigen weerstand geen meetbaren invloed op den totalen weerstand uitoefenen, en waarbij men op dien grond de electromotorische krachten eenvoudig als evenredig beschouwt aan de waargenomen stroomsterkten. De richting van den stroom was zoodanig, dat de positieve electriciteit van het koude naar het warme

---

(1) Lindig voegt hierbij natuurlijk ook nog de spanning Zn | Cu die echter, zoo als altijd, in het vervolg niet in aanmerking komt. Ik heb die daarom van het begin af aan weggelaten.

vat vloeide, waaruit volgt, dat de spanning van koper in kopervitriool bij temperatuursverhooging vermindert.

Op volkomen dezelfde wijze experimenteerende met geamalgameerd zink in verdund zwavelzuur, vond Lindig, dat bij aanwending van deze combinatie dikwijls plotselinge veranderingen van de electromotorische kracht optraden, maar deze wijzigingen schenen hem geheel toevallig te zijn, bijv. door de waterstof veroorzaakt, die zich aan de zinkplaat ontwikkelt, die in de verwarmde vloeistof geplaatst was. Deze plotselinge wijzigingen buiten rekening gelaten, ontstond geen stroom; de electrische spanning van zink in verdund zwavelzuur is dus bij al de waargenomen temperaturen nagenoeg dezelfde. (1)

Daarna onderzocht Lindig met behulp van denzelfden toestel of ook de electrische spanning van geamalgameerd zink in eene zinkvitrioolplossing bij temperatuursverhooging verandert. De metingen daartoe noodig, geschiedden met denzelfden galvanometer, maar thans werd de electromotorische kracht bepaald volgens de methode van Ohm, ten einde grootere uitslagen te verkrijgen. Zoo als bekend is, gaat de stroom bij het aanwenden van deze methode eerst alleen door de windingen van een meetinstrument, in dit geval een spiegelgalvanometer: de intensiteit wordt bepaald; daarna brengt men een bekenden weerstand in, en meet op nieuw de stroomsterkte. Is dan

R de totale weerstand bij de eerste waarneming

$r$ de ingebrachte weerstand

$i$, $i_1$, de waargenomen stroomsterkten, bij de eerste en tweede meting

$e$ de electromotorische kracht, zoo is

$$e = r \frac{i\, i_1}{i - i_1}$$

en wanneer men bij elke bepaling denzelfden weerstand $r$ in-

(1) Deze plotselinge wijzigingen door Lindig zelf geobserveerd, hadden hem misschien kunnen dienen ter verklaring van de onregelmatigheden zijner cijfers voor de vermeerdering der electromotorische kracht van het Daniell-element. Ik mis hierbij echter de vermelding of de stroomen die ontstonden, steeds van het koude naar het warme vat gingen, of omgekeerd. Was dit laatste het geval, dan zou de groote vermeerdering die Lindig vond, tot eene storende oorzaak zijn teruggebracht.

brengt, dan zijn de electromotorische krachten evenredig aan het quotient

$$\frac{i\ i_1}{i - i_1}$$

Uit de waarnemingen bleek, dat ook de electrische spanning van geamalgameerd zink in zinkvitriool zeer regelmatig afneemt bij temperatuursverhooging, zonder dat echter de vermindering in spanning en de temperatuursverhooging volkomen evenredig zijn. Ik moet omtrent dit laatste besluit van Lindig aanmerken, dat bij het gebruiken der methode van Ohm met een element van zoo grooten inwendigen weerstand als het zijne, en bij de waarde van R = 6000 Siemensche eenheden ongeveer, die zich uit zijne waarnemingen laat berekenen, de mogelijke veranderingen van inwendigen weerstand gedurende de waarneming niet hadden mogen verwaarloosd worden.

Ik vermeld slechts met een woord een volgend onderzoek naar de verandering der spanning van zink in chloorzink, daar het met mijn onderzoek niet in verband staat.

Het schijnt mij uit de waarnemingen van Lindig te blijken, dat het hem niet om groote nauwkeurigheid is te doen geweest. In het algemeen kan men zeker aan vele physici verwijten, dat zij zich te veel met een *à peu près* tevreden stellen, en om de nauwkeurigheid hunner waarnemingen, en de mogelijke grootte der fouten zich zoo weinig bekommeren, dat zij zelfs den lezer de moeite niet gunnen hunne mogelijke fouten te berekenen. De methoden, volgens welke Lindig deze bepalingen gedaan heeft, leiden tot groote onnauwkeurigheid, wanneer men daarbij het meetwerktuig gebruikt, dat hij aanwendde, en geene voorzorgen neemt, die hij heeft verzuimd. Wij vernemen van dat instrument, dat het was een spiegelgalvanometer van Wiedemann, met 12000 windingen en gemagnetiseerden spiegel, wiens uitslagen werden afgelezen door middel van een kijker, die op 2.5 meter afstand geplaatst was, en die de schaaldeelen reflecteerde van eene liniaal in mm. verdeeld (die waarschijnlijk ook op 2.5 meter afstand geplaatst was.?)

De spiegelgalvanometer van Wiedemann is een uitstekend middel tot het waarnemen van zeer zwakke stroomen, en in het bepaalde geval van Lindig, waarbij men met zeer zwakke electromotorische krachten en een grooten inwendigen weerstand te doen heeft, een

der weinige galvanometers, die te gebruiken zijn. Maar het werktuig is alles behalve een geschikt meetinstrument. Lindig stelt de stroomsterkte evenredig aan den afstand van de punten van de schaal, die zich in den kijker vertoonen, wanneer de spiegel in den normalen toestand is, en wanneer de stroom doorgaat, dat is aan den tangens van den dubbelen hoek van uitslag. Bij grootere uitslagen, boven de 400 mm. stelt hij de intensiteit evenredig aan den tangens van den hoek van uitslag. Deze handelwijze nu is volkomen ongeoorloofd. De intensiteit is evenredig aan den tangens van den uitslagshoek onder bepaalde voorwaarden, die bij de spiegelgalvanometers alles behalve vervuld zijn, ten minste wanneer men uitslagen van $6^0$ waarneemt, zoo als Lindig doet. Dat ook bij kleinere uitslagen dan 400 mm. de eenvoudige correctie voor den dubbelen uitslag noodig was geweest, wil ik daarlaten, omdat eene andere fout van meer belang bij deze metingen is op te merken.

De stoomsterkte is bij de gewone galvanometers niet volkomen evenredig aan den tangens van den hoek van uitslag. Voor het geval, dat de stroom in den galvanometer slechts een kringvormigen geleider doorloopt, wiens breedte verwaarloosd kan worden, wordt de afwijking van de wet der tangenten aangegeven door de bekende formule van Bravais (1). Voor het geval dat de kringvormige geleider eene zekere breedte heeft, is de correctie aangegeven door eene door Bosscha berekende formule (2)

$$i = \frac{M}{2\pi} tg.\,\Theta \left\{ \frac{5R^2 + 2b^2 + 12l^2}{8R^2} \sqrt{R^2 + b^2} \right.$$

$$+ \frac{3}{8}(R^2 - 6l^2)\frac{1}{2b} \log. \frac{b + \sqrt{R^2 + b^2}}{-b + \sqrt{R^2 + b^2}}$$

$$\left. + \frac{15}{4}\frac{R^2}{l^2} \sin^2\Theta \left\{ \frac{3R^2}{2b} \log. \frac{b + \sqrt{R^2 + b^2}}{-b + \sqrt{R^2 + b^2}} - 2\sqrt{R^2 + b^2} \right\} \right\}$$

waarin

M de horizontale intensiteit van het aardmagnetisme.

R de straal der cirkelvormige geleiding.

---

(1) Pogg. Ann. Bd. 88 S. 446.

(2) Pogg. Ann. Bd. 101 S. 527.

$l$ de halve afstand der polen van den magneet.

$2b$ de breedte van de cirkelvormige geleiding.

$\Theta$ de hoek van uitslag.

Deze samengestelde formule is echter voor de spiegelgalvanometers met duizenden windingen, zoo als Lindig er een gebruikte, niet eens voldoende. Hun kringvormige geleider heeft niet alleen eene aanmerkelijke breedte, maar ook eene groote dikte; de eene winding is in het verticale vlak veel verder van den spiegel verwijderd, dan de andere, zoodat R dus verschillend is bijv. van $R_1$ tot $R_2$. Om in zoodanig geval de correctie te vinden, zou men de bovenstaande formule moeten vermenigvuldigen met $dR$, en daarna integreeren tusschen de grenzen $R_1$ en $R_2$. Voor deze integratie schieten intusschen de krachten der analyse te kort, en zoo is het dus onmogelijk te berekenen, in welke verhouding de intensiteit staat tot de afgelezen schaaldeelen.

Alleen dan kan men er aan denken, den spiegelgalvanometer als meetinstrument te gebruiken, wanneer men of de uitslagen zeer klein doet zijn, bijv. hoogstens 30′, of wel wanneer men grootere uitslagen afiezende, slechts geringe verschillen waarneemt, omdat men in het laatste geval kan aannemen, dat de correctie voor de verschillende uitslagen niet veel verschilt, en in het eerste, dat er volstrekt geene correctie noodig is. Zelfs met die voorzorgen, zou ik den spiegelgalvanometer alleen bij gebrek aan een beter meetwerktuig wenschen te gebruiken. Geene der beide bovengenoemde omstandigheden vindt plaats bij de proeven van Lindig. Bij zijne bepalingen volgens de methode van Fechner, wijkt de spiegel uit, van 2 tot 150 schaaldeelen, dat is van 0′ tot ongeveer 1°40′ en bij zijne metingen volgens de methode van Ohm wijkt de spiegel uit tot 580 toe, d. i. ruim 6°, terwijl ook uitslagen van 1°, 2°, 3°, 4° op zijne tabel voorkomen.

De fouten door het gebruiken van den spiegelgalvanometer als meetwerktuig veroorzaakt, hebben Lindig zeker niet belet, de richting der verandering van de electrische spanningen Cu | $CuSO_4$ en Zn | $ZnSO_4$ met juistheid te erkennen, maar zij benemen alle waarde aan zijne numerische resultaten. Door de eene waarneming volgens de methode van Fechner, de andere volgens de methode van Ohm te doen, beneemt hij zich daarenboven de mogelijkheid om de verandering, die de beide electrische spanningen ondergaan, met elkander

te vergelijken. Het eenige resultaat, dat wij dus met zekerheid uit deze proeven kunnen afleiden, is dat de electrische spanningen $Cu \mid CuSO_4$, en $Zn \mid ZnSO_4$ bij temperatuursverhooging afnemen, terwijl de spanning $Zn \mid HSO_4$ bij verschillende temperaturen constant blijft.

Na deze onderzoekingen komt Lindig terug op het element van Daniell. Voor zijne volgende waarnemingen geeft hij aan dat element eene bijzondere inrichting. Twee rechthoekig omgebogen buizen ABC en DEF (Fig. 2) van ongeveer 25 mm. middellijn werden door middel van eene caoutchoukbuis verbonden, nadat de eene in het punt A door eene blaas gesloten was. De vrije uiteinden BC en EF werden door middel van kurken in glazen vaten bevestigd, die van boven open bleven. In het been DEF werd nu bijv. de oplossing van sulphas cupri gebracht, in het been ABC verdund zwavelzuur. Plaatste hij daarna in F een koperstaafje, in C een geamalgameerd zinkstaafje, dan was het Daniell-element in gereedheid. Wanneer dan in de glazen vaten, die BC en EF omgeven, warm water gebracht werd, zoo verwarmde zich of de koperzijde of de zinkzijde van het element, terwijl door het inbrengen van ijs of koud water afkoeling kon worden veroorzaakt.

Ook bij deze waarnemingen gebruikte Lindig denzelfden spiegelgalvanometer, maar nu volgde hij weer de methode van Fechner. Daar de uitslagen niet meer verschillen, dan van 455 mm. tot 490 mm., dat is van 5°12′ tot 5°36′, vervalt bij deze waarnemingen de aanmerking bij de vorige gemaakt. Hij vond, zooals na het voorgaande te verwachten was, dat verwarming van de sulphas cupri de electromotorische kracht aanmerkelijk vermeerdert, en dat verwarming van het zwavelzuur geen invloed uitoefent. Verving hij echter het zwavelzuur door eene oplossing van sulphas zinci, dan veroorzaakte de verwarming van de zinkzijde eene duidelijke vermindering der electromotorische kracht. Bij een element, dat aan de zinkzijde zwavelzuur, aan de koperzijde kopervitriool bevat, moet volgens het voorgaande de electromotorische kracht vermeerderen, wanneer men de beide poolplaten tot eene zelfde temperatuur verwarmt. Lindig vermeldt niet, of hij ook deze proef gedaan heeft.

De weinige numerische resultaten, die medegedeeld worden, zijn meer bevredigend dan die van de eerste reeks van waarnemingen. De volgende cijfers mogen als voorbeeld dienen.

1. Element Cu | $CuOSO^3 + 4HO$ | $SO^3 + 16HO$ | Zn (1)

| $t_c$ | $t_z$ | E |
|---|---|---|
| 16 | 16 | 100 |
| 71 | „ | 107.5 |
| 74 | „ | 107 |
| 75 | „ | 107 |
| 78 | „ | 108 |

2. Element Cu | *geconcentr. kopervitriool* | *geconcentreerd zinkvitriool* | Zn

| | | |
|---|---|---|
| 3 | 2.5 | 100 |
| „ | 79 | 94.6 |
| „ | 84 | 94 |
| 81 | 1.8 | 108 |

Uit de cijfers, waartoe de bovenstaande behooren, trekt Lindig het besluit, dat door verwarming van de oplossing van sulphas cupri om 80°, de electromotorische kracht van het Daniell-element met 8 pc. vermeerdert. en door dezelfde verwarming van de oplossing van sulphas zinci met 6 pc. vermindert. Men zou uit de cijfers onder waarneming $N_0$. 1 even goed een ander resultaat kunnen vinden voor de vermeerdering, door verwarming van de koperzijde veroorzaakt. Voor temperatuursverschillen toch van 55°, 58°, 59°, 62°, vermeerdert volgens deze opgave de electromotorische kracht met 7.5, 7, 7, 8 pc.

Eindelijk bepaalt Lindig de electrische spanning aan de polen van een geopend Daniell-element bij verschillende temperaturen door middel van den electrometer van Dellmann, zoo als hij door Kohlrausch is gewijzigd. Hij vond de spanning bij gelijke temperaturen der poolplaten, in willekeurige eenheden uitgedrukt

315.

Nadat de koperoplossing 60° in temperatuur was gerezen, werd de spanning op nieuw bepaald, en bleek te zijn

321.

Bij eene andere proef werd de som der spanningen van het Daniell-element en van de condensatorplaten bepaald, en voor deze som gevonden

---

(1) Ik vind deze schrijfwijze $CuOSO^3 + 4HO$, $SO^3 + 16HO$ bij Lindig, zonder te kunnen aangeven, welke graad van concentratie bedoeld wordt.

441

en na verwarming van het zinkvitriool om 70°

423.

Eindelijk werd op dezelfde wijze de spanning onderzocht van de combinatie *zink* | *zinkvitriool* | *zink*, wanneer de eene zinkplaat 60° warmer was, dan de andere. Zij bedroeg 3,7 pc. van de spanning van het Daniell-element.

Deze waarnemingen geven dus hetzelfde algemeene resultaat als die met den galvanometer: verwarming der koperoplossing geeft vermeerdering van spanning, verwarming der zinkoplossing vermindering; de numerieke waarden voor deze vermeerdering en vermindering langs electrodynamischen en electrostatischen weg verkregen, stemmen intusschen al zeer weinig overeen.

Behalve de waarnemingen van Lindig, heb ik slechts weinig onderzoekingen over hetzelfde onderwerp te vermelden. Wild (1) heeft een onderzoek ingesteld naar de thermo-electrische stroomen bij de electrolyten, dat eenige resultaten opleverde, die volkomen met de waarnemingen van Lindig overeenstemmen. Wild vermeldt, dat, toen hij eene hevelbuis met kopervitriool vulde, de opene uiteinden door koperen stoppen afsloot, en daarna de temperatuur van een van die koperen stoppen 10° verhoogde, zich bij de galvanische verbinding van deze combinatie een stroom vertoonde, die een uitslag van 70° à 72° bij zijnen multiplicator veroorzaakte, en die aan de verwarmde zijde, van de vloeistof naar het metaal ging. Toen hij het kopervitriool door zinkvitriool, het koper door zink verving, vertoonde zich bij een zelfde temperatuursverschil een stroom van ongeveer even groote intensiteit als de eerste. De stroom ging ook bij deze combinatie in de hevelbuis van het koude naar het warme vat. In een naschrift vermeldt hij nog, dat de electromotorische kracht van de combinatie Zn | $ZnSO_4$ | Zn bij een temperatuursverschil van 50°, $\frac{1}{20}$ zou bedragen van die van het Daniell-element, „nach einer ganz rohen Messung." Dat deze bepaling inderdaad zeer onnauwkeurig is blijkt onmiddellijk bij eene vergelijking der twee cijfers, die in het naschrift worden medegedeeld. Eene fout van 100 pc. in deze bepaling behoort niet tot de onmogelijkheden.

---

(1) Pogg. Ann. Bd. 103.

Wild houdt, op grond van beschouwingen aan de contact-theorie ontleend, deze stroomen bepaald voor thermo-electrische. Hij beschrijft nog andere waarnemingen, die volgens zijne wijze van beschouwen, niet direct met de eerstgenoemde in verband staan, maar die zich volkomen daaraan sluiten, wanneer men de resultaten beschouwt uit het oogpunt van de mechanische theorie der electrolyse. Toen hij in twee verticale buizen, die van onderen door koperen stoppen waren gesloten welke als electroden dienden, tot op zekere hoogte kopervitriool bracht, en daarboven in beide verdund zwavelzuur, en daarna de bovenste opene uiteinden verbond door eene buis, die geheel met hetzelfde zwavelzuur gevuld was, vertoonde zich bij verwarming van eene der scheidingsplaatsen van zwavelzuur en kopervitriool een duidelijke stroom, die aan de verwarmde scheidingsvlakte van het kopervitriool naar het zwavelzuur ging. Op dezelfde wijze nam hij ook thermo-electrische stroomen tusschen andere electrolyten waar.

Ik kom in het laatste hoofdstuk terug op deze proeven van Wild, en op de verklaring door hem van het ontstaan dezer stroomen gegeven.

Raoult deelt in zijne reeds geciteerde verhandeling (1) ter loops mede, dat de electromotorische kracht van het element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper*, niet verandert bij temperatuursverhooging der beide vloeistoffen te gelijk, en dat de verwarming van de koperzijde om 30° eene vermeerdering van 2.2 pc., dezelfde verwarming aan de zinkzijde eene vermindering van 2.1 pc. veroorzaakt.

Eindelijk heeft Hoorweg (2) de resultaten van Lindig over de spanning Cu | $CuSO^4$ en Zn | $HSO^4$ experimenteel onderzocht, en bij zijne waarnemingen de mogelijke veranderingen der electromotorische kracht door het stijgen der vloeistoffen op eenvoudige wijze voorkomen, door de poolplaten tot even onder het niveau van de vloeistof met vernis te bedekken. Zijne beide waarnemingen deed hij volgens de methode van Fechner en met hetzelfde meetinstrument. Bij het kopervitriool vond hij het resultaat van Lindig volkomen bevestigd; bij de combinatie *zink* | *zwavelzuur* vond hij

(1) Ann. de Chim. et de Phys. Ser. IV T. 2.
(2) Hoorweg (t. a. p.).

eene vermindering van spanning bij temperatuursverhooging. De uitslag dezer laatste waarneming schijnt mij niet zeer beslissend, want de naald keerde na de volkomene afkoeling van het verwarmde zinkplaatje niet weer tot haar oorspronkelijken stand terug, maar bleef een onstandvastigen uitslag van 30 à 40 mm. vertoonen, terwijl de grootste waargenomen afwijking 53.5 mm. was, bij een temperatuursverschil van 45.8°.

Het resultaat van deze waarneming strijdt dus met de proeven van Lindig, welke mij intusschen van wege haar grooter aantal, en om de overeenstemming tusschen hare uitkomst en het resultaat der proeven met het Daniell-element zelf genomen, een grooter vertrouwen inboezemen:

---

## TWEEDE HOOFDSTUK.

### Uiteenzetting van het plan van mijn onderzoek.

Volgens de theorie van het behoud van arbeidsvermogen kan men het arbeidsaequivalent eener scheikundige reactie op twee verschillende wijzen bepalen: ten eerste door de electromotorische kracht te meten van eene combinatie, waarin deze scheikundige reactie het ontstaan van den stroom vergezelt; ten tweede door de chemische warmte te bepalen, door bepaalde hoeveelheden der elementen bij deze reactie ontwikkeld. Stelt nu in het algemeen A | B het arbeidsaequivalent voor van de scheikundige verbinding der twee stoffen A en B (1), dan wordt de electromotorische kracht van het Daniell-element voorgesteld door de volgende formule:

$$e = \mathrm{Zn} \mid \mathrm{SO_4} - \mathrm{Cu} \mid \mathrm{SO_4} \qquad (a)$$

Het thermisch aequivalent $w$ van deze reactie wordt verkregen door de waarde van $(a)$ met $\beta$, het warmteaequivalent der arbeidseenheid te vermenigvuldigen.

$$w = \beta e \qquad (b)$$

Wordt nu, zoo als uit de waarnemingen van Lindig blijkt, door verwarming van eene der poolplaten, of wel van beide, de waarde van het electrodynamisch aequivalent in de formule $(a)$ uitgedrukt, gewijzigd, dan moet ook het thermisch aequivalent eene gelijke verandering ondergaan.

In de eerste plaats schijnt het noodig nauwkeurig te onderzoeken of de waarden van $e$ en $w$ in de formulen $(a)$ en $(b)$, bij de gewone temperatuur onder alle omstandigheden dezelfde zijn.

---

(1) De hoeveelheden der elementen, die hierbij scheikundig omgezet worden, zijn reeds in de inleiding opgegeven.

Volkomen dezelfde formule (*a*) geeft ons de voorstelling van de electromotorische kracht van het element van Daniell, hetzij zich aan de zinkzijde verdund zwavelzuur, of wel zinkvitriool bevindt, terwijl toch de electromotorische kracht volgens alle waarnemers verschillend is, naarmate men eene van die twee vloeistoffen gebruikt heeft. De waarde van *e* in de eerste formule (*a*) is dus bij de gewone temperatuur niet steeds dezelfde, maar verschilt bij twee elementen, wier scheikundige werking toch daarin overeenkomt dat aan de negatieve zijde zink zich oplost tot zinkvitriool en aan de positieve zijde kopervitriool tot koper wordt gereduceerd. Hieruit blijkt onmiddellijk dat de uitdrukking $Zn \mid SO_4 - Cu \mid SO_4$ voor de waarde van *e* slechts eene benadering is, waarmede wij ons voorloopig moeten behelpen, van wege onze gebrekkige kennis der scheikunde. De ware formule is misschien in sommige gevallen

$$e = Zn \mid SO_4 + Zn\,SO_4 \mid n\,aq - Cu\,SO_4 \mid m\,aq - Cu \mid SO_4.$$

waarschijnlijk in andere gevallen weer iets anders. Na de onderzoekingen van G. J. Mulder over de oplosbaarheid van mengsels van zouten (1) schijnt mij de stelling volkomen bewezen, dat in verzadigde oplossingen geheel andere verbindingen aanwezig zijn, dan die wij in vasten toestand kennen, en dat wij eene verzadigde oplossing, hoeveel stoffen daarin ook mogen voorkomen, behooren te beschouwen als eene enkele verbinding van al die stoffen met water. Om te beslissen of dezelfde stelling ook voor verdunde oplossingen kan gelden, zouden vele feiten bekend moeten zijn geworden, die nog niet onderzocht zijn. Nemen wij de beschouwing van Mulder ook voor verdunde oplossingen aan, dan blijkt het, dat eene oplossing van zinkvitriool in water, eene geheel andere verbinding is, dan eene oplossing van zinkvitriool in verdund zwavelzuur, en eene sterke oplossing van zinkvitriool eene andere verbinding, dan eene verdunde. Welke verbindingen in de verdunde oplossing aanwezig zijn weten wij niet, en wij zullen het waarschijnlijk niet te weten komen door de waarnemingsmethoden, die tot nu toe in de scheikunde de meest gebruikelijke zijn. Bepalingen van dichtheden, van soortelijke warmten, van brekings-indices zullen ons hierbij langs een moeielijken weg tot

(1) Scheik. verhandelingen en onderzoekingen. III^de deel, 3^de stuk.

eene uitkomst moeten geleiden, die onze kennis zeker aanzienlijk zal vermeerderen. Meer nog dan iets anders, schijnt mij de bepaling van het arbeidsaequivalent van reactiën onder verschillende omstandigheden, geschikt om hier een licht te verspreiden, dat tot nu toe volkomen ontbreekt.

Passen wij deze algemeene beschouwing toe op ons bijzonder geval, dan blijkt het, dat de scheikundige werking, wier energie wij bij benadering voorstellen door het teeken

$$Zn \mid SO_4 — Cu \mid SO_4$$

onder verschillende omstandigheden eene zeer verschillende kan zijn. Het thermisch aequivalent der reactie zal onder die verschillende omstandigheden niet hetzelfde kunnen zijn. Ik heb intusschen geene calorimetrische bepalingen kunnen vinden, die ondernomen waren met de bedoeling om de veranderlijkheid van het thermisch aequivalent der reactie na te gaan, en ook geene, waaruit zich die veranderlijkheid liet afleiden : dit veld schijnt nog volkomen onbebouwd.

Maar het arbeidsaequivalent der reactie in de formule (*a*) voorgesteld, is zeker ook bij de gewone temperatuur niet onder alle omstandigheden hetzelfde, en wijzigt zich bepaaldelijk, naarmate de verbinding van het zink met $SO_4$ in meer of min verdund zwavelzuur, of wel in zinkvitrioolopossing plaats vindt. De onderzoekingen toch van Svanberg (1) leverden het resultaat, dat eene meerdere of mindere concentratie van de oplossing van kopervitriool de electromotorische kracht van het Daniell-element niet veel verandert, maar dat de concentratiegraad van het zinkvitriool een grooteren invloed uitoefent. Wanneer hij het koper steeds in dezelfde geconcentreerde oplossing van kopervitriool plaatste, dan vond hij de volgende waarden voor de electromotorische kracht, wanneer het zink in aanraking was met de volgende vloeistoffen :

| | | |
|---|---|---|
| *a.* | Zink in tamelijk geconcentreerde oplossing van $Zn\ SO_4$ | 15.60 |
| *b.* | „ dezelfde met 1 vol. water verdund . . . . . | 15.75 |
| *c.* | „ „ vrij sterk verdund . . . . . | 15.85 |
| *d.* | „ „ zeer verdund . . . . . | 16.03 |
| *e.* | „ „ nog meer verdund . . . . . | 16.09 |
| *f.* | „ „ nog meer verdund . . . . . | 16.15 |
| | Eene herhaling van de proef *a* gaf. . . . . | 15.605 |

(1) Pogg. Ann. Bd. 73.

1. Geamalgameerd zink in gedestilleerd water, dat slechts zooveel zwavelzuur bevatte, dat de vloeistof even den stoom liet doorgaan . . . . . 16.05
2. dito met meer zwavelzuur . . . . . 16.38
3. „ met nog meer zwavelzuur . . . . . 16.50
4. „ met nog meer zwavelzuur . . . . . 16.73

Bij het gebruik van ongeamalgameerd zink in zwavelzuur was de electromotorische kracht kleiner dan bij het gebruik van sulphas zinci. Zij was echter zeer inconstant, en klom langzaam van 14.14 — 15.01, en hooger, totdat het zuur geneutraliseerd was.

Deze laatste proeven met ongeamalgameerd zink schijnen mij ten deze niets te kunnen bewijzen, daar de bedekking van het zink met waterstof de electrische werking geheel moet hebben veranderd.

Tegenover de eerste serie dezer waarnemingen van Svanberg staat de verklaring van Raoult (1), dat de kracht van een Daniell-element *zink* | *sulphas zinci* | *sulphas cupri* | *koper* niet gewijzigd wordt, hetzij men geconcentreerde oplossingen gebruikt, of wel oplossingen, die met 20 deelen water verdund zijn. Raoult zegt, dat J. Regnauld dit feit reeds vóór hem heeft vastgesteld. Ik heb bij Regnauld (2) het volgende gevonden.

Bij verandering van de concentratie der oplossing van kopervitriool verandert de electromotorische kracht. Is die van *zink* | *geconcentreerd zinkvitriool* | *geconcentreerd kopervitriool* | *koper*

175

zoo is na vermenging van de oplossing van sulphas cupri met 1 vol. water, de electromotorische kracht 175, na vermenging met 9 vol. water 174, na vermenging met 49 vol. water, 172.

Waarnemingen, omtrent den invloed, dien de meerdere of mindere concentratie van de zinkvitriooloplossing heeft bij het element van Daniell, heb ik in het geciteerde stuk van Regnauld niet gevonden. Wel vond ik echter waarnemingen omtrent het element

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd.$$

---

(1) Ann. de Chim. et de Phys. Serie IV T. 2.
(2) Ann. de Chim. et de Phys. Serie III T. 44.

| Oplossing van zinkvitriool. | Oplossing van sulph. Cadmii | E |
|---|---|---|
| verzadigd | verzadigd | 55 |
| Met 1 vol. water verdund | „ | 56 à 55 |
| „ 4 „ „ „ | „ | 55 à 54 |
| „ 9 „ „ „ | „ | 55 à 54 |
| „ 14 „ „ „ | „ | 55 |
| „ 19 „ „ „ | „ | 55 |
| „ 39 „ „ „ | „ | 55 |
| „ 99 „ „ „ | „ | 56 à 55 |

Regnauld vond nog, dat de electromotorische kracht van het Daniell-element, met zwavelzuur gevuld, 5 eenheden op de 175 grooter is, dan die van hetzelfde element met zinkvitriool, onverschillig, hoe de sterkte van het zwavelzuur was. Voor het element Zn | $HSO_4$ | $CdSO_4$ | Cd vond hij

| | | | | | E |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 vol. | $HSO_4$ | op | 4 vol | water | 59 |
| 1 „ | „ | „ | 8 „ | „ | 58 à 59 |
| 1 „ | „ | „ | 16 „ | „ | 60 à 59 |
| 1 „ | „ | „ | 200 „ | „ | 59 |

De resultaten van Svanberg wijken af van die van Regnauld en Raoult. Geen der drie physici deelt zijne waarnemingen zoo uitvoerig mede, dat men ten naaste bij in staat zou zijn de nauwkeurigheid hunner waarnemingen na te gaan. De woorden reeds door Svanberg gebruikt, om de sterkte zijner oplossingen aan te duiden, zijn daarvan een voldoend bewijs. Intusschen schijnen mij de waarnemingen van Svanberg het meeste vertrouwen te verdienen. Elk der fransche physici gebruikt eene compensatie-methode, die zij hunne eigene noemen, maar die met de Poggendorff'sche het hoofdbeginsel gemeen heeft, dat het te onderzoeken element met een of meer andere, die een stroom in tegengestelden zin doen ontstaan, in eene geleiding wordt geplaatst, en daarna op een of andere wijze de stroom in het element wordt vernietigd. De stroom zal natuurlijk nooit volkomen opgeheven worden; ik mis nu bij beiden de opgaaf, hoe sterk de stroom nog was, waarvan zij de intensiteit verwaarloosden, en vooral of deze zwakke stroom, wiens sterkte zij gelijk nul stelden, steeds in denzelfden zin gericht was als de stroom dien het te onderzoeken element op zich zelf zou geven, of niet. Bij het gebruik van deze compensatie-methode schijnt het mij onmogelijk, bij de vele

voorloopige waarnemingen die men doen moet, voor dat de stroom werkelijk zoo goed mogelijk vernietigd is, steeds het geval te voorkomen dat het te onderzoeken element gedurende eenigen tijd doorloopen wordt door een stroom, tegengesteld in richting aan den stroom dien het zelf zou geven. Is dit nu ook slechts zeer korten tijd het geval geweest, dan wordt de scheikundige werking in het element eene geheel andere dan gewoonlijk, en men kan niet meer met zekerheid aangeven welke electromotorische kracht men eigenlijk gemeten heeft.

De waarnemingen van Svanberg geschiedden volgens de methode van Wheatstone. De mededeelingen over zijne metingen zijn niet zoo uitvoerig, dat ik de grootere nauwkeurigheid zijner resultaten uit iets meer zou kunnen afleiden dan uit den regelmatigen loop zijner cijfers. In een punt stemmen al de waarnemingen van Svanberg en Regnauld overeen, dat namelijk de electromotorische kracht bij aanwending van geamalgameerd zink in verdund zwavelzuur grooter is dan bij het gebruik van zinkvitriool. Ook de grootte van het verschil stemt bij beide waarnemers eenigszins overeen.

Wij kunnen dus wel besluiten, dat de waarde $e$ en $w$ in de formulen

$$e = Zn \mid SO_4 - Cu \mid SO_4 \quad (a)$$

$$w = \beta e \quad (b)$$

grooter is, wanneer de vorming van het zinkvitriool plaats heeft in verdund zwavelzuur, dan wanneer het zink zich oplost in eene vloeistof, die reeds sulphas zinci bevat. Waarschijnlijk is het verder dat de waarde van $e$ en $w$ te grooter is, naar mate het gevormde $ZnSO_4$ zich oplost in meer verdunde oplossing van zinkvitriool.

Het is intusschen zeer wel mogelijk, dat hoewel $e$ en $w$ dus bij de gewone temperatuur door verschillende omstandigheden kleine veranderingen, van 5 à 6 pc. hoogstens, ondergaan, al de verschillende waarden van $e$ en $w$ bij temperatuursverhooging gelijkmatig veranderen. Ik wil deze onderstelling voor het oogenblik aannemen, en daarbij de gemiddelde cijfers, die Lindig uit zijne meest nauwkeurige waarnemingen afleidt, aannemen als bewezen waarheden, om op die wijze te kunnen komen tot eene berekening van de veranderingen, die de arbeidsaequivalenten van $Zn \mid SO_4$ en $Cu \mid SO_4$ in dat geval zouden ondergaan. Lindig vermeldt dat, terwijl de verwarming van de zinkzijde van het element om 80°, de electromotorische kracht met 6 pc. vermindert, de verwarming van de koperzijde tot dezelfde temperatuur, die kracht met 8 pc. vermeerdert.

Dit resultaat kan volgens de mechanische theorie der electrolyse worden uitgedrukt door de volgende formulen;

$$(Zn \mid SO_4)_t - (Cu \mid SO_4)_{t+80^0} = 1.08\, e$$
$$(Zn \mid SO_4)_{t+80^0} - (Cu \mid SO_4)_t = 0.94\, e$$
$$\text{en dus } (Zn \mid SO_4)_t - (Zu \mid SO_4)_{t+80^0} = 0.06\, e$$
$$(Cu \mid SO_4)_t - (Cu \mid SO_4)_{t+80^0} = 0.08\, e$$

De uitkomsten van Lindig's waarnemingen met de elementen

$$Cu_t \mid Cu\ SO_4 \mid Cu_{t+80^0},\ Zn_t \mid Zn\ SO_4 \mid Zu_{t+80^0}$$

kunnen worden voorgesteld door de formules

$$(Cu \mid SO_4)_t - (Cu \mid SO_4)_{t+80^0} = P$$
$$(Zn \mid SO_4)_t - (Zn \mid SO_4)_{t+80^0} = Q$$

waarin P en Q de electromotorische krachten dezer combinatiën in absolute maat voorstellen. Men ziet dat, wanneer Lindig deze electromotorische krachten in absolute maat had bepaald, de uitkomsten hadden kunnen dienen ter contrôle van de waarnemingen met het Daniell-element, wat nu niet het geval is.

De thermische aequivalenten van de afzonderlijke reactiën $Zn \mid SO_4$ en $Cu \mid SO_4$ zijn noch direct, noch indirect te bepalen. Het radicaal $SO_4$ kan toch op zich zelf niet bestaan en men kan dus vooreerst niet de warmteontwikkeling bepalen door de verbinding van Zn met $SO_4$ ontstaande, en ten tweede de ontleding der verbinding $Zn\,SO_4$ niet op zoodanige wijze doen plaats vinden, dat geene secundaire werkingen optreden. Het verschil der thermische aequivalenten kan men afleiden uit de volgende waarneming van Favre en Silbermann.

Een gram zink ontwikkelt, wanneer het zich substitueert in de aequivalente hoeveelheid eener oplossing van sulphas cupri

714 warmte-eenheden.

Noemt men dus $a$ het electrochemisch aequivalent van zink, dan is het electrothermisch aequivalent der reactie $Zn \mid SO_4 - Cu \mid SO_4$

$$w = 714 \times a$$

De waarde van $Zn \mid SO_4$ kan onder het aannemen van bepaalde onderstellingen afgeleid worden uit waarnemingen van Dulong en van Favre, waarbij de warmtehoeveelheden bepaald worden door oxydatie van zink en door oplossing van zinkoxyd in zwavelzuur ontwikkeld. Van de eerste reactie

$$Zn \mid O$$

was het aequivalent $1298 \times a$ warmte-eenheden.

Van de tweede

$$Zn \mid SO_4 + H \mid O - Zn \mid O - H \mid SO_4$$

was het aequivalent $335.54 \times a$

Dus het aequivalent van $Zn \mid SO_4 - H \mid SO_4 + H \mid O$

$$1633,54 \times a$$

Neemt men nu aan, dat bij de vorming van $H \mid SO_4$ in eene verdunde oplossing van zwavelzuur dezelfde warmte wordt ontwikkeld, als bij de vorming van $H \mid O$ in dezelfde oplossing, dan kan men dit cijfer beschouwen als het thermisch aequivalent der reactie $Zn \mid SO_4$, en zou men ook dat van $Cu \mid SO_4$ kunnen bepalen. Ik geloof echter niet, dat de onderstelling geoorloofd is.

De verandering, die het thermisch aequivalent der reactie $Zn \mid SO_4$ bij eene temperatuursverhooging van $80^0$ ondergaat, moet evenredig zijn aan de verandering van het electrodynamisch aequivalent, zij is dus

$$- 0.06 \times 714\ a.$$

Zoo is ook de verandering van het thermisch aequivalent van $Cu \mid SO_4$ voor dezelfde temperatuursverhooging

$$- 0.08 \times 714\ a.$$

De verandering, die het thermisch aequivalent der reactie $Zn \mid SO_4 - Cu \mid SO_4$ ondergaat bij dezelfde temperatuursverhooging

$$+ 0.02 \times 714\ a.$$

De juistheid van de cijfers, door deze berekening verkregen, zou alleen afhangen van de nauwkeurigheid der waarneming van Favre en der waarnemingen van Lindig, wanneer men kon aannemen, dat het arbeidsaequivalent der reactie $Zn \mid SO_4 - Cu \mid SO_4$ onder alle omstandigheden even groot was. Eene fout kleiner dan 15 pc. in het resultaat van Favre zal in geen der drie warmtehoeveelheden eene fout van 1 pc. veroorzaken. Daarentegen zal elke fout van Lindig zich met haar volle gewicht in al de waarden der electromotorische krachten, en dus ook in de thermische aequivalenten doen gevoelen. Wanneer nu de waarde van de mechanische energie der reactie, die door hare galvanische en thermische werkingen zal worden gemeten, bij de gewone temperatuur verschillen, zelfs van eenige percenten kan vertoonen, naar gelang van de omstandigheden, waaronder de reactie plaats vindt, zoo heeft dat op zich zelf niet meer invloed dan eene fout van Favre; daarentegen zal elke wijziging, die de *verandering* van de waarde

der energie bij temperatuursverhooging door andere omstandigheden dan de temperatuur ondergaat, even nadeelig werken, als eene fout van Lindig. Om duidelijker te zijn: zij $e_t$ het arbeidsaequivalent der reactie bij $t$ graden, $e_{t+80^0}$ dat bij $t + 80^0$, zoo zal de onstandvastigheid der waarde van $e_t$ geen invloed hebben, indien slechts de waarde

$$e_t - e_{t+80^0}$$

onder verschillende omstandigheden dezelfde blijft, en dus $e_{t+80^0}$ steeds op dezelfde wijze als $e_t$ verandert. Is echter $e_t - e_{t+80^0}$ ook veranderlijk, naarmate bijv. het zink in minder of meer verdund zwavelzuur, of wel in zinkvitriool of in kopervitriool wordt opgelost, zoo zal deze veranderlijkheid de waarnemingen in hooge mate onnauwkeurig kunnen doen worden, en bij de inrichting der proefnemingen voorzorgen noodzakelijk maken, die men anders zou kunnen nalaten.

Dat nu ook de verandering van het arbeidsaequivalent $e$ bij temperatuursverhooging afhangt van den aard der vloeistoffen, waarin de reactie plaats vindt, blijkt uit de waarnemingen van Lindig. De verwarming toch van het zwavelzuur had geen invloed op de electromotorische kracht der cel van Daniell; dat wil zeggen het arbeidsaequivalent der reactie $Zn \mid SO_4$ is bij verschillende temperaturen even groot, wanneer deze reactie plaats vindt in een overmaat zwavelzuur. Uit het voorgaande blijkt, dat de energie derzelfde reactie vrij sterk vermindert, wanneer zij in zinkvitriool plaats heeft. Of ook bij het gebruiken van zinkvitriool van verschillende sterkte dezelfde veranderlijkheid bestaat, is uit Lindig's waarnemingen niet af te leiden. Daar echter ook het tegendeel niet blijkt, scheen het mij geraden, om de afhankelijkheid der waarde van

$$e_t - e_{t+80^0}, \text{ en}$$
$$w_t - w_{t+80^0}$$

van de sterkte der oplossingen als eene mogelijkheid te beschouwen.

Om nu onder deze omstandigheden in staat te zijn experimenteel te geraken tot de bevestiging van de onderstelling, waarop mijn onderzoek berust, dat het electrodynamisch aequivalent en het thermisch aequivalent der reactie in de cel van Daniell door verwarming dezelfde verandering ondergaan, was het vooral noodig te zorgen, dat bij de bepaling van elk der beide aequivalenten volkomen dezelfde reactie plaats vond.

Voor de oplossing der vraag waren twee reeksen van proefnemingen noodig, de eerste calorimetrische bepalingen bevattende, de tweede metingen van electromotorische krachten. Ten einde toch zeker te zijn, dat de reactie, wier arbeidsaequivalent bij verschillende temperaturen langs deze twee wegen moest worden gevonden, ook werkelijk in beide gevallen volkomen dezelfde was, moest ik de bepalingen van Lindig herhalen met vloeistoffen, die steeds dezelfde concentratie hadden; terwijl de calorimetrische waarnemingen mij de chemische warmte moesten doen kennen, door volkomen dezelfde reactie bij verschillende temperaturen ontwikkeld.

Om aan deze voorwaarde zoo goed mogelijk te voldoen, besloot ik bij mijne calorimetrische bepalingen mij alleen bezig te houden met de chemische warmte, ontwikkeld door de oplossing van een aequivalent zink in grammen in eene oplossing van sulphas cupri, die per liter een aequivalent in grammen van dit zout bevat. Bij die reactie wordt dan natuurlijk een aequivalent koper in grammen gepraecipiteerd, en een aequivalent sulphas zinci tot een liter vloeistof opgelost. Om nu bij mijne electrodynamische bepalingen zoo veel mogelijk dezelfde reactie te doen plaats hebben, gebruikte ik als vloeistoffen in het Daniell-element oplossingen van sulphas zinci en van sulphas cupri, die per liter een aequivalent in grammen inhielden.

Voor de bepaling van de verandering der electromotorische kracht van dit element was het slechts noodig, het geheel of gedeeltelijk tot eene bepaalde temperatuur te verwarmen, de electromotorische kracht te bepalen volgens eene der bekende methoden, en die te vergelijken met de kracht, die het element bij de gewone temperatuur bezit. Ter onderzoeking van de juistheid der verkregen resultaten konden even als bij Lindig waarnemingen met de combinaties Zn | Zn $SO_4$ | Zn en Cu | Cu $SO_4$ | Cu dienen.

Het scheen mij eene onmogelijkheid, de scheikundige warmte der reactie bij hoogere temperaturen evenzeens direct te bepalen. Het heeft reeds zwarigheden genoeg in zich, om bij de meting van verbindingswarmten bij de gewone temperatuur de tallooze bronnen van fouten te vermijden. Van een eenvoudig beginsel uitgaande, kan men intusschen de verandering der chemische warmte bij hooger temperatuur bepalen, wanneer men die bij de gewone temperatuur kent.

Men vindt eene zeer heldere ontwikkeling van dit beginsel bij

Berthelot (1), aan wien ik het volgende ontleen. Vooraf echter de opmerking, dat dit beginsel sedert jaren in de physica aangenomen was, als een noodzakelijk gevolg van de mechanische theorie der warmte, en dat het bepaaldelijk reeds vroeger door Kirchhoff (2) is aangewend geworden. Alleen komt aan Berthelot de eer toe, van eene zeer duidelijke uiteenzetting te hebben gegeven van dit beginsel, dat hij op de volgende wijze formuleert:

Etant donné un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, si ce système éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. Elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

C'est ce que j'appellerai le principe de *l'équivalence calorifique des transformations chimiques*.

Als eene toepassing van dit beginsel vindt men bij Berthelot nog het volgende:

Zij $Q_T$ de warmte ontwikkeld door eene scheikundige reactie tusschen aequivalente hoeveelheden van zekere stoffen bij eene temperatuur T; zij $Q_t$ de warmte die dezelfde reactie tusschen dezelfde hoeveelheden bij eene lagere temperatuur $t$ ontwikkelt, zoo wordt gevraagd naar de betrekking tusschen $Q_T$ en $Q_t$.

Om het systeem der oorspronkelijke stoffen genomen bij de temperatuur $t$, over te voeren tot het systeem der stoffen door de scheikundige omzetting ontstaande, genomen ook bij de temperatuur $t$, kunnen wij onder anderen de volgende twee wegen inslaan.

1e. Wij kunnen de scheikundige reactie bij $t$ graden doen plaats vinden. $Q_t$ is de hoeveelheid ontwikkelde warmte, wanneer de omzettingsproducten de temperatuur van $t$ graden hebben aangenomen.

2e. Wij brengen het oorspronkelijk systeem van $t$ tot T graden, waardoor eene zekere hoeveelheid warmte U gebonden wordt; wij

(1) Ann. de Chim. et de Phys. Serie IV. T. 6.

(2) Pogg. Ann. Bd. 103. Voor zoo ver mij bekend is, vindt men het beginsel voor het eerst vermeld bij Buijs Ballot, Schets eener Physiologie van het onbewerktuigde rijk der natuur, bldz. 140.

doen de scheikundige verbinding bij T graden plaats hebben, waardoor de warmte $Q_T$ ontwikkeld wordt; eindelijk verkoelen wij de ontstaande producten van T tot $t$ graden, waardoor eene tweede hoeveelheid warmte V vrij komt. De totale warmte dus langs dezen weg ontwikkeld, is

$$-U + Q_T + V.$$

$$\text{Dus} \quad Qt = Q_T - U + V$$

$$\text{en} \quad Q_T = Qt + U - V.$$

Passen wij deze redenering toe op het bijzonder geval, dat bij mijn onderzoek voorkomt.

De scheikundige warmte, ontwikkeld bij de gewone temperatuur door de substitutie van een aequivalent zink in grammen in eene oplossing van sulphas cupri, die per liter een aequivalent van dit zout bevat, laat zich experimenteel bepalen; zij is $Qt$.

De warmte U noodig om het oorspronkelijke systeem van $t$ tot T graden te verwarmen is:

$$U = (C_{Zn} + C_{Cu\,SO_4})(T - t)$$

$C_{Zn}$ de gemiddelde spec. warmte van een aequivalent zink tusschen $t$ en T graden

$C_{Cu\,SO_4}$ de gemiddelde spec. warmte van de hoeveelheid der oplossing van sulphas cupri, die een aequivalent van dit zout bevat, tusschen $t$ en T graden.

De scheikundige warmte bij T graden ontwikkeld is de onbekende $Q_T$.

De warmte V ontwikkeld door de afkoeling der gevormde producten van T tot $t$ graden is

$$V = (C_{Cu} + C_{Zn\,SO_4})(T - t).$$

Waarin $C_{Cu}$ en $C_{Zn\,SO_4}$ eene dergelijke beteekenis hebben als $C_{Zn}$ en $C_{Cu\,SO_4}$ in de vorige formule.

Dus is

$$Q_T = Qt + (T - t)\left\{C_{Zn} + C_{Cu\,SO_4} - C_{Cu} - C_{Zn\,SO_4}\right\}$$

Om dus $Q_T$ te berekenen was het alleen noodig de soortelijke warmten van zink, van koper, en van oplossingen van sulphas cupri en sulphas zinci te kennen, die per liter vloeistof een aequivalent in grammen van deze zouten inhielden.

De onderzoekingen, vereischt ter oplossing van het door mij gestelde vraagstuk, waren dus:

I. Eene bepaling van de chemische warmte bij de gewone tem-

peratuur ontwikkeld door de substitutie van een aequivalent zink in grammen in eene oplossing van een aequivalent sulphas cupri tot een liter vloeistof.

Het was mij toch niet bekend of het cijfer dat Favre aangeeft, de chemische warmte der reactie voorstelt onder deze bepaalde omstandigheden.

II. Eene bepaling van de soortelijke warmten der oplossingen van sulphas zinci en van sulphas cupri, van de aangegeven sterkte. De soortelijke warmte van zink en koper kon ik uit de waarnemingen van Regnault overnemen; over de s. w. der oplossingen zijn mij echter geene onderzoekingen bekend geworden.

III. Eene bepaling van de verandering der electromotorische kracht, die het element van Daniell, gevuld met de bovengenoemde vloeistoffen bij temperatuursverhooging ondergaat.

Daar het bij mijne metingen te doen was om veranderingen van 3 à 4 pc. te bepalen in de grootheid die gemeten werd, zoo was een vrij groote nauwkeurigheid noodzakelijk. Alleen in de eerste bepaling zal eene tamelijk groote fout, zelfs van 5 pct. bijv., geen zeer schadelijken invloed uitoefenen, daarentegen scheen mij bij de tweede en derde bepaling eene nauwkeurigheid van minstens $^1/_{1000}$ een noodzakelijk vereischte. Bij fouten toch van slechts $^1/_{1000}$ bij deze waarnemingen zullen in de waargenomen verandering van het arbeids-aequivalent der reactie zich fouten vertoonen van $^1/_{40}$ à $^1/_{30}$ en misschien nog grooter. Toen ik mijne onderzoekingen begon, meende ik niet, dat eene nauwkeurigheid van $^1/_{1000}$ bij physische onderzoekingen iets zeldzaams was. Terwijl de astronomen ons volkomen op de hoogte brengen van alle mogelijke fouten, die hun instrument, of hunne waarnemingsmethode kan veroorzaken, vindt men bij de natuurkundigen gewoonlijk niet de minste aanwijzing daaromtrent. Onbekend met de fouten, die de physische waarnemingsmethoden kunnen geven, heb ik een onderzoek ondernomen, waarbij ik zeer verschillende experimenten met eene nauwkeurigheid van minstens $^1/_{1000}$ moest volbrengen. Van al de methoden die ik gelegenheid had nader te leeren kennen, gaven mij alle op eene na, fouten van $^1/_{100}$ en meer, wanneer zij gebruikt worden op de wijze zooals zij, dikwijls door beroemde physici, zijn aangegeven. Somwijlen hebben de ontdekkers, misschien door voorzorgen, die bij de beschrijving hunner methoden niet zijn aangegeven, hunne eigene waarnemingen

eene hooge mate van nauwkeurigheid weten te geven, die men bij hunne methode niet zou verwachten; somwijlen is dit echter niet het geval geweest. Voorbeelden van beide gevallen zal men in de volgende bladzijden vinden.

Zoo had ik bij elk nieuw onderzoek, met eene enkele uitzondering, de ervaring op te doen, dat eene nauwkeurigheid van $^1/_{1000}$ volgens de gebruikelijke methoden niet te verkrijgen was, dan bij het in acht nemen van bijzondere voorzorgen wier invloed eerst bestudeerd moest worden, en bij eene groote vermenigvuldiging der waarnemingen. Mijn onderzoek is onder deze omstandigheden van veel langer duur geworden, dan ik mij had voorgesteld. Ik was eerst voornemens de beide bepalingen op bladz. 40 onder I. en II vermeld, te doen volgens een zelfde methode, en met een enkel instrument, den calorimeter van Favre en Silbermann. De fouten die ik verkreeg, ook na geruimen tijd bezig te zijn geweest, waren veel te groot, dan dat ik er aan kon denken, de waargenomen cijfers bij mijn onderzoek te gebruiken.

Misschien liggen deze fouten alleen in de eigenaardigheden van den calorimeter, dien ik gebruikte, en die zeker vrij onvolkomen was, misschien ook aan de moeielijkheid van de manupilatie bij deze methode, die een zeer handigen experimentator onderstelt, misschien ook aan de methode zelve. Ik kan dit zonder een nader onderzoek niet beslissen. Om nu niet nog langer bij dit onvruchtbaar onderzoek te blijven, heb ik het voornemen opgegeven de bepaling I te doen, te meer, daar eene fout in deze bepaling toch geen grooten invloed heeft, en ik dus het cijfer van Favre kon overnemen.

De bepalingen onder II heb ik toen volgens eene andere methode moeten doen. Die methode bleek mij, zooals zij was aangewend tot groote fouten te leiden; het is mij echter gelukt deze fouten te elimineeren en ik kan voor de nauwkeurigheid van het resultaat tot op $^1/_{900}$ instaan.

De beschrijving van deze waarnemingen heb ik in het derde hoofdstuk vereenigd met het weinige, wat ik over Favre's calorimeter heb mede te deelen.

Aan de bepalingen der electromotorische kracht gaat vooraf eene korte beschouwing van de voor- en nadeelen, die de gebruikelijke methoden in mijn bijzonder geval aanbieden.

Daarop heb ik de beschrijving laten volgen van eenige metingen van den galvanischen geleidingsweerstand van nieuwzilverdraden, die ik wenschte te gebruiken ter bepaling van de electromotorische krachten.

Deze twee onderwerpen zijn besproken in de twee eerste paragrafen van het vierde hoofdstuk. De laatste paragraaf van dat hoofdstuk bevat bepalingen van electromotorische krachten.

Dit laatste gedeelte, dat het belangrijkste van deze dissertatie behoorde te zijn, is zeer onvolledig; de waarnemingen moesten in der haast geschieden, en veel moest achterwege blijven, wat ten volle tot het onderwerp behoorde. Wanneer men niet zijn geheele leven aan de experimenteele physica besteden kan, dan heeft men niet steeds den tijd, en nog minder steeds een geschikt locaal tot het doen van deze waarnemingen. Dit moge mijne verontschuldiging zijn, wanneer ik met te fragmentarische bepalingen optreed, en erkennen moet, dat de oplossing der gestelde quaestie ver buiten mijn bereik is gebleven.

---

# DERDE HOOFDSTUK.

## Calorimetrische bepalingen.

### § 1. *De calorimeter van Favre en Silbermann.*

Het beginsel waarop de calorimeter van Favre en Silbermann berust, schijnt bij den eersten aanblik een gelukkig gekozen middel om den nadeeligsten invloed bij calorimetrische bepalingen, de uitstraling naar de omgevende lucht, nagenoeg geheel te verwijderen. Door de te onderzoeken stoffen te midden van eene groote massa kwik te brengen, die in een thermometerbol is besloten, sluit men die stoffen onmiddellijk van de buitenlucht af, en de temperatuursverhooging van het kwik is zoo gering, dat men de uitstraling wel zal mogen verwaarloozen, wanneer de proef niet langer dan vijf minuten duurt.

Uitgaande van deze overweging, had ik deze methode gekozen tot het bepalen van de verbindingswarmten en de soortelijke warmten, die ik wenschte te leeren kennen. Ik ben niet eens tot deze bepalingen kunnen geraken, maar heb mij bij mijne waarnemingen alleen kunnen bepalen tot een onderzoek naar de mogelijke grootte der fouten, die deze methode kan opleveren. De resultaten van dat onderzoek hebben mij doen twijfelen aan de nauwkeurigheid van de cijfers van F. en S., hoewel ik moet erkennen, dat de overeenkomst van hun cijfer voor de latente warmte van waterdamp met dat van Regnault, en de gunstige uitkomsten, die Raoult (1) met hun calorimeter meent te hebben verkregen,

(1) Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. Ser. IV. 4.

mij eerder doen gelooven, dat de onvolmaaktheid van den calorimeter, dien ik gebruikte, voor het grootste aandeel tot mijne fouten bijdraagt. Daarentegen word ik in mijne eerste meening over de onnauwkeurigheid der cijfers van F. en S. bevestigd, door de ondervinding van van de Stadt (1), wiens bepalingen van de warmte, ontwikkeld door de inwerking van natrium op water en zuren, geheel andere uitkomsten gaven, dan die van Favre, en die met proefbuisjes van verschillende dikte werkende, verschillende uitkomsten verkreeg.

Niemand heeft nog de waarnemingen van Favre met hetzelfde instrument herhaald, en de grootte der fouten trachten te bepalen, die zijne waarnemingsmethode geven kan. De dissertatie van van de Stadt is het eenigste van dezen aard, wat mij onder de oogen is gekomen, want Raoult deelt niet anders mede, dan de overeenkomst zijner bepaling van de soortelijke warmte van kwik, met de bepalingen van Regnault, en gaat verder over tot onderzoekingen, die F. en S. niet hebben gedaan. Andere waarnemingen met den kwik-calorimeter heb ik niet kunnen vinden. Het is nu zeer mogelijk, dat de overeenkomst van de waarde door F. en S. voor de latente warmte van waterdamp gevonden, met het cijfer dat Regnault aangeeft, samengaat met groote fouten in de andere waargenomen grootheden. Om welke reden deze mogelijkheid ook eenige waarschijnlijkheid voor zich heeft, zal uit het volgende blijken.

Bij mijne waarnemingen ben ik begonnen met een glazen calorimeterbol met kwik te vullen. Onbekend met de andere groote fouten, die de waarnemingsmethode kan aanbieden, meende ik destijds, dat het vooral noodzakelijk was de aanwezigheid van luchtbellen tusschen het kwik en den wand van den bol te voorkomen. Bij het gebruik van een ijzeren bol kan men zich natuurlijk niet overtuigen, of aan deze voorwaarde voldaan is, en om die reden gaf ik aan een glazen de voorkeur, ofschoon een ijzeren het voordeel aanbiedt van zonder bezwaar in grooter afmeting te kunnen worden gebruikt. Het is mij, na weken bezig te zijn geweest, niet mogen gelukken, den glazen bol, die een liter inhoud had, zoodanig met

(1) V. d. Stadt. Over de warmte-ontwikkeling bij scheikundige verbindingen. 1866.

kwik te vullen, dat geene luchtbellen aan den wand bleven kleven. En toch had deze vulling plaats onder aanwending van veel meer voorzorgen, dan die F. en S. gebruikten. De volkomen gezuiverde ballon werd in een zandbad geplaatst en zooveel verwarmd als mogelijk was zonder het lak te doen smelten, waarmeê de ijzeren doppen van den moffel, de meetbuis en den dompelaar, waren bevestigd. De moffel was vast verbonden aan den ijzeren dop, die over de grootste opening van den ballon werd bevestigd; daarentegen moesten de dompelaar en de meetbuis door eene schroef in de twee andere doppen gedraaid worden. De ballon vertoonde dus twee opene buizen, de eene voor het opnemen van den dompelaar bestemd, de andere voor de meetbuis. De eene van die buizen werd nu verbonden met den cilinder van eene goede luchtpomp, die de drukking tot op 1 mm. kon verminderen. De andere droeg een omgebogen kraanbuis, die binnen in den ballon in eene fijne punt eindigde, en buiten den ballon eerst verbonden werd met een systeem van vier chloorcalciumbuizen. Tot zesmaal toe werd de lucht tot op 1 mm. uitgepompt, de kraanbuis geopend en drooge lucht ingelaten. Wanneer dan het luchtledig op nieuw gevormd was, werden de chloorcalciumbuizen verwijderd, en het eene uiteinde der kraanbuis in eene schaal met kwik gedompeld, dat even te voren was uitgekookt en daarna op eene temperatuur van 50 à 60° was gehouden. Terwijl ik nu door om de vijf minuten ongeveer een slag aan de luchtpomp te doen, de drukking op 2 à 3 mm. hield, vloeide het kwik uit de punt van de kraanbuis met een zoo fijnen straal in den ballon, dat voor de geheele vulling drie à vier uren noodig waren. Het kwik in de schaal werd voortdurend op 50 à 60 graden gehouden. Ik ben tot het gebruik van al deze voorzorgmaatregelen niet overgegaan, dan nadat mij door vele mislukte pogingen gebleken was, hoe moeielijk het is, de luchtbellen geheel verwijderd te houden. Maar zelfs bij deze wijze van vulling vertoonden zich nog altijd vrij wat luchtbellen, die wel zeer klein waren, maar toch lang niet microscopisch. Ik heb eindelijk mijne pogingen moeten staken door het ontstaan van een barst in den ballon. Voor den tweeden bol moesten nieuwe ijzeren doppen worden gegoten; het schijnt nagenoeg onmogelijk te zijn, de verschillende bollen zoo gelijk te maken, dat dezelfde doppen op meer

dan een ballon passen. Een dag na het bevestigen van deze doppen, die maanden lang op zich hadden laten wachten, vertoonde zich een barst in het glas, die ook dezen bol onbruikbaar maakte.

Om nu niet nog eens een half jaar te moeten wachten, besloot ik een kleinen ijzeren calorimeterbol te gebruiken, die alhier op het physisch cabinet der Rijks Hoogere Burgerschool te vinden is. Deze bol kon slechts 10 kilo kwik bevatten, en was dus veel kleiner dan wenschelijk is; de moffel was van gietijzer, zoo dun als dat te krijgen is, dat is dus nog altijd vrij dik. In het inwendige vertoonden zich vele overblijfselen van de gietkern, die door zeer dikwijls herhaald schudden met puntige kiezelsteentjes en potaschoplossing ten slotte in zoo ver werden verwijderd, dat zuiver kwik, in den gedroogden bol ingebracht en geschud, na het uitnemen zijne spiegelende vlakte nog even goed vertoonde. Daarna werden de dompelaar en de moffel in den bol bevestigd, zoodat hij nog slechts eene opening vertoonde, die voor de meetbuis. De bol werd nu op een ijzeren drievoet geplaatst met deze eenige opening naar boven gekeerd, en tot een temperatuur van 200 a 300° gebracht. Daarna werd kokend kwik bij kleine hoeveelheden in den bol gebracht, tot dat hij geheel was aangevuld. Ik meende, op grond van mijne vroegere ervaring te kunnen aannemen, dat deze methode de aanwezige lucht nog eer zou verdrijven, dan de vulling in het luchtledige, in aanmerking nemende de groote hardnekkigheid, waarmede het luchtlaagje bij de gewone temperatuur aan de oppervlakte van vaste lichamen schijnt te kleven.

Met het aldus gevulde instrument heb ik eenige waarnemingen gedaan, uitsluitend strekkende tot het bepalen van het aantal mm, tot welker bedrag zich de kwikkolom in de meetbuis verplaatst wanneer de vloeistof in het proefbuisje eene warmte-eenheid afstaat: de zoogenaamde eenheidsbepaling van F. en S.. De uitkomsten waren in den eersten tijd zeer uiteenloopend, zonder dat ik de oorzaak daarvan heb kunnen ontdekken; de proefbuisjes waren zeer dun van glas en bij bijna alle waarnemingen werd een zelfde aangewend. Toen ik na eenigen tijd uitkomsten verkreeg, die nog altijd 3 a 4 pc. van elkander afweken, heb ik gemeend de waarnemingen liever niet te moeten voortzetten, omdat ik wanhoopte, bij het ge-

bruik van mijn kleinen ijzeren calorimeter, en van de bolpipetten, die Favre voor het inbrengen zijner vloeistoffen gebruikt heeft, in de waarnemingen zoodanige regelmatigheid te verkrijgen, als voor mijne bepalingen noodig was. Vooral echter staakte ik mijne waarnemingen met het oog op eene berekening van de grootte der constante fout, die nog in mijne eenheidsbepalingen was overgebleven bij mijne laatste, minst slechte waarnemingen. Ik laat de beschouwing, die mij tot de berekening leidde, en de berekening zelve hieronder volgen.

Het eigenaardige van de waarnemingsmethode van F. en S. bestaat voor een deel daarin, dat men de hoeveelheid warmte niet meet, die door het kwik is opgenomen geworden, maar eenvoudig de verplaatsing der kwikkolom in de meetbuis waarneemt, en die vergelijkt met eene vroeger waargenomen verplaatsing, voortgebracht door het inbrengen in den moffel van een bepaald gewicht water dat tot de kooktemperatuur verhit is. F. en S. bepalen door deze laatste waarneming, de eenheidsbepaling, de waarde der warmte-eenheid in millimeters, d. i. de verplaatsing der kwikkolom in mm. wanneer de vloeistof in het proefbuisje eene warmte-eenheid afgeeft. Ik wenschte nu te onderzoeken, of niet misschien bij deze eenheidsbepaling eene groote constante fout voorkomt, in het midden latende, of die fout al dan niet constant in de andere waarnemingen overgaat.

Noemt men met Favre

P gewicht van het ingebrachte water

T daling der temperatuur van dit water, in graden

N verplaatsing der kwikkolom in mm. voor dit gewicht P bij de daling T

C waarde der warmte-eenheid in mm.,

zoo is:

$$PTC = N$$

$$C = \frac{N}{PT}.$$

De waarde van C werd door Favre uit 4 bepalingen opgemaakt en gevonden

| Duur der proef | P | C. |
|---|---|---|
| 4′ 0″ . . . | 9.406 gram. | 0.29776 |
| 4′ 0″ . . . | 9.401 | 0.30230 |
| 4′ 0″ . . . | 9.345 | 0.29441 |
| 2′31″ . . . | 6.230 | 0.30685 |
| | Gem. | 0.30033. |

Wij kunnen hierbij opmerken, dat de waarde van C voor de eenheid van warmte, van welker nauwkeurigheid die van alle mogelijke getallenwaarden van F. en S. afhangt, slechts gevonden wordt volgens ééne methode, en slechts uit vier waarnemingen, en dat bij deze vier waarnemingen het grootste verschil nog bedraagt 0,01244 op de 0,30033, d. i. ruim 4 pc.

Laat nu bijv. het aantal calorieën door het water in het proefbuisje afgegeven, bij de vier waarnemingen van F. en S. achtereenvolgens geweest zijn $a$, $b$, $c$, $d$ voor gewichten water $p$, $p_1$, $p_2$, $p_3$, en temperatuursveranderingen $t$, $t_1$, $t_2$, $t_3$. Wordt nu, gelijk F. en S. schijnen aan te nemen, ofschoon het niet uitdrukkelijk gezegd wordt, deze geheele hoeveelheid warmte, ten minste verreweg het grootste gedeelte, opgenomen door het kwik in den calorimeter, dan zullen natuurlijk de verplaatsingen van het kwik in de meetbuis evenredig zijn aan de getallen

$$a = pt \quad b = p_1 t_1 \quad c = p_2 t_2 \quad d = p_3 t_3.$$

Wanneer wij tevens nog voorloopig aannemen, dat de wand van den calorimeter zich volstrekt niet uitzet, dan zal ook de inhoud van de meetbuis over eene lengte = C (de calorie in mm. van F. en S.), de absolute uitzetting der kwikmassa voor eene calorie voorstellen.

Maar om voor de waarde van C door verschillende waarnemingen dezelfde grootte te vinden, is het volstrekt niet noodig, dat altijd juist de geheele hoeveelheid warmte ter uitzetting van het kwik in den calorimeter medewerkt, en dat de wand zich niet uitzet. Wanneer bijv. bij elke waarneming op eene of andere wijze juist de helft der warmte verloren gaat, niet aangewend wordt ter uitzetting der kwikmassa, dan zal het cijfer der doorloopen mm. nog altijd evenredig zijn aan het aantal der calorieën, die het water in het proefbuisje heeft afgegeven, maar de inhoud van de meetbuis over eene lengte C zal niet meer voorstellen de uitzetting van de kwikmassa voor eene calorie, maar slechts die voor eene halve. Ook de wand kan zich

uitzetten, zonder dat daardoor de evenredigheid van de in de meetbuis doorloopen ruimten met de warmtehoeveelheden door het water afgegeven, wordt gestoord. De temperatuursverhooging van den bol zal natuurlijk evenredig zijn met het aantal der opgenomen calorieën, en de uitzetting van den wand evenredig aan deze temperatuursverhooging, en het is dus zelfs waarschijnlijk dat de uitzetting van den wand de evenredigheid tusschen de hoeveelheden der afgegeven calorieën en de verplaatsing der kwikkolom niet zal verstoren.

In het algemeen, wanneer alle omstandigheden, voorecrst die, welke de opneming van de geheele hoeveelheid warmte in de kwikmassa van den calorimeter verhinderen, en ten tweede die welke aan de opgenomen hoeveelheid beletten, zich te doen bemerken door eene zoodanige verplaatsing der kwikkolom in de meetbuis, als met de absolute uitzetting van het kwik voor die opgenomen hoeveelheid overeenkomt, wanneer al deze storende invloeden hunne grootte slechts wijzigen evenredig aan de hoeveelheid warmte, door het water in den moffel afgegeven, dan vertoont zich de eenheid van F. en S. als eene constante grootheid. Daarbij is het zeer waarschijnlijk, dat al deze omstandigheden zich bij eene reeks proeven van dezelfde natuur op dezelfde wijze zullen uiten, terwijl niets ons bewijst, dat zij zich bij eene reeks proeven van een anderen aard op dezelfde wijze zullen vertoonen.

De nauwkeurigheid van Favre's bepaling van de latente warmte van waterdamp zou dan alleen het gevolg zijn van de omstandigheid, dat bij deze bepaling de storende invloeden tot hetzelfde bedrag werkten als bij zijne eenheidsbepaling. Dat echter niet bij al zijne waarnemingen de fout constant is geweest, schijnt mij reeds te blijken uit de waarde van C, die de vierde bepaling op blz. 48 vermeld opleverde, en die hooger is dan het gemiddelde van de drie eerste bepalingen, die meer onder dezelfde omstandigheden genomen zijn.

Bij eene serie waarnemingen, die zoo nauwkeurig is als ik ze heb kunnen verkrijgen, waren de uitkomsten:

| P | T | N | Duur der proef. | C |
|---|---|---|---|---|
| 5.519 | 89.8 | 331.9 | 4.5′ | 0.6695 |
| 5.913 | 89 | 338.2 | 5.5 | 0.6427 |
| 3.646 | 90.1 | 212 | 2.5 | 0.6462 |
| 4.190 | 89 | 238.8 | 2.5 | 0.6402 |
| 4.835 | 88 | 280.9 | 3.0 | 0.6601 |
| 3.992 | 88 | 226,5 | 2.5 | 0.6447 |

Het grootste verschil dezer waarnemingen is 0.0293 of bijna 4.5 pct. der geheele waarde, zoodat dus de waarde der constante uit deze waarnemingen met ongeveer dezelfde nauwkeurigheid gevonden wordt, als die van Favre. De gemiddelde waarde van C was 0.6506 mm.

Ik heb nu getracht eene voorstelling te verkrijgen van de hoeveelheid warmte, die bij mijne proeven door het kwik was opgenomen, wanneer de vloeistof in het proefbuisje eene calorie had afgegeven. Stel, dat men een massa kwik van $p$ grammen in een calorimeter heeft, wiens wanden voor uitzetting onvatbaar zijn, dan laat zich gemakkelijk berekenen hoeveel CC. zich die $p$ grammen kwik zullen uitzetten, wanneer zij de warmte-eenheid opnemen. Is toch $w = 0.033$ de soortelijke warmte van het kwik, $s = 13.596$ zijn specifiek gewicht, dan zal $\frac{1}{p\,w}$ de temperatuursverhooging van het kwik voorstellen, en wanneer nu de uitzettingscoefficient van het kwik $d = 0.00018$ is, zoo wordt de uitzetting der kwikmassa bij toevoeging van eene calorie, voorgesteld door

$$\frac{p}{s}\,\frac{d}{p\,w} = \frac{d}{s\,w}\ \text{CC.}$$

De berekening geeft 0.000401CC.

Daar de meetbuis, die ik gebruikte, nauwkeurig gecalibreerd is, en ik een der kwikdraden, die bij deze calibratie gediend hebben, heb afgewogen, kende ik het inwendig volumen der meetbuis voor een afstand van 1 mm. Een kwikdraad metende 203 mm. woog 654.5 mgr. Dus was de inhoud der buis per mm. $\frac{654.5}{203 \times 13.596}$ C. M. $= 0.000237$CC.

De waarde der calorie in mm. moest dus zijn

1.688 mm.

wanneer geene storende invloeden de opneming van de geheele hoeveelheid warmte verhinderen, en de wand zich niet uitzet.

De uitzetting van den wand laat zich gemakkelijk ten naaste bij in rekening brengen, wanneer men van de onderstelling uitgaat, dat de calorie zich gelijkmatig over de kwikmassa verspreidt, en eene gelijkmatige temperatuursverhooging van $\frac{1}{p\,w}$ voortbrengt. Berekent men de cubieke uitzetting van een volumen $\frac{p}{s}$ ijzer voor ee n temperatuursverhooging $\frac{1}{p\,w}$, dan verkrijgt men het maximum der uitzetting die de ballon kan ondergaan. Dit maximum van uitzetting bij gelijkmatige verspreiding der warmte is, wanneer $d' = 0.000035$ de cubieke uitzettingscoefficient van ijzer voorstelt,

$$\frac{d'}{s\,w} = 0.078 \text{ C. M.}$$

Deze uitzetting wordt zeker lang niet bereikt, want men staakt de waarneming, wanneer het terugloopen van het kwik in de meetbuis ten gevolge van die uitzetting, evenwicht maakt met het voortloopen ten gevolge van de opneming van warmte uit den moffel.

In de werkelijkheid zal eene volkomen regelmatige verspreiding der warmte, zoo als in de voorafgaande berekening ondersteld wordt natuurlijk niet plaats vinden, en het is juist een der nadeelen van het instrument, dat men onzeker is, of de warmte zich steeds op dezelfde wijze verspreidt, en dus ook onzeker of de uitzetting van den wand bij alle proeven denzelfden invloed heeft.

Neemt men het berekende maximum van uitzetting van den wand, dan wordt de schijnbare uitzetting van het kwik per warmte-eenheid,

$$0.401 - 0.078 = 0.323 \text{ C. Millim.}$$

Nog een storende invloed laat zich in de berekening opnemen: de hoeveelheid warmte, die opgenomen wordt door het kwik in den moffel, dat het proefbuisje omgeeft. Het zou a priori wenschelijk kunnen schijnen deze massa kwik zoo klein mogelijk te maken door een proefbuisje te nemen, dat zoo nauwkeurig mogelijk aan den moffel sluit. Eene eerste reeks van bepalingen, door mij met een dergelijk proefbuisje gedaan, gaf zeer afwijkende uitkomsten voor de waarde van

C, en het laat zich ook wel inzien, dat eene grootere hoeveelheid kwik de warmte gemakkelijker opneemt dan eene kleinere, waarvan het contact met het glas en met den moffel niet overal even innig kan zijn. Zoo bedroeg dan het gewicht van het kwik in den moffel, bij al mijne verdere waarnemingen, 120 gram. Voegen wij hier nog bij het onderste gedeelte van het buisje, voor zijne calorische werking tot kwik herleid, 30 gram, zoo zullen deze 150 gram $\frac{1}{p\,w}$ in temperatuur rijzen, en van de calorie terughouden

$$\frac{1}{p\,w} \times 150 \times w = \frac{150}{10150} = 0.015 \text{ Cal.}$$

Van elke calorie komt dus slechts 0.985 in den bol, en de uitzetting wordt

$$0.323 \times 0.985 = 0.318 \text{ C. Millim.}$$

Wanneer ik deze twee invloeden in rekening breng, dan wordt de berekende waarde der warmte-eenheid in mm. voor mijn calorimeter

$$\frac{0.318}{0.237} \text{ mm} = 1.342 \text{ mm.}$$

De directe waarneming heeft gegeven van 0.6695 mm tot 0.6402 mm, gemiddeld

0.6506 mm.

zoodat bij mijne waarnemingen ruim de helft der warmte moet zijn verloren gegaan, door andere storende invloeden.

Ik ben geneigd het groote verlies aan warmte voor een gedeelte toe te schrijven aan de verdamping van het water in het proefbuisje. Wel zal het grootste gedeelte van den waterdamp weer worden gecondenseerd tegen het bovenste gedeelte van het buisje, maar bij den schuinen stand, dien de moffel moet hebben, is het niet mogelijk ook dit gedeelte geheel door kwik te omgeven.

Of ook bij de proeven, door anderen met den kwik-calorimeter genomen een dergelijk warmteverlies is voorgekomen, kan ik niet bepalen, daar zij het inwendig volumen van hunne meetbuis niet opgeven. Het scheen mij intusschen raadzaam bij het ontdekken van eene zoo kolossale fout, die wel bij deze reeks van waarnemin-

gen vrij constant was, maar die misschien volstrekt niet dezelfde grootte zou behouden bij bepalingen van eene andere soort, mijne waarnemingen met dezen calorimeter niet voort te zetten. Ik heb daarom afgezien van het bepalen der verbindingswarmten, en voor de bepaling der soortelijke warmten, de gewone mengingsmethode gekozen.

## § 2. *Bepalingen van soortelijke warmten volgens de methode van Kopp.*

Voor eenigen tijd heeft H. Kopp (1) eene eerste reeks van waarnemingen bekend gemaakt over de specifieke warmten van vaste lichamen. Eerst geeft hij eene historische inleiding, waarin de verschillende meeningen over de wet van Dulong en Petit, en die van Neumann, in het kort worden besproken; daarop volgt de beschrijving van zijne handelwijze ter bepaling der soortelijke warmte van vaste lichamen; eindelijk de uitkomsten zijner onderzoekingen.

De toestel door Kopp gebezigd is zoo eenvoudig en gemakkelijk in de behandeling, dat de waarneming zelfs door een persoon kan geschieden, ofschoon het meer wenschelijk is, dat er twee waarnemers aanwezig zijn. Deze omstandigheid was in mijn geval van overwegend belang: wanneer men toch niet aan het hoofd staat van een groot physisch laboratorium, kan men er niet aan denken, gedurende een vrij langen tijd eene waarnemingsmethode te volgen, zooals die van Regnault, waarbij men niet des noods alleen de noodige observaties zou kunnen doen. Daarbij scheen het mij toe, dat de methode ten minste niet aan zulke onbekende en misschien onstandvastige fouten leed, als die van Favre en Silbermann in mijn geval aanbood, en kwam het mij mogelijk voor ten minste de *verhouding* der soortelijke warmten van de oplossingen van sulphas cupri en van sulphas zinci met de vereischte nauwkeurigheid te bepalen.

Kopp werkte volgens de mengingsmethode, de eenige die het geraden schijnt te volgen, na de vele onderzoekingen van Regnault.

---

(1) Ann. der Chemie und Pharmacie, 3ter Suppl. Bd. 1864 en 1865.

De toestel, waardoor de stoffen, wier soortelijke warmte zoude bepaald worden, gebracht werden op de temperatuur, die hij er aan wenschte te geven, bestond uit een koperen oliebad, waarin een glazen vat gebracht was, hetwelk kwik bevatte. De ondervinding heeft mij geleerd, dat men er in slaagt met een dergelijken toestel eene tamelijk constante temperatuur te verkrijgen, wanneer men eene kleine spiritusvlam onder het oliebad plaatst. Is dan de luchttemperatuur eene zoodanige, dat men geen kachel behoeft te stoken, dan blijft een thermometer, wiens bol in het kwikbad bevestigd wordt, eindelijk op een maximum staan, dat, naar ik meen, volkomen standvastig zou zijn, wanneer de temperatuur der omgeving niet veranderde. Dit laatste geschiedt echter altijd, en daardoor is ook de temperatuur van Kopp's olie-kwikbad niet volkomen constant. Men heeft verder ook te zorgen, dat de spiritus in de spirituslamp niet beneden een bepaald niveau zinkt, wil men niet veranderingen van meer dan een graad in den tijd van vijf minuten zien optreden. Men behoort dus, niettegenstaande de vlam klein is, dikwijls de spirituslamp aan te vullen, en een tweede gereed te houden om gedurende die aanvulling de eerste te vervangen. De bezwaren intusschen, die aan de onstandvastigheid van de temperatuur van het bad verbonden zijn, worden door het gebruik van een kwikbad grootendeels weggenomen, omdat de temperatuursverandering zich veel sneller aan de geheele massa van het vocht mededeelt dan bij andere vloeistoffen het geval is. Steeds werd bij mijne bepalingen in het kwikbad geroerd, voordat de temperatuur werd afgelezen.

Kopp geeft verder aan als een voordeel, dat het kwikbad met het luchtbad deelt, dat de ingedompelde glazen buisjes niets daaruit medenemen. Ik moet bekennen, dat het mij niet mogelijk geweest is, het kwik steeds zoo zuiver te houden, dat niet eene enkele maal een kwikbolletje met het glazen buisje werd medegevoerd; het was noodig herhaaldelijk door filtreeren het kwik te zuiveren van het stof, dat gedurende de waarnemingen er op afgezet werd. Ik kan intusschen wel verzekeren, dat deze kleine meegevoerde kwikbolletjes nooit een merkbaren invloed op de uitkomst hebben gehad; zij waren bijna onzichtbaar, en de soortelijke warmte van het kwik is bijna 30 maal kleiner dan die van de onderzochte vloeistoffen.

In dit kwikbad plaatste Kopp de vaste stoffen, wier soortelijke warmte hij wilde bepalen, ingesloten in glazen buisjes (Fig. 3), die verder werden aangevuld met eene vloeistof, die noch scheikundig, noch oplossend op de vaste stoffen inwerkte. Ik laat geheel daar of deze handelwijze te verdedigen is. Daar het mijne bedoeling niet was de soortelijke warmte van vaste stoffen te bepalen, maar wel die van oplossingen, zoo heb ik vooreerst die tusschengeplaatste vloeistof niet gebruikt en in de tweede plaats een buisje van een anderen vorm moeten aanwenden. De verdamping toch van het vocht in de buisjes, die Kopp gebruikte, is vrij sterk, wanneer zij op hooger temperatuur gebracht worden, en ik heb bij Kopp waarnemingen gevonden, waarbij de hoeveelheid van het verdampte vocht tot 3 centigram bedroeg (t. a. p. bladz. 114, noot). Ik heb daarom buisjes gebruikt met een nauwen hals (Fig. 4), die gevuld worden tot aan het begin van den hals, in het punt *a*. Om deze buisjes te vullen, werden zij, volgens de gebruikelijke methode verwarmd, en daarna met de opening gebracht in het vocht, waarmede zij gevuld moesten worden; als er dan eene zekere hoeveelheid vocht in was opgestegen, werden zij uit de vloeistof genomen, omgekeerd, en het vocht in het buisje even aan het koken gebracht; daarna weer met de opening van den hals in de vloeistof geplaatst vulde zich natuurlijk het buisje geheel. Door het buisje nu eenvoudig sterk te zwaaien, of wel door het gebruik van een pipetje met een zeer dunne buis, bracht ik de vochtkolom steeds zonder veel moeite tot aan het begin van den hals. De hals werd daarop gedroogd, voor zoo ver dit met drooge katoendraadjes te bereiken was.

Wanneer in deze buisjes water gedurende een uur op eene temperatuur van 75° werd gehouden, vertoonde zich natuurlijk in het bovenste gedeelte van den hals, bij *c* ongeveer, een aanslag van waterdruppels. Werd dit zoo goed mogelijk door middel van drooge katoendraadjes weggenomen, op volkomen dezelfde wijze als het water, dat bij de vulling den hals bevochtigde, dan bedroeg het gewichtsverlies nooit meer dan 4 mgr. op de twee gram water, die zulk een buisje ten naaste bij bevatte. Ik heb nooit meer dan vier bepalingen gedaan, zonder eerst op nieuw het vocht uit het halsje weg te nemen en op nieuw te wegen. Gedurende die vier

bepalingen werd het buisje in het geheel slechts 40 minuten op eene temperatuur van 75° gehouden. Was de vloeistof in het buisje geen water, maar eene zoutoplossing, dan werd ook na vier bepalingen de hals gedroogd, het buisje gewogen, maar dan het vocht uit het buisje gebracht, en door eene nieuwe hoeveelheid vervangen. Het verschil tusschen de eerste en de tweede weging werd, wanneer het meer dan 2 mgr. bedroeg, wat slechts eene enkele maal het geval was, over de bepalingen verdeeld.

Men kan de opmerking maken, dat bij de vulling van het buisje de sterkte der zoutoplossing gewijzigd wordt. Ik heb intusschen geene andere methode kunnen bedenken, waardoor een buisje met zoo nauwen hals zou kunnen gevuld worden. Een buisje met wijderen hals wilde ik niet aanwenden, omdat dan de verdamping een zeer aanzienlijke fout zou geven. De verandering in de sterkte der zoutoplossing bij de gewone methode ter vulling van een buisje met nauwen hals, kan zeer gering worden gemaakt, wanneer men het vocht in het buisje slechts een korten tijd laat koken. In het eerste oogenblik condenseert zich de ontstaande waterdamp tegen het bovenste gedeelte van den bol en in den hals, en zoo spoedig als de waterdamp boven uit den hals gedreven wordt, keert men het buisje om, en dompelt den hals in de vloeistof. Er gaat dus uiterst weinig water verloren, en de verandering in concentratie is zeer gering. Die verandering in concentratie moest daarenboven nog op volkomen dezelfde wijze ontstaan, bij de beide oplossingen, wier soortelijke warmten ik wenschte te vergelijken. Ik meen op deze twee gronden te mogen besluiten, dat de verandering in concentratie door de vulling veroorzaakt, geen de minste fout heeft veroorzaakt in de verhouding der waargenomen soortelijke warmten.

De beschrijving van de door mij gebruikte calorimeters kan zeer kort zijn, want ik heb volkomen dergelijke gebezigd als Kopp aanwendde; alleen waren de mijne iets grooter, en dientengevolge ook iets zwaarder. Deze calorimeters zijn cilindrische vaten van dun geelkoper, goed gepolijst, en op drie dunne, geelkoperen pootjes rustende, voorzien van een geelkoperen roerder. Deze roerder bestaat uit een verticaal staafje, waaraan twee horizontale

plaatjes bevestigd zijn op een afstand van 2 centimeter van elkander. De horizontale plaatjes zijn met ronde gaten doorboord ter plaatsing van het buisje en van den thermometer.

Het olie-kwikbad en de calorimeter met roerder werden op 15 centimeter afstand van elkander geplaatst; de laatste stond op een houten voetstuk, dat aan de zijde van het olie-kwikbad met eene glasruit was voorzien, ten einde de straling der warmte op den calorimeter te voorkomen. In het kwikbad was een thermometer geplaatst; een tweede daarboven hangende gaf de luchttemperatuur boven het bad, en leverde dus het gegeven, noodig ter verbetering van de waargenomen temperatuur voor het gedeelte van den thermometer, dat buiten het kwikbad uitstak. Het proefbuisje werd door middel van eene klem in het kwikbad bevestigd.

In den calorimeter was vooreerst de roerder aanwezig en verder een thermometerbol; op een afstand van eenige centimeters gaf een andere thermometer de temperatuur aan der omgeving.

Ik liet het proefbuisje met het vocht minstens tien minuten in het kwikbad blijven, maakte het daarna los uit de klem waarin het bevestigd was, observeerde de temperatuur van het bad en van den calorimeter, beide na voorafgaand roeren, terwijl het proefbuisje nog altijd tot boven het begin van den hals onder het kwik gedompeld was, en bracht daarna zoo snel mogelijk het buisje in den calorimeter over. De temperatuur in den calorimeter steeg dan eerst snel, daarna langzamer, bereikte in ongeveer $1^3/_4$ minuut een maximum, dat naar omstandigheden langer of korter was waar te nemen, maar dat steeds met genoegzame zekerheid kon worden afgelezen. Dan daalde de kwikkolom regelmatig; ook deze daling werd in sommige gevallen van minuut tot minuut geobserveerd.

Bij het overbrengen van het buisje uit het bad in den calorimeter gaat natuurlijk warmte verloren; de hoeveelheid van die warmte zal des te geringer zijn, naarmate het overbrengen sneller geschiedt. Ik heb er naar gestreefd, dat verlies zoo klein mogelijk te maken, en vooral het overbrengen steeds met dezelfde snelheid, en langs denzelfden weg te doen gebeuren. Dat is alles geweest, wat ik tegen deze ongelukkige bron van fouten heb kunnen doen. Zelfs bij de zoo tijdroovende en omslachtige methode van Regnault, schijnt mij

de bron van fouten door de verandering van warmtetoestand gedurende het overbrengen niet geheel weggenomen, en het is zeker uiterst moeielijk eene methode te bedenken, waarbij men de mogelijkheid van een warmteverlies wegnemende, niet tegelijkertijd aan het water in den calorimeter de gelegenheid geeft, warmte op te nemen uit andere bronnen, dan die men in rekening brengt.

Ik had eerst gemeend, op vrij eenvoudige wijze, de fout te kunnen bepalen, die voor een bepaald buisje, bij eene bepaalde temperatuur door eene bepaalde wijze van overbrengen wordt veroorzaakt. Het is mij echter gebleken, dat deze fout niet zoo groot is als die welke door het verschil van de temperaturen der omgeving en van den calorimeter, en misschien nog door andere oorzaken wordt te weeg gebracht, en ik heb mij moeten tevreden stellen, met eenigszins nauwkeurig de totale fout te bepalen, die door de verschillende storende invloeden bij de aanwending van deze methode ontstaat. Ik zal nader aangeven, op welke wijze ik getracht heb dit te doen.

De thermometers moesten eene zekere mate van nauwkeurigheid bezitten, om bruikbaar te zijn. De temperatuur van het kwikbad was bij mijne waarnemingen ongeveer 75 graden; de daling in temperatuur van het vocht in het proefbuisje 50 tot 60 graden; een thermometer in het kwikbad, die eene fout van $^1/_{20}$ graad toeliet, gaf dus in het resultaat eene fout van $^1/_{1000}$. Bij gebrek aan een in onderdeelen van graden verdeelden thermometer voor deze hoogere temperatuur, heb ik een thermometer gebruikt, die slechts in graden verdeeld was (N°. 1); de afstand van graad tot graad was echter zoo groot, dat ik tienden met volkomen zekerheid en twintigsten met groote waarschijnlijkheid kon schatten. Voor den thermometer boven het kwikbad geplaatst (N°. 2), die alleen diende ter bepaling van de grootte der correctie voor het gedeelte van den eersten thermometer, dat boven het bad uitkwam, was groote nauwkeurigheid volstrekt geen vereischte; ik heb alleen gezorgd, het reservoir van dien thermometer steeds te plaatsen op het midden van den afstand tusschen de oppervlakte van het kwik in het bad, en die van het kwik in den eersten thermometer; de correctie bedroeg 0.50, 0.55 of 0.60 graad.

De derde thermometer (N°. 3), die in den calorimeter geplaatst

was, moest zoo nauwkeurig mogelijk zijn. De stijging toch der kwikkolom daarin bedroeg 3 à 3,5 graad, en eene fout van 0,01 graad in de aflezing gaf $1/300$ fout in de uitkomst. De beste, die ik heb kunnen machtig worden, was een thermometer van Salléron, in vijfde deelen van graden verdeeld. De aflezing van dezen thermometer geschiedde met een kijker op 1,5 el afstands geplaatst, die een vergroot beeld van de schaal gaf. Door deze wijze van aflezing was de storende tegenwoordigheid van den waarnemer in de nabijheid van den calorimeter voorkomen, terwijl het beeld van de schaal zoo groot was, dat ik met volkomen zekerheid vijftigsten en met waarschijnlijkheid honderdsten van graden kon schatten. Rekent men dus als grootst mogelijke aflezingsfout 0,01 graad, en onderstelt men dat de twee aflezingen van aanvangs- en eindtemperatuur afwijken in tegengestelden zin, zoo komt men tot eene mogelijke fout van 0.02 op de 3 graden, d. i. dus van $1/150$. Gelukkig dat en deze fout en die bij de aflezing van den anderen thermometer gemaakt onder de zoodanige behooren, die zich door eene groote vermenigvuldiging der waarnemingen zeer laten verminderen.

De laatste thermometer (N°. 4), die den warmtegraad der lucht in de nabijheid van den calorimeter aangaf, was even als (N°. 3) in vijfde deelen van graden verdeeld. Beide liepen van —10 tot + 60 graden, terwijl de thermometer N°. 1 in het kwikbad van 0 tot 110 liep.

Het was natuurlijk noodig de thermometers N°. 1 en N°. 3 met een normaal-thermometer te vergelijken, ten einde niet eene constante fout in al de waarnemingen in te voeren. De thermometer N°. 4 werd met N°. 3 vergeleken tusschen 8° en 20°, en wel herhaaldelijk, en deze vergelijking was voldoende voor de waarnemingen zoo als men zal bemerken. De thermometers N°. 1 en N°. 3 daartegen werden vergeleken met een etalonthermometer met willekeurige schaal van Salléron. Bij dezen thermometer was gevoegd eene opgaaf, inhoudende, dat het nulpunt overeenstemde met 54 deelen op deze schaal, en het punt 99°.9 met 628 deelen.

Bij het bepalen van het nulpunt van dezen thermometer bleek, dat het nog steeds met 54 deelen overeenstemde. De bepaling van het kookpunt gaf mij als resultaat 632.2 deel bij een barometerstand van 775.5 overeenkomende met 100°.575; dus stemde 628 overeen met 99°.845. De bepaling van het kookpunt geeft dus een

verschil van 0,055° met die van Salléron, een zeer verklaarbare afwijking, wanneer men bedenkt, hoe moeielijk het is met zekerheid de grootte te schatten van de correctie voor het gedeelte van de thermometerbuis, dat buiten den met damp gevulden toestel uitsteekt, en dat bij de lange buis van dezen thermometer bijzonder groot was.

Volgens mijne bepaling, waarmede die van Salléron tot in de vijfde decimaal overeenstemt, was een deel der schaal van dezen thermometer 0.1739 graad.

De vergelijking van de thermometers N°. 1 en N°. 3 met dezen etalon geschiedde in een oliebad, dat door eene kleine vlam langzaam verwarmd werd. De uitkomst van deze driemaal herhaalde vergelijking was, dat de etalon bestendig lager temperaturen aangaf, dan N°. 1. De fout was + 0.30 van 60°—85° en + 0.20 van 85°—100°. De andere thermometer (N°. 3) verschilde niet merkbaar van den etalon in het gedeelte der schaal dat onderzocht werd. De vergelijking van N°. 3 en N°. 4 bij de temperatuur, die de lucht gedurende de waarnemingen zou kunnen aannemen, gaf als resultaat, dat N°. 4 standvastig 0.05° hooger aanwees dan N°. 3 (1).

Van de twee calorimeters, die ik gebruikt heb, woog de eerste (*a*) met roerder 22.04 gram; zijne geheele waterwaarde was dus 2.07 gram, wanneer men 0.094 als de soortelijke warmte van messing aanneemt. Van deze geheele waterwaarde werd $^5/_6$ in rekening gebracht, omdat de calorimeter natuurlijk nooit geheel gevuld werd, en de steel van den roerder voor een groot deel van de verwarming is uitgesloten. De calorimeter was steeds met ongeveer dezelfde hoeveelheid water gevuld. De aangenomen waterwaarde was dus

van (*a*) = 1.73.

---

(1) Na het eindigen der waarnemingen werden de thermometers No. 1 en No. 3 nog eens met den etalonthermometer vergeleken. No. 3 kwam nog steeds volkomen met den etalon overeen. Voor No. 1 bleek de fout in het gedeelte dat onderzocht werd, van 70°—80°, tusschen 0.35 en 0.40 te liggen; het verschil was als 0.3 bij al de waarnemingen in rekening gebracht. De wijziging, die door het gebruiken ontstaan was, scheen mij te klein om ze over de waarnemingen te verdeelen. De verandering, die de verhouding der waargenomen waarden van de soortelijke warmten van sulphas zinci en van sulphas cupri, daardoor zou ondergaan, ligt tusschen $^1/_{4000}$ en $^1/_{6000}$, wanneer een der verhoudingscijfers gelijk wordt genomen aan de eenheid.

Van den anderen calorimeter ($b$), was het gewicht 24.01 gram; de waterwaarde die in rekening gebracht werd

$$(b) = 1.88.$$

In deze calorimeters dompelde steeds tot dezelfde diepte de bol, en een gedeelte van de schaal van thermometer N°. 3. Bij dezen thermometer werd de waterwaarde van het gedeelte dat ondergedompeld werd, bepaald door hem in het kwikbad te verhitten en in den calorimeter te brengen. Volgens drie bepalingen bleek deze waterwaarde 0.22 gram te zijn. Dus was

Waterwaarde calorimeter ($a$) met toebehooren 1.95 gram.
Waterwaarde calorimeter ($b$) met toebehooren 2.10 „

De bepaling van deze waterwaarden is zeker niet uiterst nauwkeurig. Maar de hoeveelheid water, waarmede de calorimeter gevuld werd, was van 35 tot 38 gram, en een fout zelfs van 0.1 gram in de bepaling dezer waterwaarden, zou eene onnauwkeurigheid van $\frac{1}{380}$ in de beide waargenomen waarden te weeg brengen, die echter hunne verhouding niet het minste kan veranderen.

De waterwaarde der buisjes, waarin de vloeistoffen besloten werden, moest natuurlijk met groote nauwkeurigheid bekend zijn. Zij werden ledig gedurende 10 minuten in het verwarmde kwikbad gebracht, op de boven beschreven wijze in den calorimeter overgevoerd, en de temperatuursverandering waargenomen. Noemt men bij deze waarnemingen:

$g$ gewicht van het water in den calorimeter, vermeerderd met de waterwaarde van den calorimeter,
$t$ temperatuursverhooging in den calorimeter,
$\theta$ daling in temperatuur van het proefbuisje,
$w$ waterwaarde van het buisje.

Zoo is natuurlijk

$$w = \frac{gt}{\theta}.$$

De waarde van $t$ werd gevonden door de aanvangstemperatuur van N°. 3, van zijne eindtemperatuur af te trekken. Eene correctie voor de uitstraling was bij deze waarnemingen overbodig, daar de rijzing in temperatuur in minder dan een halve minuut was afgeloopen, en nooit meer dan 0.35° bedroeg Het water in den calorimeter had

de temperatuur der omgeving. Was het water iets kouder op het oogenblik dat het in den calorimeter gebracht werd, dan kon men het gemakkelijk de temperatuur der omgeving doen aannemen, door de hand om den calorimeter te slaan, totdat bij voortdurend roeren, de gewenschte warmtegraad bijna verkregen was.

De waarde van $\theta$ werd gevonden door de eindtemperatuur in den calorimeter af te trekken van de temperatuur van het olie-kwikbad. Deze temperatuur werd gevonden door de aanwijzing van N°. 1 te corrigeeren voor het verschil met den etalon, en voor het gedeelte der buis, dat boven het kwikbad uitkwam.

De waterwaarde van het buisje *a* bleek uit de volgende reeksen van waarnemingen

I.

| $g$ | $t$ | $\theta$ | $w$ | |
|---|---|---|---|---|
| 37.46 | 0.34 | 56.9 | 0.224 | |
| 37.40 | 0.32 | 56.8 | 0.211 | |
| 36.91 | 0.33 | 57 | 0.214 | Gem. 0.219 |
| 39.91 | 0.35 | 63.1 | 0.221 | |
| 39.91 | 0.35 | 62.4 | 0.224 | |

II.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 39.91 | 0.29 | 58.7 | 0.197 | |
| 39.91 | 0.31 | 58.6 | 0.211 | |
| 39.91 | 0.35 | 61.8 | 0.226 | Gem. 0.218 |
| 39.81 | 0.35 | 61.1 | 0.228 | |
| 39.76 | 0.34 | 60.2 | 0.225 | |

Voor de waterwaarde is 0.218 gram aangenomen.

Het buisje *b* gaf de volgende waterwaarde

I.

| $g$ | $t$ | $\theta$ | $w$ | |
|---|---|---|---|---|
| 39.85 | 0.32 | 59.9 | 0.213 | |
| 39.80 | 0.32 | 59.7 | 0.213 | |
| 39.75 | 0.34 | 59.9 | 0.226 | Gem. 0.218 |
| 39.70 | 0.32 | 59.8 | 0.213 | |
| 40.00 | 0.34 | 60.4 | 0.225 | |

II.

| $g$ | $t$ | $\theta$ | $w$ | |
|---|---|---|---|---|
| 40.00 | 0.32 | 60.35 | 0.212 | |
| 40.00 | 0.32 | 60.6 | 0.211 | |
| 40.00 | 0.33 | 60.8 | 0.217 | |
| 40.00 | 0.33 | 61.05 | 0.216 | Gem. 0.2135 |
| 40.00 | 0.34 | 61.05 | 0.223 | |
| 40.00 | 0.31 | 61.30 | 0.202 | |

Voor de waterwaarde van $\delta$ werd genomen 0.216 gram.

De groote afwijkingen, die de afzonderlijke cijfers bij deze waarnemingen vertoonen, zal men kunnen verklaren, wanneer men denkt aan den invloed, dien de aflezingsfouten van N°. 3 bij deze waarnemingen moeten uitoefenen.

Het denkbeeld lag voor de hand, de nauwkeurigheid der methode te onderzoeken, door het proefbuisje met gedestilleerd water te vullen, en de soortelijke warmte daarvan te bepalen. Bij deze bepalingen is de duur der temperatuursverhooging van den calorimeter ongeveer 1.5 minuut; er gaat dus een merkbare tijd om, voordat het vocht in het proefbuisje zijne warmte aan het water in den calorimeter heeft afgegeven, en de rijzing van de temperatuur in den calorimeter bedraagt 3 à 3.5 graad. Van daar twee nieuwe bronnen van fouten.

Vooreerst is de eindtemperatuur in het proefbuisje eene andere, dan de maximumtemperatuur van den calorimeter; ten tweede gaat er warmte door uitstraling verloren en is dus de eindtemperatuur eene lagere, dan zij behoorde te zijn. Wat nu den eersten storenden invloed aangaat; wanneer men, zoo als bij alle waarnemingen wel zal geschieden, de temperatuur van den calorimeter eenigszins laat rijzen boven de luchttemperatuur (de temperatuur der omgeving), dan zal het maximum in den calorimeter intreden op het oogenblik, dat het afgeven van warmte naar buiten in evenwicht is gekomen met het opnemen van warmte uit het proefbuisje. Het afgeven van warmte naar buiten begint natuurlijk op het oogenblik, dat de temperatuur van den calorimeter de luchttemperatuur begint te overtreffen. Op het oogenblik, dat het maximum bereikt wordt, heeft nog steeds een opnemen van warmte plaats, daar anders eene daling zou worden waar-

genomen. Het water in het proefbuisje is dus warmer dan het water in den calorimeter; de vraag is, hoeveel het verschil bedraagt.

Kopp heeft getracht deze vraag proefondervindelijk te beantwoorden. Een zijner proefbuizen (Fig. 3) werd met water gevuld, en door de kurk een thermometer gestoken; dit buisje werd verwarmd, in den calorimeter gebracht, en nu werd de maximumtemperatuur van het water in den calorimeter $t'$ met de temperatuur T' vergeleken, die het water in het proefbuisje op het oogenblik van het maximum vertoonde.

Twee reeksen van waarnemingen gaven aan Kopp

| T' | $t'$ | Verschil |
|---|---|---|
| 15,51° | 15.13° | 0.38° |
| 14.96 | 14.72 | 0.24 |
| 16.11 | 15.94 | 0.17 |
| 15.56 | 15.36 | 0.20 |
| 14.24 | 14.05 | 0.19 |
| 15.96 | 15.64 | 0.32 |
| | | |
| 15.71 | 15.50 | 0.21 |
| 15.96 | 15.65 | 0.31 |
| 15.16 | 14.91 | 0.25 |
| 14.76 | 14.47 | 0.29 |
| 14.66 | 14.33 | 0.33 |
| 15.56 | 15.24 | 0.32 |

Bij deze waarnemingen overtrof de maximumtemperatuur $t'$, de luchttemperatuur van 0.7 tot 2.6 graad, want de luchttemperatuur bedroeg van 13.2—13.5.

De grootte der correctie, het verschil tusschen $T'$ en $t'$, hangt in de eerste plaats af van het verschil tusschen de eindtemperatuur in den calorimeter en de luchttemperatuur der omgeving. Wordt dit verschil grooter, dan wordt ook de hoeveelheid uitgestraalde warmte grooter, en op het oogenblik van het maximum is dan ook de hoeveelheid opgenomen warmte aanzienlijker, het verschil $T' - t'$ van meer beteekenis. Deze opmerking wordt ook door Kopp gemaakt ter verklaring van de groote onderlinge afwijking der gevonden verschillen; daarom bevreemdt het mij eenigszins, dat hij niet beter

gezorgd heeft, dat de eindtemperatuur bij deze proeven steeds een zelfde aantal graden met de luchttemperatuur verschilde. De ondervinding heeft mij wel geleerd, dat deze voorwaarde niet zoo gemakkelijk is te vervullen, maar juist bij deze waarnemingen, door welke de grootte eener belangrijke correctie bepaald werd, ware het wenschelijk geweest zoo veel waarnemingen te doen, dat men er eene reeks kon uitkiezen, bij welke het verschil tusschen eind- en luchttemperatuur ten minste niet van 0.7 tot 2.6 graad verschilt.

In de tweede plaats hangt echter de grootte van het waargenomen verschil $T' - t'$ van het oogenblik af, waarop men de aanwezigheid van het maximum constateert; het verschil zal des te kleiner zijn, naarmate men het maximum later opteekent. Het maximum zal langer waarneembaar blijven, wanneer de eindtemperatuur de luchttemperatuur weinig overtreft, korter gezien worden wanneer de eindtemperatuur merkelijk hooger is; of het echter onmiddellijk bij zijn ontstaan of wel in het midden, of aan het einde van zijne aanwezigheid zal worden waargenomen, hangt van de persoonlijkheid des waarnemers af, en zal ook bij denzelfden waarnemer verschillen naar den toestand zijner oogen, het meerdere of mindere licht, enz. Deze laatste bron van onnauwkeurigheid maakt, dunkt mij, de poging van Kopp tot bepaling van het verschil tusschen $T'$ en $t'$ tot eene gewaagde, en zijn besluit ongerechtvaardigd, om bij elke maximumtemperatuur 0.3° te tellen tot het verkrijgen der eindtemperatuur van het vocht in het proefbuisje. Dit verschil van 0.3° zal alleen gelden voor eene eindtemperatuur, die de luchttemperatuur met ongeveer 2 graden overtreft. Kopp heeft getracht, zijne proeven steeds zoo in te richten, dat het verschil tusschen eind- en luchttemperatuur ongeveer 2 graden bedroeg. Om redenen, die straks zullen blijken, is het mij wenschelijker voorgekomen, bij mijne waarnemingen de eindtemperatuur in den calorimeter nooit meer dan 1 graad te doen rijzen boven de temperatuur der omgeving. Bij het aannemen van dezen regel, zal de maximumtemperatuur veel langer waarneembaar zijn, en zal het verschil $T'-t'$ veel geringer uitvallen. Ik heb dit verschil niet trachten te bepalen, en het niet in rekening gebracht, omdat ik meen, dat de persoonlijke fout, die men bij zijne bepaling maken kan, grooter is dan het verschil zelve, voor het geval dat de eindtemperatuur de

luchttemperatuur zoo weinig overtreft, als bij mijne waarnemingen het geval was.

Ten tweede gaat er uit den calorimeter warmte door straling verloren, en de eindtemperatuur is dus lager, dan zij behoorde te zijn. Ik heb vooreerst beproefd deze fout te corrigeeren, op de gewone wijze, door de daling in temperatuur van minuut tot minuut waar te nemen nadat het maximum is bereikt geworden. Ik geef hieronder eene van mijne waarnemingen, waarin T″ de temperatuur in den calorimeter, L de luchttemperatuur voorstelt.

| | | | |
|---|---|---|---|
| T″ = 10.54 | te 1u | 5.6 min. | L = 10.40 |
| 13.61 | | 7.1 | " |
| 13.60 | | 8 | " |
| 13.58 | | 9 | " |
| 13.47 | | 10 | " |
| 13.39 | | 11 | " |
| 13.39 | | 12 | " |
| 13.27 | | 13 | " |
| 13.20 | | 14 | " |

De daling in temperatuur is vrij onregelmatig zoo als men ziet, en dit kan gelegen zijn vooreerst aan de moeielijkheid om zeker te zijn, dat men juist op de minuut afleest; wanneer men ook al den slag van eene klok juist om de minuut verneemt, verloopt er toch een zekere tijd, voordat men waargenomen heeft, hoe hoog de thermometer staat, en deze tijd zal niet steeds even lang zijn. Maar ten andere kan de onregelmatigheid van de daling toegeschreven worden aan luchtwisseling rondom den calorimeter en aan de aanwezigheid van den persoon, die om de minuut den roerder van den calorimeter in beweging stelt. Wel kan men de straling van zijn lichaam verminderen door het aanbrengen van een scherm, zoo als dan ook bij mijne waarnemingen is geschied; maar de straling van de hand, die den roerder in beweging stelt, kan niet op dezelfde wijze worden weggenomen, en de luchtwisseling kan men ook niet verhinderen. Zeker zoude het ter voorkoming van de wisseling der lucht rondom den calorimeter wenschelijk geweest zijn, een calorimeter met dubbelen wand aan te wenden, zoo als men dien gewoonlijk vindt beschreven; daarbij zou echter het groote voordeel zijn

opgeofferd, dat men het water in den calorimeter met de hand kon brengen op de gewenschte temperatuur, terwijl ook het gewicht belangrijker zou worden, en de bepaling der waterwaarde aan belangrijker fouten onderhevig zou zijn. En gesteld eens, dat men door het gebruik van een dergelijken calorimeter de daling volkomen regelmatig kon maken, wat ik niet kan beslissen, dan blijft er nog een groot bezwaar over. Stelt men bijv. dat bij mijne waarneming, de daling volkomen regelmatig geweest ware van 1 u. 9 min. tot 14 min. en bedragen had van 13.58—13.20, zoo als zij nu onregelmatig tot dat zelfde bedrag daalde, dan zou men voor de constante A der uitstraling vinden

$$A\ (13{,}39-10.40) = 0.38$$
$$A = 0.127.$$

Nu zal men van 7.1 min. tot 9 min., den tijd van het maximum tot het beginpunt van de regelmatige daling gemakkelijk de correctie kunnen in rekening brengen, ofschoon er altijd willekeur blijft in de bepaling van het begin der regelmatige daling, die nooit op een halve minuut zeker is, wanneer men slechts om de minuut waarneemt. Maar hoe zal men toch de correctie aanbrengen gedurende de stijging? Ik lees bijv. bij Jamin:

„Pour cela, depuis le moment de l'immersion, jusqu'à celui où le maximum est dépassé, on observe le thermomètre à des intervalles très rapprochés

$$x,\ x_1,\ x_2 \ldots\ldots;$$

on trouve les températures

$$\theta,\ \theta_1,\ \theta_2 \ldots\ldots;$$

Pendant chaque intervalle $x_1-x$, $x_2-x_1$, $x_3-x_2$, ..... les températures moyennes sont

$$\frac{\theta+\theta_1}{2},\quad \frac{\theta_1+\theta_2}{2},\quad \frac{\theta_2+\theta_3}{2},\quad \ldots\ldots$$

et les variations de température, qui pendant ces temps ont été occasionnées par le rayonnement, étaient

$$A\left(\frac{\theta+\theta_1}{2}-t\right)(x_1-x),$$
$$A\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}-t\right)(x_2-x_1), \ldots\ldots$$

De som van al deze waarden zal natuurlijk de correctie voor de uitstraling moeten geven. De vraag is maar, hoe men op zeer kort op elkander volgende tijden eene nauwkeurige waarneming zal doen van den stand eener stijgende kwikkolom. Gedurende de eerste halve minuut na het inbrengen van de verwarmde stof in den calorimeter, rijst het kwik zoo snel, dat er geene mogelijkheid ter aflezing bestaat, en ook daarna gelukt die aflezing niet dan vrij onnauwkeurig. Ook onder de beste omstandigheden wordt deze correctie nooit anders dan eene vrij ruwe benadering, waarbij veel aan de willekeur van den waarnemer wordt overgelaten.

Kopp heeft deze correctie niet ingevoerd, maar zich gehouden aan het bekende middel, voor het eerst door Rumford aangegeven, om wanneer men de temperatuur in den calorimeter $n$ graden wil doen rijzen, het water vooraf tot $\frac{n}{2}$ graden onder de luchttemperatuur te doen dalen, ten einde de uitstraling in het tweede gedeelte der waarneming te doen goed maken door het opnemen van warmte in het eerste gedeelte. Kopp laat, zoo als boven reeds is vermeld, de temperatuur van den calorimeter gemiddeld twee graden stijgen boven de temperatuur der omgeving, terwijl de totale temperatuursverhooging gewoonlijk drie graden was en dus het water in den aanvang gewoonlijk een graad kouder dan de omgevende lucht. Deze handelwijze is ongetwijfeld eene afwijking van het voorschrift van Rumford, en wel eene afwijking in eene verkeerde richting. De temperatuur stijgt in de eerste periode na het inbrengen zeer snel, en bereikt daarna vrij langzaam haar maximum. Wanneer nu de temperatuur in het geheel drie graden hooger wordt, dan zullen de twee eerste graden te zamen veel spoediger doorloopen worden, dan de laatste alleen, en van daar dat men zonder nader onderzoek wel kan aannemen, dat het wenschelijk is de eindtemperatuur minder dan 1.5 graad boven de luchttemperatuur te doen rijzen. Bij de handelwijze van Kopp daarentegen moet, naar het mij toeschijnt, de gevonden soortelijke warmte te klein zijn, omdat door uitstraling meer warmte naar buiten zal verloren gaan, dan van buiten wordt opgenomen.

Ik vind deze onderstelling dan ook bevestigd door de volgende vergelijking der specifieke warmten, door Regnault en door Kopp ver-

kregen voor eenige der metalen, die het best zuiver te verkrijgen zijn, en bij welke een verschil in physischen toestand geen al te groote verandering in de soortelijke warmte te weeg brengt.

| | Regnault. | Kopp. |
|---|---|---|
| IJzer . . . . . | 0.11379 | 0.112 |
| Zink . . . . . | 0.09555 | 0.0932 |
| Koper . . . . . | 0.09515 | 0.0930 |
| Cadmium . . . . | 0.05669 | 0.0542 |
| Zilver . . . . . | 0.05701 | 0.0560 |
| Lood . . . . . | 0.0314 | 0.0315 |
| Bismuth . . . . | 0.03084 | 0.0305 |
| Antimonium . . . | 0.05077 | 0.0523 |
| Tin . . . . . | 0.05623 | 0.0548 |
| Aluminium . . . | 0.2182 | 0.202 |
| Platina . . . . | 0.03243 | 0.0325 |

Voor de volledigheid alleen is het platina hierbij gevoegd; Kopp gebruikte gesmolten, Regnault gesmeed platina, zoodat eene vergelijking der verkregen cijfers niet mogelijk is.

Alleen van het antimonium is bij Kopp de soortelijke warmte aanmerkelijk hooger, van lood ongeveer gelijk; van al de andere metalen lager en wel van 2—4 pc. De soortelijke warmte door Regnault bepaald is de gemiddelde tusschen 15 en 100 graden; die van Kopp is de gemiddelde tusschen 15 en 50 graden. De bepaling van Regnault moet daarom iets hooger uitvallen, maar het is onmogelijk dat het verschil door die oorzaak meer dan 0.5 pc. zou bedragen. Het komt mij hoogst waarschijnlijk voor, dat de oorzaak van dit verschil in de te groote afwijking van eind- en luchttemperatuur is gelegen, en dat alle waarnemingen van Kopp dientengevolge te lage uitkomsten hebben gegeven.

Ten einde de mogelijkheid eener dergelijke fout bij mijne bepalingen weg te nemen, heb ik eenige waarnemingen gedaan, ter bepaling van de soortelijke warmte van water, en daarbij het verschil tusschen de eindtemperatuur en de luchttemperatuur laten veranderen van 3° tot 0.5°, terwijl de stijging steeds 3 à 3.5 graad geweest is. Op zoodanige wijze is het mogelijk zich eene juiste voorstelling te maken van den invloed, uitgeoefend door de uitstra-

ling, en door het overbrengen van het buisje uit het kwikbad naar den calorimeter. Men verwachte geen volkomen overeenstemmende cijfers, ook wanneer de eind- en luchttemperatuur steeds een zelfde aantal graden verschillen; behalve toch de fout door het overbrengen en die door de uitstraling, die men door steeds op dezelfde wijze te experimenteeren tot constante fouten kan maken, komen nog de veranderlijke fouten door de moeielijkheid der aflezing van de thermometers in aanmerking. Deze laatste kan men intusschen door eene groote vermenigvuldiging der waarnemingen elimineeren. Ik heb deze waarnemingen van de soortelijke warmte van water in zes reeksen verdeeld; bij de eerste bedroeg de verheffing der eindtemperatuur boven de luchttemperatuur:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | van | 2.75° | tot | 3.25° | gemiddeld | 3° |
| Bij de tweede | " | 2.25 | " | 2.75 | " | 2.5 |
| " " derde | " | 1.75 | " | 2.25 | " | 2 |
| " " vierde | " | 1.25 | " | 1.75 | " | 1.5 |
| " " vijfde | " | 0.75 | " | 1.25 | " | 1 |
| " " zesde | " | 0.25 | " | 0.75 | " | 0.5 |

Het aantal bepalingen is niet even groot in elk dezer serieën. Men kan toch a priori wel met zekerheid aannemen, dat de waarden door de waarnemingen der eerste reeksen verkregen, veel te klein moeten zijn, en het zou onnoodig geweest zijn, zulks door een groot aantal proeven te bevestigen.

De temperatuur, waarop het kwikbad bij deze bepalingen was verhit, werd op omstreeks 75° gehouden. Sommige waarnemingen zijn gedaan, waarbij de maximumtemperatuur 72°, andere waarbij zij ongeveer 78° was; de luchttemperatuur veranderde in de verschillende dagen van 11° tot 19°.

Noemt men bij deze waarnemingen:

$g$ het gewicht van het water in den calorimeter, vermeerderd met de waterwaarde van den calorimeter en toebehoren;

$t$ rijzing in temperatuur van het water in den calorimeter;

$\theta$ daling der temperatuur van de vloeistof in het proefbuisje;

$c_{15}$ soortelijke warmte van water bij 15° = 1,0004;

$\gamma$ gewicht van het water in het proefbuisje, vermeerderd met de waterwaarde van het proefbuisje;

$c$ gevonden soortelijke warmte van water tusschen 15° en 75°, zoo is

$$c = \frac{g\,t\,c_{15}}{\gamma\,\theta}$$

Ten andere is $c$ nauwkeurig bekend door de onderzoekingen van Regnault (1), die de volgende formule aangeven voor de toeneming der soortelijke warmte van water bij hooger temperaturen

$$Q_t = t + 0{,}00002\ t^2 + 0{,}0000003\ t^3,$$

waarin $Q_t$ gelijk is aan het totaal warmteverlies van een gram water, dalende van $t$ tot 0 graden. Dus is

$$Q_{75} = 75.23906$$
$$Q_{15} = 15{,}00551$$

en dus de gemiddelde soortelijke warmte van water tusschen 15° en 75°

1,0039

De uitkomsten mijner waarnemingen waren

Reeks I.

De eindtemperatuur overtreft de luchttemperatuur van 2.75 tot 3.25 graden, gemiddeld 3 graden. V geeft het verschil van beide bij de afzonderlijke waarnemingen

| $g$ | $t$ | $\theta$ | $\gamma$ | V | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 39.91 | 3.16 | 59.6 | 2.208 | 3.10 | 0.9587 |
| 39.91 | 3.07 | 57.9 | 2.208 | 2.90 | 0.9588 |
| 39.91 | 2.95 | 56.1 | 2.208 | 2.75 | 0.9509 |
| | | | | Gemiddeld | 0.9561 |

Reeks II.

De eindtemperatuur overtreft de luchttemperatuur van 2.25—2.75, gemiddeld 2.5°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 39.91 | 3.02 | 56.7 | 2.203 | 2.60 | 0.9653 |
| 39.91 | 3.04 | 57.7 | 2.203 | 2.70 | 0.9549 |
| 39.91 | 3.14 | 58.6 | 2.203 | 2.50 | 0.9711 |
| 39.91 | 3.16 | 58.8 | 2.203 | 2.40 | 0.9740 |
| 39.91 | 3.19 | 59.5 | 2.203 | 2.45 | 0.9716 |
| 39.91 | 3.18 | 60.0 | 2.198 | 2.45 | 0.9627 |
| 39.91 | 3.24 | 60.4 | 2.198 | 2.35 | 0.9744 |
| | | | | Gemiddeld | 0.9677. |

(1) Memoires de l'Institut XXI.

Reeks III.

De eindtemperatuur overtreft de luchttemperatuur gemiddeld met 2°, van 1.75° tot 2.25°.

| $g$ | $t$ | $\theta$ | $\gamma$ | V | $e$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 39.91 | 3 25 | 60.1 | 2.198 | 1.90 | 0.9823 |
| 39.91 | 3.18 | 59.5 | 2.198 | 2.15 | 0.9708 |
| 39.91 | 3.25 | 61.1 | 2.188 | 2.00 | 0.9706 |
| 39.91 | 3.12 | 59.0 | 2.188 | 1.95 | 0.9650 |
| 39.91 | 2.99 | 56.7 | 2.188 | 2.00 | 0.9623 |
| 39.91 | 3.36 | 61.9 | 2.186 | 2.10 | 0.9914 |
| 39.95 | 3.01 | 55.3 | 2.211 | 2.00 | 0.9842 |
| | | | | Gemiddeld | 0.9752. |

Reeks IV.

De eindtemperatuur overtreft de luchttemperatuur gemiddeld met 1.5° van 1 25° tot 1.75°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 36.10 | 3.70 | 59.8 | 2.291 | 1.5 | 0.9754 |
| 36.10 | 3.69 | 59.7 | 2.291 | 1.5 | 0.9743 |
| 39.91 | 3.25 | 60.1 | 2.186 | 1 5 | 0.9877 |
| 39.91 | 3.48 | 64.2 | 2.186 | 1.5 | 0.9900 |
| 39.91 | 3.55 | 65.0 | 2.186 | 1.5 | 0.9933 |
| 39.91 | 3.59 | 66.2 | 2.186 | 1.4 | 0.9905 |
| 39.95 | 3.01 | 54.6 | 2.214 | 1.6 | 0.9918 |
| | | | | Gemiddeld | 0.9861. |

Reeks V.

De eindtemperatuur overtreft de luchttemperatuur gemiddeld met 1°, van 0.75° tot 1.25°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 36.30 | 3.72 | 60.3 | 2.291 | 0.80 | 0.9779 |
| 36.30 | 3.76 | 60.2 | 2.291 | 0.80 | 0.9900 |
| 39.95 | 3.15 | 57.15 | 2.211 | 1.10 | 0.9963 |
| 39.95 | 3.11 | 57.25 | 2.209 | 1.00 | 0.9827 |
| 39.95 | 3.01 | 55 25 | 2.209 | 1.10 | 0.9858 |
| 40.00 | 3.28 | 59.05 | 2.214 | 1.20 | 1.0040 |
| 40.00 | 3.33 | 60.2 | 2.213 | 0.90 | 1.0002 |
| 40.00 | 2.97 | 54.2 | 2.211 | 0.80 | 0.9923 |
| 40.00 | 3.28 | 58.75 | 2.273 | 1.15 | 0.9829 |
| 40.00 | 2.96 | 53.5 | 2.271 | 1.20 | 0.9749 |
| | | | | Gemiddeld | 0.9897. |

Reeks VI.

De eindtemperatuur overtreft de luchttemperatuur gemiddeld met 0.5°, van 0.25° tot 0.75°.

| $g$ | $t$ | $\theta$ | $\gamma$ | V | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 39.46 | 3.31 | 60.3 | 2.173 | 0.35 | 0.9972 |
| 39.71 | 3.37 | 61.7 | 2.173 | 0.30 | 0.9985 |
| 39.95 | 2.98 | 54.0 | 2.214 | 0.70 | 0.9962 |
| 39.95 | 2.99 | 54.05 | 2.214 | 0.70 | 0.9986 |
| 39.95 | 2.97 | 53.6 | 2.214 | 0.35 | 1.0002 |
| 39.95 | 2.92 | 53.4 | 2.214 | 0.65 | 0.9872 |
| 40.00 | 3.12 | 56.4 | 2.212 | 0.55 | 1.0007 |
| 40.00 | 3.68 | 65.0 | 2.275 | 0.55 | 0.9958 |
| 40.00 | 3.48 | 61.0 | 2.274 | 0.25 | 1.0039 |
| 40.00 | 3.20 | 56.2 | 2.272 | 0.30 | 1.0029 |
| | | | | Gemiddeld | 0.9983. |

Bij al deze waarnemingen is de maximumtemperatuur van den calorimeter aangenomen als de eindtemperatuur van het vocht in het proefbuisje. De correctie voor het verschil van deze twee temperaturen kon hier natuurlijk niet in rekening gebracht worden, daar deze correctie voor elke van de serieën eene andere zou moeten zijn. Bij de derde reeks van waarnemingen overtreft de eindtemperatuur van den calorimeter de luchttemperatuur met twee graden, dat is zooveel als bij de proeven van Kopp, terwijl ook de waarde van $t$, ongeveer drie graden, met de overeenkomstige grootheid bij Kopp overeenstemt. Voert men nu bij deze waarnemingen de correctie in, die door Kopp altijd in rekening is gebracht, dan wordt daardoor elke waarde van $\theta$ met 0.3° verminderd, en de waarde van $c$ eenigszins grooter In dit geval worden de waarden van $c$ in de zeven waarnemingen van die reeks

| | |
|---|---|
| | 0 9872 |
| | 0.9758 |
| | 0.9754 |
| | 0 9699 |
| | 0.9674 |
| | 0.9962 |
| | 0.9896 |
| Gemidd. | 0.9802. |

De werkelijke waarde van $c$ is 1.0039, de gevondene waarde is dus bijna 2.4 pc. kleiner dan de werkelijke.

Ofschoon nu het aantal waarnemingen in Reeks III zeker te gering is, om 2.4 pc. als constante fout te mogen vaststellen, onder de omstandigheden, waarbij de proeven van Kopp zijn genomen, zoo geloof ik, in verband met de redenering van bldz. 68 en met de vergelijkende tabel op de volgende bladzijde, te mogen besluiten, dat de resultaten van Kopp over het algemeen te laag zijn, en dat zij meer met de waarheid zullen overeenstemmen, wanneer men hunne waarden met 2.4 pc. verhoogt.

Uit de waarde van $c$ in de zes serieën blijkt, dat men des te meer tot de waarheid nadert, naar mate men de eindtemperatuur een geringer aantal graden boven de temperatuur der omgeving laat stijgen en dat zelfs bij een verschil van 0.5° tusschen beide, de soortelijke warmte nog te klein wordt bevonden. Voorzeker is dit resultaat voor een deel toe te schrijven aan het verloren gaan van eene zekere hoeveelheid warmte gedurende het overbrengen van het proefbuisje; hierdoor wordt de waargenomen waarde van $\theta$ grooter dan de werkelijke. Ten andere is de eindtemperatuur in het proefbuisje steeds iets hooger dan de maximumtemperatuur in den calorimeter, welke voor die eindtemperatuur is aangenomen; ook om deze reden is de waargenomen $\theta$ grooter dan de werkelijke. Misschien dat ook nog zelfs bij Reeks VI ten gevolge der uitstraling $t$ kleiner gevonden wordt, dan de temperatuursverhooging zijn zou, indien geene omgevende middenstof op den calorischen toestand werkte. De gemiddelde totale fout, die door deze storende invloeden wordt veroorzaakt, is volgens mijne waarnemingen, onder de omstandigheden van Reeks VI 0.55 pc., onder die van Reeks V 1.4 pc., bij de overige waarnemingen nog grooter.

Uit het voorgaande blijkt genoegzaam, dat het verkrijgen van eene groote nauwkeurigheid volgens de methode van Kopp moeielijk is, zooals hij zelf dan ook aangeeft. Voor mijne berekening was intusschen niet noodig de zeer juiste kennis van de specifieke warmten der oplossingen van sulphas cupri en van sulphas zinci, maar alleen die van het verschil dezer soortelijke warmten. De gevonden waarden moesten toch gesubstitueerd worden in de formule (bldz. 39).

$$Q_T = Q + (T - t) \left\{ C_{Zn} + C_{Cu\,SO_4} - C_{Cu} - C_{Zn\,SO_4} \right\}$$

waarin

$Q_T$ $Q_t$ warmteontwikkeling bij de temperaturen T en $t$ graden door de substitutie van een aequivalent zink in sulphas cupri onder de omstandigheden, die in het tweede hoofdstuk uitvoeriger zijn vermeld. ($t$ was bij mijne waarnemingen gemiddeld $15^0$, T = 75 graden).

$C_{Cu}$, $C_{Zn}$, de gemiddelde spec. warmten van een aequivalent zink en koper in grammen tusschen $t$ en T graden.

$C_{Cu\,SO_4}$, $C_{Zn\,SO_4}$, de gemiddelde spec. warmten van een liter der boven vermelde oplossingen van sulphas cupri en van sulphas zinci.

Alleen het *verschil* tusschen de twee laatste spec. warmten behoeft dus met nauwkeurigheid bekend te zijn.

De waarden voor $C_{Cu}$, $C_{Zn}$, zijn uit vroegere onderzoekingen nauwkeurig genoeg bekend, en volgens Regnault

$$C_{Cu} = 0.09515 \times 31.7$$
$$C_{Zn} = 0.09555 \times 32.5.$$

Deze waarden geven de soortelijke warmten tusschen $0^0$ en $100^0$ en zijn dus misschien iets te groot. Daar intusschen het verschil tusschen $C_{Cu}$ en $C_{Zn}$ uiterst klein is in vergelijking met het verschil der twee andere termen, heb ik het niet noodig geacht de soortelijke warmten van koper en zink tusschen 15 en 75 graden te bepalen, maar eenvoudig de cijfers van Regnault overgenomen. Om de soortelijke warmte der oplossingen te leeren kennen, heb ik van zuiver pas omgekristalliseerd sulphas cupri ($Cu\,SO_4 + 5HO$), $^1/_{10}$ aequivalent in grammen, 12.47 gram afgewogen en deze hoeveelheid opgelost tot 100 CC. oplossing. Evenzoo werd van sulphas zinci, dat bij eene temperatuur onder $10^0$ was omgekristalliseerd ($Zn\,SO_4 + 7HO$), $^1/_{10}$ aequivalent in grammen, 14.35 gram afgewogen, en tot 100 CC vloeistof opgelost. Een aequivalent zink in grammen, kan uit een liter van deze oplossing van sulphas cupri het koper substitueeren; een aequivalent koper in grammen wordt neergeslagen, en de vloeistof die ontstaat, is eene oplossing van sulphas zinci, die per liter een aequivalent in grammen bevat. Van deze twee oplossingen werd nu de soortelijke warmte bepaald volgens de methode

van Kopp. Ik zou niet durven beweren, dat men met deze methode ook bij inachtneming van alle voorzorgen, eene nauwkeurigheid van 0.5 pc. kan bereiken, wanneer het geldt de bepaling van de absolute waarde der specifieke warmten. Maar wanneer het slechts te doen is om de vergelijking van twee vloeistoffen, die in soortelijke warmte zeer weinig verschillen, dan kan men de omstandigheden bij de proefneming in beide gevallen volkomen gelijk maken. Doet men dan daarenboven een groot aantal waarnemingen, dan zullen de onstandvastige fouten uit het gemiddelde resultaat verdwijnen, terwijl de standvastige fout van beide resultaten volkomen gelijk is.

Het aantal mijner waarnemingen bedraagt voor beide oplossingen twintig. De hoeveelheid der vloeistof in het proefbuisje was bij alle waarnemingen tot op 4 pc. na even groot (1), hetgeen van zelf noodzakelijk was, omdat het proefbuisje steeds tot aan den hals gevuld moest zijn; de temperatuur van het bad was 70 tot 80 graden en die van de lucht 10 tot 19 graden; de daling in temperatuur van de vloeistof in het buisje van 63 tot 51 graden, de temperatuursverhooging in den calorimeter van 3.57 tot 2.75 graden. De hoeveelheid water in den calorimeter was bij bijna alle waarnemingen tot op eenige cgrm. na dezelfde. De eindtemperatuur in den calorimeter overtrof de luchttemperatuur met 0.15° tot 1.00°. Eene nog grootere overeenstemming van de omstandigheden bij de verschillende proeven is zeker wenschelijk, maar hoogst moeielijk te verkrijgen. De hoeveelheid vloeistof in het buisje laat zich niet zonder veel oponthoud op $^1/_{100}$ regelen; eene luchttemperatuur in een vertrek, die gedurende weken constant is, behoort tot de onbereikbare zaken, wanneer men over geen diepen kelder beschikken kan, de grootte der spiritusvlam onder het olie-kwikbad en de temperatuur der omgevende lucht maken de constante temperatuur van het kwikbad op den eenen dag iets hooger, dan op den anderen. Om eindelijk de eindtemperatuur altijd slechts weinig boven de luchttemperatuur te doen stijgen, moest de aanvankelijke temperatuur in den calorimeter een paar graden lager zijn, dan de luchttemperatuur, somtijds twee, somtijds drie graden, al naarmate de stijging,

---

(1) Dit verschil zou veel kleiner geweest zijn, wanneer ik al mijne waarnemingen met een enkel proefbuisje had kunnen volbrengen.

die ik kon verwachten. Het water, waarmede de calorimeter zou gevuld worden, werd dus afgekoeld, in den calorimeter gebracht, en daarna tot de gewenschte temperatuur verwarmd, door de hand om den calorimeter te slaan De hoeveelheid water, 38 gram ongeveer, rijst vrij spoedig in temperatuur onder den invloed van de warmte der hand, en men kan de aanvangstemperatuur wel tot op 0.2° willekeurig kiezen. De schatting van de waarschijnlijke temperatuursverhooging kan zeker even nauwkeurig zijn, maar beide oorzaken te zamen geven dus reeds eene speling van 0 4 graad voor het verschil tusschen eind- en luchttemperatuur. Eindelijk verandert de luchttemperatuur dikwijls merkbaar gedurende de proefneming, die een kwartier duurt. Om al deze redenen heb ik geene engere grenzen kunnen stellen, en alleen die waarnemingen verworpen, waarbij het verschil tusschen eind- en luchttemperatuur meer dan 1 graad bedroeg; die, waarbij het minder bedroeg, heb ik behouden; zoo als men hieronder zien zal komen voor beide oplossingen nagenoeg dezelfde verschillen voor. Het zou niet wenschelijk geweest zijn, dit verschil bij alle waarnemingen volkomen even groot te nemen, omdat ook de totale temperatuursverhooging in den calorimeter niet bij alle waarnemingen dezelfde was.

De bepalingen geschiedden op volkomen dezelfde wijze, als boven voor gedestilleerd water uitvoerig is beschreven. Noemt men

$g$ gewicht van het water in den calorimeter vermeerderd met de waterwaarde van den calorimeter;

$t$ temperatuursverhooging van het vocht in den calorimeter;

$w$ waterwaarde van het proefbuisje;

$\theta$ daling der temperatuur van de vloeistof in het proefbuisje;

$\gamma$ gewicht van de vloeistof in het proefbuisje;

$c_{15}$ soortelijke warmte van water bij $15^0 = 1.0004$;

$c$ soortelijke warmte der vloeistof.

zoo is

$$c = \frac{gtc_{15} - w\theta}{\gamma\theta} \quad (1).$$

(1) De waterwaarde $w$ was tusschen dezelfde temperaturen bepaald, en bij deze bepaling de s. w. van water als de eenheid aangenomen; van daar dat $w\theta$ niet met een factor voorkomt, voorstellende de soortelijke warmte van water tusschen 15 en 75 graden.

Voor de soortelijke warmte der oplossing van sulphas cupri werd gevonden:

| $g$ | $t$ | $\gamma$ | $\theta$ | $w$ | V (1) | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 39.91 | 3.49 | 2.175 | 62.4 | 0.218 | 0.6 | 0.9264 |
| 39.91 | 3.57 | 2.175 | 63.9 | 0.218 | 0.7 | 0.9251 |
| 39.91 | 3.45 | 2.175 | 62.2 | 0.218 | 0.3 | 0.9307 |
| 39.92 | 3.04 | 2.191 | 54.35 | 0.218 | 0.65 | 0.9198 |
| 39.92 | 3.01 | 2.191 | 53.4 | 0.218 | 0.4 | 0.9276 |
| 39.92 | 2.99 | 2.191 | 53.65 | 0.218 | 0.5 | 0.9161 |
| 39.92 | 3.03 | 2.191 | 54.15 | 0.218 | 0.9 | 0.9211 |
| 39.92 | 3.24 | 2.204 | 57.85 | 0.218 | 0.5 | 0.9159 |
| 39.92 | 3.17 | 2.203 | 56.6 | 0.218 | 0.5 | 0.9164 |
| 39.92 | 3.15 | 2.203 | 56.15 | 0.218 | 0.4 | 0.9180 |
| 39.91 | 2.97 | 2.150 | 54.3 | 0.218 | 0.75 | 0.9143 |
| 39.91 | 3.06 | 2.150 | 55.25 | 0.218 | 0.35 | 0.9272 |
| 39.91 | 3.07 | 2.150 | 55.85 | 0.218 | 0.65 | 0.9195 |
| 40.00 | 3.07 | 2.148 | 56.05 | 0.218 | 0.25 | 0.9189 |
| 40.00 | 3.05 | 2.147 | 55.8 | 0.218 | 1.00 | 0.9171 |
| 40.00 | 3.04 | 2.146 | 55.45 | 0.218 | 0.9 | 0.9207 |
| 40.00 | 3.00 | 2.144 | 55.1 | 0.218 | 0.9 | 0.9145 |
| 40.00 | 2.90 | 2.124 | 53.4 | 0.216 | 0.15 | 0.9272 |
| 40.00 | 2.97 | 2.123 | 54.9 | 0.216 | 0.20 | 0.9239 |
| 40.00 | 2.89 | 2.123 | 53.9 | 0.216 | 0.35 | 0.9153 |

Gemiddeld $c = 0.9208$.

De waarschijnlijke fout der eindbepaling van deze waarnemingen,

$$e = 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma \triangle^2}{n(n-1)}}$$

$$= 0.000767.$$

Het gemiddeld verschil van eind- en luchttemperatuur was

$$V = 0.55.$$

(1) V beteekent ook hier het verschil tusschen eind- en luchttemperatuur.

Voor de soortelijke warmte der oplossing van sulphas zinci werd gevonden

| $g$ | $t$ | $\gamma$ | $\theta$ | $w$ | V | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 38.96 | 3.32 | 2.149 | 59.6 | 0.218 | 0.6 | 0.9088 |
| 39.94 | 3.30 | 2.149 | 60.3 | 0.218 | 0.5 | 0.9161 |
| 39.31 | 3.35 | 2.149 | 61.0 | 0.218 | 0.65 | 0.9035 |
| 40.72 | 3.31 | 2.194 | 60.4 | 0.218 | 1.00 | 0.9168 |
| 39.92 | 3.30 | 2.194 | 59.85 | 0.218 | 0.65 | 0.9051 |
| 39.92 | 3.31 | 2.194 | 59.45 | 0.218 | 0.35 | 0.9158 |
| 39.92 | 3.29 | 2.194 | 58.85 | 0.218 | 0.15 | 0.9181 |
| 39.92 | 3.39 | 2.189 | 60.95 | 0.218 | 1.00 | 0.9153 |
| 39.92 | 3.54 | 2.189 | 64.0 | 0.218 | 0.9 | 0.9097 |
| 39.92 | 3.15 | 2.187 | 56.8 | 0.218 | 0.35 | 0.9064 |
| 39.92 | 3.35 | 2.187 | 60.5 | 0.218 | 0.45 | 0.9114 |
| 39.91 | 3.23 | 2.190 | 59.05 | 0.218 | 0.35 | 0.8983 |
| 39.91 | 3.29 | 2.190 | 58.9 | 0.218 | 0.35 | 0.9187 |
| 39.91 | 3.26 | 2.190 | 58.8 | 0.218 | 0.40 | 0.9111 |
| 40.00 | 2.97 | 2.159 | 54.6 | 0.218 | 0.30 | 0.9069 |
| 40.00 | 2.84 | 2.158 | 52.05 | 0.218 | 0.30 | 0.9107 |
| 40.00 | 2.75 | 2.157 | 51.45 | 0.218 | 0.75 | 0.8904 |
| 40.00 | 2.88 | 2.156 | 52.25 | 0.218 | 0.60 | 0.9160 |
| 40.00 | 3.13 | 2.138 | 58.35 | 0.216 | 0.40 | 0.9030 |
| 40.00 | 3.29 | 2.137 | 61.3 | 0.216 | 0.40 | 0.9039 |

Gemiddeld $c = 0.9093$.

De waarschijnlijke fout der eindbepaling was voor deze waarnemingen

0.001102

Het gemiddeld verschil van eind- en luchttemperatuur was

$$V = 0.57$$

In verband met de vroeger opgegeven uitkomsten van de bepalingen der soortelijke warmte van gedestilleerd water, geloof ik dat men de waarde van de soortelijke warmte voor beide oplossingen zoo nabij mogelijk zal komen, wanneer men de eindinitkomst van beide met 0.6 pc. vermeerdert, waardoor hun verschil al zeer weinig wordt veranderd. Dan wordt

de soortelijke warmte van de oplossing van $Cu\ SO_4$ 0.9263
" " " " " " $Zn\ SO_4$ 0.9148

en de *verhouding* van beide waarden is volgens de berekening der waarschijnlijke fout tot op $^1/_{900}$ na nauwkenrig bepaald.

Het soortelijk gewicht der gebruikte oplossingen was:

sulphas cupri 1.0802
sulphas zinci 1.0815.

Dus was:

$$C_{Cu\ SO_4} = 1000 \times 1{,}0802 \times 0.9263 = 1000.59 \text{ cal. (a)}$$
$$C_{Zn\ SO_4} = 1000 \times 1.0815 \times 0{,}9148 = 989.56 \text{ " (b).}$$

Verder is naar Regnault:

$$C_{Zn} = 32.5 \times 0.09555 = 3.10 \text{ cal. (c)}$$
$$C_{Cu} = 31.7 \times 0.09515 = 3.02 \text{ " (d).}$$

De twee cijfers (a) en (b) geven nu de gemiddelde warmte, noodig om een liter der gebruikte vloeistoffen een graad in temperatuur te verhoogen tusschen 15° en 75°. De twee cijfers (c) en (d) stellen de gemiddelde hoeveelheid warmte voor, noodig om aequivalenten zink en koper in grammen tusschen 0° en 100°, een graad in temperatuur te verhoogen. Men ziet dat de twee cijfers (c) en (d) zeer klein zijn in vergelijking van (a) en (b) en dat men de kleine correctie gerust kan verwaarloozen, die zou moeten worden aangebracht, omdat Regnault de gemiddelde soortelijke warmte tusschen 0° en 100° gemeten heeft, en hier die tusschen 15° en 75° gebruikt wordt.

Wanneer men nu in de formule

$$Q_T = Q_t + (T - t) \left\{ C_{Zn} + C_{Cu\ SO_4} - C_{Cu} - C_{Zn\ SO_4} \right\}$$

de waarden stelt, die boven zijn aangegeven, zoo is

$$Q_{75} = Q_{15} + 60 \times 11{,}11$$
$$Q_{75} - Q_{15} = 666{,}6 \text{ Calorieën.}$$

Volgens de vroeger geciteerde cijfers van Favre is nu

$$Q_{15} = 23205 \text{ Calorieën.}$$

De scheikundige warmte, ontwikkeld door de substitutie van een aequivalent zink in eene oplossing van sulphas cupri van de door mij gebruikte sterkte, stijgt dus volgens deze waarnemingen, met

2.87 pc.

wanneer de temperatuur van 15° tot 75° rijst. De waarschijnlijke

fout van dit resultaat is ongeveer $^1/_{11}$ van de geheele waarde, zooals uit het bovenstaande gemakkelijk is te berekenen.

Natuurlijk kan uit deze proeven niet worden opgemaakt, of de vermeerdering der scheikundige warmte, opgewekt door de substitutie van zink in eene oplossing van sulphas cupri, gelijkmatig met de temperatuur toeneemt. Evenmin kan men daaruit afleiden, welken invloed de temperatuur heeft op de scheikundige warmte, ontwikkeld door de substitutie van zink in oplossingen van sulphas cupri van eene andere sterkte, dan die, welke ik gebruikt heb. Ik heb de verandering van het thermisch aequivalent der reactie

$$Zn \mid SO_4 — Cu \mid SO_4$$

alleen onderzocht voor eene oplossing van een bepaalde sterkte en tusschen slechts twee temperaturen, 15° en 75°. De menigvuldige voorloopige waarnemingen, die vereischt worden, om aan de methode van Kopp de gewenschte nauwkeurigheid te geven, en die ik in haar geheel zou hebben moeten herhalen, wanneer ik aan het kwikbad eene andere constante temperatuur had doen aannemen, hebben mij tot deze beperking genoodzaakt, die oorspronkelijk niet in mijne bedoeling had gelegen. Dat de specifieke warmte der oplossingen tusschen 15° en 75° geene verandering zou ondergaan, schijnt mij voorai voor sulphas zinci a priori onwaarschijnlijk, met het oog op de zonderlinge verhouding van de verzadigde oplossing van dit zout bij temperaturen boven de 39° (1). Een vrij onaanzienlijk verschil der gemiddelde soortelijke warmte van de oplossing van dit zout boven en beneden deze temperatuur, kan eene groote wijziging brengen in de verandering van het thermische aequivalent der substitutie van zink in sulphas cupri, zoo als uit de bovenstaande berekening gemakkelijk is af te leiden.

1) Mulder (t. a. p.)

# VIERDE HOOFDSTUK.

## Electrodynamische bepalingen.

---

§ 1. *Over de methoden ter bepaling van electromotorische krachten.*

Reeds in een vroeger hoofdstuk, waarin ik een kort overzicht heb gegeven van de proeven door Lindig genomen, heb ik eenige bezwaren aangevoerd tegen de methode van Fechner, die door hem bij zijne meeste waarnemingen ter bepaling der electromotorische krachten is aangewend. Het is noodig, hier nog nader die methode te bespreken, en de bronnen van fouten nauwkeurig aan te geven, die zij in het bepaalde geval kan opleveren, dat bij de proeven van Lindig en van mij voorkomt.

Wanneer men den uitwendigen weerstand zoo groot maakt, dat de verandering in inwendigen weerstand, bij aanwending van verschillende elementen, verdwijnt in vergelijking met den uitwendigen, dan kan men aannemen, dat in de formule van Ohm

$$i = \frac{e}{R + r} \qquad (1)$$

de noemer eene constante blijft bij het onderzoek van die verschillende elementen, en dat dus de electromotorische kracht evenredig is met de stroomsterkte. Eenvoudiger methode ter bepaling van de electromotorische krachten laat zich zeker niet bedenken.

Het is gemakkelijk aan te toonen, dat in ons geval de eenvoudigheid der methode niet licht met groote nauwkeurigheid kan gepaard gaan. De fouten, die men kan maken, laten zich tot twee rubrieken herleiden; ten eerste, fouten ten gevolge van den invloed

dien de inwendige weerstand uitoefent; ten tweede, fouten ten gevolge van den aard van het meetinstrument, dat men in dit bepaalde geval genoodzaakt is te gebruiken.

De elementen, wier electromotorische kracht Lindig volgens de methode van Fechner bepaalde, waren samengesteld uit twee vaten, die door eene hevelbuis waren verbonden. De aanwezigheid van de kolom vloeistof in deze hevelbuis maakt den inwendigen weerstand zeer aanzienlijk, veel grooter dan die van een gewone cel van Daniell. Bij de waarnemingen worden nu deze elementen of aan slechts eene der zijden, of aan beide zijden te gelijk verwarmd; in beide gevallen zal de verandering van den inwendigen weerstand zeer groot zijn, aangezien eene temperatuursverhooging van $50^0$, den weerstand van de meeste oplossingen die men onderzocht heeft, reeds tot op de helft vermindert. Om de methode van Fechner in dit geval toepasselijk te doen blijven, moet de uitwendige weerstand buitengewoon groot zijn, of wel men moet elementen kiezen, die aan elke der polen afzonderlijk kunnen verwarmd worden, en die toch geen grooten inwendigen weerstand bezitten. Dergelijke elementen zal men niet gemakkelijk kunnen construeeren; men behoort dus den uitwendigen weerstand zeer groot te maken, en wel, naar mij gebleken is, zoo groot, dat het aan weinigen gegeven is, over zoo vele duizende ellen dun metaaldraad te beschikken, als tot het inbrengen van dien weerstand vereischt wordt. Heeft men den uitwendigen weerstand niet zeer groot genomen, dan zal de verandering van den inwendigen weerstand zeer merkbare fouten kunnen veroorzaken.

Door het inbrengen van een zoo grooten uitwendigen weerstand, ontstaat nu het tweede bezwaar, dat de methode in ons geval aanbiedt, en waarop ik reeds vroeger heb opmerkzaam gemaakt. De stroomsterkte wordt natuurlijk des te kleiner, naarmate men den uitwendigen weerstand vergroot, en hoe beter men dus de eerste bron van fouten heeft geelimineerd, des te zwakker zal de intensiteit worden. Wanneer men deze intensiteit meet door middel van eene gewone tangenten-boussole, dan zal hare grootte gegeven worden door de formule

$$i = c \operatorname{tg} v. \qquad (2),$$

waarin $c$ de reductiefactor der boussole, $v$ de hoek van uitslag is.

Om de zwakke stroomen te meten, die ten gevolge van den aard der methode van Fechner alleen kunnen worden aangewend, kan men geen gewone tangenten-boussole gebruiken, maar moet men een galvanometer aanwenden met vele dunne windingen, die dicht bij de naald gelegen zijn, bijv. een spiegelgalvanometer van Wiedemann, zoo als Lindig gebruikte. Ik heb in het eerste hoofdstuk uitvoerig aangetoond, dat men geen recht heeft de formule (2) op een dergelijken galvanometer toe te passen. Verder herinner ik uit dit vroegere hoofdstuk, dat men de fouten, voortvloeiende uit de toepassing van de formule (2) op den galvanometer van Wiedemann, zal kunnen vermijden, door slechts zeer kleine uitslagen waar te nemen, of wel uitslagen, die bij meerdere grootte, zeer weinig van elkander verschillen.

Er is echter nog eene andere reden, waarom de spiegelgalvanometer niet als een nauwkeurig meetinstrument kan gelden, ten minste niet bij eene reeks van proeven, die langer dan eenige uren duurt, en die zich bijna even goed bij kleine als bij groote uitslagen moet doen gevoelen. Bij den spiegelgalvanometer van Wiedemann zijn de klossen, waarover de windingen loopen, niet steeds op dezelfde plaats bevestigd, maar zij kunnen verplaatst worden, en het is dikwijls noodig, de klossen van het instrument te verwijderen, om kort genoeg bij den spiegel te kunnen komen. Het is zeker noodig bij het begin van elken dag ten minste, zich te overtuigen dat de spiegel nog volkomen vrij hangt, omdat verscheidene oorzaken, in de eerste plaats het werken van het hout van den galvanometer en van de tafel, waarop hij geplaatst is; in de tweede plaats het rekken van den cocondraad, waaraan de spiegel hangt, oorzaak kunnen zijn, dat de vrije beweging van den spiegel belemmerd wordt. Nu meene men niet, dat het mogelijk zou zijn, de klossen steeds volkomen op dezelfde plaats te bevestigen, hoe volkomen ook in den regel de sleuf bewerkt is, waarin de klossen worden verschoven. Het is mij menigmaal voorgekomen, dat ik door middel van den spiegelgalvanometer den uitslag waarnemende van een Daniell-element, dat nagenoeg constant geworden was, om een of andere reden in de noodzakelijkheid kwam, de klossen voor eenige oogenblikken te verwijderen. Wanneer ik ze dan weer zoo veel mogelijk in dezelfde stelling terugbracht, gebeurde het zelden, dat de uitslag van de naald zoo

weinig van den vorigen afweek, dat het verschil aan veranderingen in het element kon worden toegeschreven. Slechts dan, wanneer de klossen geheel tegen den demper werden aangedrukt, wat slechts bij het meten van zeer zwakke intensiteiten kon geschieden, bleek hun stand voor en na het verstellen, nagenoeg dezelfde te zijn. In het algemeen is dus de $c$ van de formule (2) geene constante grootheid bij de metingen, op verschillende dagen volbracht, en de resultaten dezer metingen zijn slechts bij benadering vergelijkbaar.

Om deze redenen kwam het mij beter voor, ter vergelijking van de door Lindig ontdekte electromotorische krachten eene andere methode te kiezen, dan die van Fechner. De keuze onder de andere methoden was vrij beperkt, want het bleek mij al zeer spoedig, dat de inwendige weerstand van elementen, die aan elke der polen afzonderlijk verwarmd kunnen worden, zoo groot is, dat de uitslag, dien zij aan de naald van eene gewone tangenten-boussole mededeelen te klein is, om op eene groote nauwkeurigheid in de aflezing te doen hopen, ook zelfs dan wanneer aan de naald een spiegel verbonden wordt, die het beeld terugkaatst van eene schaal, die op drie meter afstand geplaatst is. Een element van Daniell, samengesteld volgens het voorschrift van Lindig, gaf mij met een later te beschrijven tangenten-boussole, waarbij de verhouding van de magnetische lengte van de naald tot de middellijn der windingen was als 1 : 28, een uitslag van slechts 50 mm., dat is een uitslagshoek, waarvan bg. tang $= \frac{25}{3000}$, dus van $0^{\circ}27'$.

Om een grooteren uitslag te verkrijgen, zou men eene boussole moeten nemen, bij welke de afstand van de naald tot de windingen veel geringer is, en het aantal windingen veel grooter, die dus volgens het beginsel van den spiegelgalvanometer van Wiedemann is samengesteld. Men kan dus om de onvolkomenheid van dezen galvanometer als meetinstrument geene methode gebruiken, waarbij grootere uitslagen moeten worden afgelezen. Daarom kan noch de methode van Ohm, noch die van Wheatstone in dit geval van toepassing zijn, en wordt men genoodzaakt, zich tot eene der compensatie-methoden te wenden. Ik had te kiezen tusschen de twee, die het meest gebruikelijk zijn, die van Poggendorff en van Bosscha.

Bij de compensatie-methode van Poggendorff plaatst men het te onderzoeken element met een constant normaal-element in tegengestelden zin in eene zelfde draadgeleiding, waarin verder een galvanometer geplaatst is en eene inrichting, waardoor men den stroom kan verbreken. Twee punten van de geleiding worden verbonden door middel van eene brug, waarin een instrument geplaatst wordt, geschikt om een bepaalden weerstand in de brug te brengen. Is nu (Fig 5)

$\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$ electromotorische krachten van de elementen $E_1$ en $E_2$

$w_1$, $w_2$, $w$ weerstanden van de sluitingsdraden CGZ'K'B,

CZ''K''B, BRhC

$i_1$, $i_2$, $i$ stroomsterkten in deze draadgeleidingen

zoo is

$$i_1 + i_2 = i \qquad \varepsilon_1 = i_1 w_1 + iw \qquad \varepsilon_2 = i_2 w_2 + iw$$

Wanneer nu de weerstand in de geleiding BRhC zoodanig wordt gekozen, dat $i_2 = 0$ wordt, is

$$\varepsilon_1 = i(w + w_1) \qquad \varepsilon_2 = iw$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \frac{w + w_1}{w}$$

De weerstanden $w$ en $w_1$ moeten dus nauwkeurig bekend zijn. Aan deze voorwaarde is niet gemakkelijk te voldoen, maar door verschillende wijzigingen is de methode van Poggendorff, met behoud van het beginsel, zoodanig veranderd, dat men de kennis van die weerstanden niet noodig heeft. Intusschen blijft haar met die wijzigingen steeds een zelfde bezwaar aankleven, dat haar voor mijn doel ongeschikt maakt. Men kan toch volgens Poggendorff's methode alleen zulke electromotorische krachten vergelijken, die vrij veel van elkander verschillen. Is $\varepsilon_1$ slechts weinig grooter dan $\varepsilon_2$, bijv. $^1/_{100}$, dan is

$$w + w_1 : w = 101 : 100$$

$$w_1 = 0.01w$$

De weerstanden $w_1$ en $w$ moeten dus zeer veel verschillen voor het geval, dat de te vergelijken electromotorische krachten weinig uiteenloopen. Daar nu eene nauwkeurige bepaling van de verhouding van weerstanden, die veel van elkander verschillen, niet mogelijk is, zoo kan ook de nauwkeurige vergelijking van electro-

motorische krachten, die weinig van elkander verschillen, niet volgens de methode van Poggendorff geschieden. In mijn geval was het juist om de bepaling van kleine verschillen te doen, daar ik als normaalzuil een Daniell-element wenschte te gebruiken. Ik bespreek hier niet verder de wijzigingen van Poggendorff's methode, omdat door geene van die wijzigingen het genoemde bezwaar overwonnen wordt.

Een tweede en zeer belangrijk bezwaar, dat zich bij mij tegen de methode van Poggendorff liet gelden, heb ik reeds uitvoerig in het tweede hoofdstuk ontwikkeld, bij gelegenheid van de vermelding der proeven van Regnauld en Raoult.

Eindelijk herinner ik aan het bekende feit, dat men wanneer de stroom in den geleiddraad werkelijk geheel nul is geworden, wel electrische spanningen meet, maar geene electromotorische krachten bepaalt, in den zin dien de mechanische theorie der electrolyse aan dit begrip heeft gegeven. De evenredigheid van deze twee grootheden, de electrische spanning en de electromotorische kracht, is wel voor enkele gevallen door de proeven van Kohlrausch (1) bewezen, maar niets bewijst voorloopig, dat die evenredigheid bij elke combinatie doorgaat.

De compensatie-methode van Bosscha biedt geene van deze bezwaren aan. Het beginsel van deze methode is reeds in het eerste hoofdstuk besproken, en ik herinner alleen daaraan, dat men de verhouding van twee electromotorische krachten meet door middel van de vergelijking van twee weerstanden, en merk verder aan, dat de nauwkeurigheid dezer methode volstrekt niet vermindert, wanneer de te vergelijken elementen gelijk zijn, of zeer weinig van elkander verschillen. Ook Lindig heeft deze methode gevolgd, maar slechts bij zijne eerste waarnemingen; de reden, waarom hij later tot de methode van Fechner is overgegaan, moet, dunkt mij gelegen zijn in de voortdurende verandering van inwendigen weerstand bij zijne eerste waarnemingen. Ik hoopte die veranderlijkheid te boven te komen door niet, zoo als Lindig, de meting te volbrengen, terwijl de temperatuur van het eene Daniell-element nog rijzende of dalende wás, maar op dezelfde wijze als bij mijne calorimetrische waarnemingen, door het plaatsen van kleine vlammen

(1) Pogg. Ann. Bd. 75.

onder het bad, waarin het element verwarmd wordt, de temperatuur op een maximum te brengen, waardoor ik verwachtte, dat de verandering van inwendigen weerstand minder groot zijn zou.

Voor dat ik echter tot de bepaling der electromotorische krachten kon overgaan, bleef mij nog eene langdradige maar noodzakelijke bezigheid over, het nauwkeurig bepalen van een voldoend aantal weerstanden, die in de geleiddraden gebracht, tot de vergelijking der electromotorische krachten konden dienen. Het scheen mij ongeoorloofd, met Lindig te onderstellen, dat de weerstand van den platinadraad eens rheochords evenredig is met den afstand langs welken men het houtblokje met platina-bekleedsel verplaatst heeft. De platinadraad is niet homogeen, niet overal even dik, niet altijd even sterk gespannen; al deze toestanden hebben invloed op den weerstand, dien hij zal bezitten. Eindelijk is het contact, dat een met platinablik bekleed houtblokje aan een platinadraad aanbiedt, verre van volkomen te zijn, en naarmate het blokje meer of minder wordt aangedrukt, zal de ingebrachte weerstand kleiner of grooter zijn. De door Lindig gebruikte rheochord heeft nagenoeg al de gebreken van een gewonen rheostaat. Ofschoon bij den Poggendorff'schen rheochord, die mij ten dienste stond, de houtblokjes vervangen waren door een met kwik gevuld kastje van ijzerblik, zoo heb ik toch gemeend dien rheochord niet te moeten gebruiken. Eene nauwkeurige kennis van den weerstand der verschillende gedeelten van den draad verkrijgt men toch niet dan door den rheochord uitvoerig te onderzoeken, en het schijnt mij toe, dat de weerstanden, die men door dat onderzoek leert kennen, niet zeer constant kunnen zijn, omdat bij het verschuiven van het ijzeren kastje de spanning der platinadraden gewijzigd wordt, ten minste wanneer de sleuf niet uiterst zorgvuldig bewerkt is, wat bij mijn rheochord volstrekt niet het geval was. Daarenboven verandert de weerstand van platina vrij sterk met de temperatuur, met ongeveer 0.25 pc. (1) per graad, terwijl de draad van den rheochord vrij dun moet zijn, en dus door den stroom aanmerkelijk kan verwarmd worden. Eindelijk zijn de platinadraden van een rheochord vrij breekbaar, en men loopt dus veel gevaar van den

(1) Volgens Arndsen 0.327 pc., Lenz 0.275 pc., Becquerel 0.186 pc. zie Wiedemann I 186.

draad bij het gebruik te verliezen, nadat men hem eerst met veel moeite gecalibreerd heeft. Ik heb om deze redenen verkozen den weerstand te vergelijken van verschillende klossen, die gezamenlijk tot eene weerstandsbank verbonden waren, op de wijze zoo als men bijv. in Wiedemann, Galvanismus I bladz. 157 vindt afgebeeld. De weerstanden van eene dergelijke bank kunnen in den stroom gebracht worden door het uitnemen van massieve koperen stoppen, en verwijderd worden door het inbrengen van die stoppen. Twee weerstandsbanken zijn door mij gebruikt geworden, waarvan bij de eene alle weerstanden nauwkeurig vergeleken zijn, bij de andere slechts eenige weinige. De laatste weerstandsbank was afkomstig van de werkplaats der telegraphie te 's Gravenhage, en mij door de heeren Wenckebach en van Kerkwijk voor eenigen tijd ten gebruike afgestaan. Zij bevatte klossen met weerstanden van 1 tot 5000 Siemensche eenheden, en de weerstanden der verschillende klossen waren zoodanig gekozen, dat men door hunne onderlinge verbinding alle veelvouden van eene Siemensche eenheid, tot 10000 toe kon inbrengen. Het draad, dat op de klossen was gewonden, was koperdraad, dat vooral bij de groote weerstanden vrij dun was.

Toen ik nog slechts de kleinste weerstanden van deze bank met elkander had vergeleken, heb ik gebruik kunnen maken van eene tweede weerstandsbank, behoorende aan het physisch kabinet van de Rijks Hoogere Burgerschool te Utrecht. Deze weerstandsbank bevat dertien verschillende klossen, die volgens opgave van den instrumentmaker een weerstand hebben van $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{25}$, $\frac{1}{20}$ $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 2 en 5 kilometer van het bij ons gebruikelijke telegraafdraad; bij eene ruwe vergelijking volgens Ohm's methode bleek de klos, wiens weerstand op $\frac{1}{2}$ kilometer was opgegeven, een weerstand van ongeveer 5 Siemensche eenheden te hebben. Het draad op deze klossen gewonden, was vrij dik nieuwzilverdraad (1); nieuwzilver was voor dezen draad gekozen, omdat de coefficient van zijne weerstandsvermeerdering bij verhooging der temperatuur zeer klein is, en de draad was vrij dik genomen, opdat de stroomen, die er door geleid zouden worden, de temperatuur slechts weinig zouden verhoogen. Voor de vergelijking van

(1) De middellijn der doorsnede van dezen draad was iets meer dan een mm., een draad van een meter lengte woog 8.2 gram.

deze weerstanden heb ik gebruik gemaakt van de methode van Bosscha, die door Schroeder van der Kolk in zijne dissertatie (1) publiek is gemaakt, en met welke hij uitstekende resultaten verkreeg. Deze methode scheen mij de beste ter vergelijking van mijne weerstanden; voor eene uitvoerige discussie van de voordeelen, die deze methode boven de andere wijzen van weerstandsbepaling aanbiedt, kan ik volstaan met naar de genoemde dissertatie te verwijzen. Ofschoon deze weerstandsbepalingen bij mij slechts een middel waren om tot de nauwkeurige vergelijking van electromotorische krachten te kunnen geraken, zoo achtte ik een nieuw onderzoek naar de grootte der fouten die deze methode met zich brengt, ook op zich zelf van belang, vooral omdat van Oven, volgens dezelfde methode werkende, niet zulke goede resultaten verkreeg, als Schroeder van der Kolk, en tot de meening overhelt, dat zijne onbevredigende uitkomsten voor een gedeelte aan de gebruikte methode zijn toe te schrijven (2).

### § 2. *Bepalingen van galvanischen geleidingsweerstand.*

De methode van Bosscha berust op de volgende redenering: Wanneer de stroom, veroorzaakt door een galvanisch element E (Fig. 6), zich in de punten $p$ en $q$ verdeelt over twee takken $psq$ en $prq$, waarvan de weerstanden zijn $a$ en $b$, dan zal de intensiteit $i$ in den geleiddraad $prq$, tot de intensiteit $J$ van den hoofdstroom $q\mathrm{E}p$ in eene betrekking staan, die uitgedrukt wordt door de formule

$$i = \frac{a}{a + b} J \qquad (a)$$

Brengt men nu in den geleiddraad $prq$ een nieuwen weerstand $m_1$, dan zal de intensiteit in $prq$ verminderen; men kan echter door vermindering van den weerstand in de hoofdgeleiding $q\mathrm{E}p$ de intensiteit in $prq$ op nieuw tot $i$ brengen. De intensiteit in $q\mathrm{E}p$ is dan natuurlijk vergroot; wordt zij $J_1$ genoemd, zoo is

$$i = \frac{a}{a + b + m_1} J_1 \qquad (b)$$

(1) Schroeder van der Kolk. Over het meten van den galvanischen geleidingsweerstand. 1860.

(2) Van Oven. Over de galvanische gasbatterij. 1862. Aanhangsel bladz. 143 en andere.

dus

$$J\,(a+b+m_1) = J_1\,(a+b)$$
$$(J-J_1)\,(a+b) + m_1\,J = o$$

$$\frac{m_1}{a+b} = \frac{J_1 - J}{J} \qquad (c)$$

Bij het inbrengen van een anderen weerstand $m_2$ zal men, om op nieuw in den afgeleiden draad $prq$ de intensiteit $i$ te verkrijgen, aan den hoofdstroom eene andere intensiteit $J_2$ moeten geven. Men heeft dan natuurlijk de vergelijking

$$\frac{m_2}{a+b} = \frac{J_2 - J}{J} \qquad (d)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{J_1 - J}{J_2 - J}$$

Wanneer men dus in elk der geleiddraden $qEp$ en $prq$ een meetinstrument plaatst, dan zal men door de waarneming van drie intensiteiten in elk dezer draden, in staat zijn, de verhouding van twee weerstanden $m_1$ en $m_2$ te bepalen.

Bij het gebruiken van deze methode is men geheel onafhankelijk van mogelijke veranderingen in de electromotorische kracht van het element E, ingeval men zorg draagt, dat de waarneming der intensiteiten $i$ en $J$, $i$ en $J_1$, $i$ en $J_2$ volkomen gelijktijdig plaats heeft, wat natuurlijk alleen geschieden kan, wanneer twee waarnemers aanwezig zijn. Voor de juistheid der formulen $(b)$ $(c)$ en $(d)$ is het intusschen noodig, dat de weerstand van de geleiddraden $psq$ en $prq$ gedurende de waarnemingen niet verandert. Deze voorwaarde nu is onmogelijk geheel te vervullen, omdat de stroom, door de draden $psq$ en $prq$ gaande, deze verwarmt, en dus hunnen weerstand doet toenemen. De invloed van deze verwarming op de uitkomst van de weerstandsbepaling, laat zich voor een bepaald geval gemakkelijk nagaan.

De grootte van de weerstanden $m_1$ en $m_2$ wordt afgeleid uit de waargenomen intensiteiten $J$, $J_1$, $J_2$. Deze intensiteiten worden ondersteld tot dezelfde intensiteit $i$ in de volgende verhouding te staan:

$$J = \frac{a+b}{a}\,i = \left(1 + \frac{b}{a}\right) i \qquad (1)$$

$$J_1 = \frac{a + b + m_1}{a} i = \left(1 + \frac{b}{a} + \frac{m_1}{a}\right) i \quad (2)$$

$$J_2 = \frac{a + b + m_2}{a} i = \left(1 + \frac{b}{a} + \frac{m_2}{a}\right) i \quad (3).$$

De weerstanden, die vergeleken worden, $m_1$ en $m_2$, worden slechts gedurende eenige oogenblikken door den stroom doorloopen, zoo lang namelijk als noodig is om de intensiteiten van den hoofdstroom en den afgeleiden stroom waar te nemen. Zij waren bij mijne proeven vrij dikke nieuwzilverdraden. De weerstanden $a$ en $b$ geleiden ook wel telken male gedurende slechts weinige oogenblikken, maar toch herhaaldelijk den stroom; ik was genoodzaakt voor die weerstanden bij mijne waarnemingen koperdraden te gebruiken, in de meeste gevallen voor den weerstand $a$ koperdraad van slechts $\frac{1}{2}$ mm. middellijn. Ik kan dus met zekerheid aannemen, dat de weerstandsvermeerdering van de draden $b$ en $a$ betrekkelijk grooter is geweest, dan die van $m_1$ en $m_2$. Laat men nu de waarnemingen steeds zoo op elkander volgen, dat eerst $J$, dan $J_1$ en eindelijk $J_2$ wordt afgelezen, en wordt dan $a$ meer veranderd dan $b$, dan zal

$$J_1 = \left(1 + \frac{b}{a + \delta} + \frac{m_1}{a + \delta}\right) i$$

dat is dus kleiner wezen, dan de intensiteit zijn zou ingeval de weerstanden onveranderd waren gebleven.

$J_2$ is betrekkelijk nog kleiner, omdat de draad $a$ zich voortdurend meer verwarmt.

Wordt de weerstand $b$ betrekkelijk meer veranderd dan $a$, dan zal de invloed der verandering zich niet in het algemeen laten bepalen. Bij mijne proeven kon ik in vele gevallen zeker zijn, dat de weerstand $a$ zich betrekkelijk het meest moest veranderen, wanneer namelijk de draad $psq$ dunner was dan de draad $prq$, en de oorspronkelijke intensiteit in $psq$ reeds even groot als die in $prq$.

Ook bij mijne waarnemingen heb ik de eenvoudige contrôle toegepast, door Schroeder van der Kolk aangegeven. De beide weerstanden $m_1$ en $m_2$ werden gelijktijdig in den stroom gebracht, en door het verminderen van den weerstand in den hoofdstroom de intensiteit in $prq$ op nieuw tot $i$ gebracht. Is nu $J_3$ de intensiteit in den hoofdstroom, zoo is

$$J_3 = \frac{a + b + m_1 + m_2}{a} i \quad (4)$$

$$\frac{m_1 + m_2}{a + b} = \frac{J_3 - J}{J}.$$

Wanneer bij deze vierde waarneming bleek, dat $m_1 + m_2$ rechtstreeks gemeten, gelijk was aan de som van $m_1$ en $m_2$, die vooraf gemeten waren, nam Schroeder van der Kolk aan, dat de weerstand $a + b$ niet merkbaar veranderd was.

Voornamelijk tegen het gebruik van deze contrôle-waarneming verzet zich van Oven. „Hoe paradoxaal het ook klinken moge, dat A + B rechtstreeks gemeten, niet gelijk is aan de som van A en B ieder afzonderlijk, zoo meen ik door mijne metingen dit feit vastgesteld te hebben." (1)

De verklaring, die van Oven geeft van deze afwijking, is tweeledig. Vooreerst was het werktuig, waarmede hij zijne weerstanden in de keten bracht, vrij onvolkomen; het contact werd gevormd door veerende koperen reepen, en het is bekend, dat veercontact niet steeds denzelfden weerstand aanbiedt. Ten andere zoekt hij de oorzaak van het verschil in de temperatuursverhooging, door den stroom te weeg gebracht. In de geleiding *prq* wordt de stroomsterkte steeds op dezelfde grootte teruggebracht, maar wanneer men nu bij de achtereenvolgende waarnemingen voortdurend grooter weerstanden in *prq* inbrengt, zal men de stroomsterkte in *psq* voortdurend moeten vergrooten, en dus zal de temperatuursverhooging in *psq* aanmerkelijker zijn dan in *prq*, *a* zal meer toenemen dan *b*. Ik moet hierbij opmerken, dat deze redenering alleen doorgaat wanneer men aanneemt: ten eerste dat de oorspronkelijke stroomsterkte in *psq* even groot of grooter is geweest dan in *prq*, en ten tweede dat de beide draden *prq* en *psq* niet alleen van een zelfde metaal zijn, maar ook dezelfde dikte hebben. Deze opmerking verandert echter niets aan het resultaat waartoe van Oven komt, daar ook wanneer *b* meer toeneemt dan *a*, A + B niet gelijk kan gevonden worden aan de som van A en B, ten minste niet dan bij uitzondering. Zelfs wanneer *a* en *b* volkomen evenredig toenemen, zal het verschil nog blijven bestaan. De beschouwing van van Oven

(1) Van Oven, Dissertatie, blz. 146. A en B stellen hier de gemeten weerstanden voor.

zou echter dan alleen iets bewijzen, wanneer bij onze physische waarnemingen absolute nauwkeurigheid te bereiken ware. Elke methode brengt hare noodzakelijke fouten met zich; de vraag is slechts of deze fouten buiten zekere grenzen vallen, en deze vraag laat zich gewoonlijk niet a priori beslissen.

Veercontacten had ik bij mijne waarnemingen alleen in een commutator, die echter in den hoofdstroom $qEp$ opgesteld was, en wiens veranderlijkheid dus geen invloed kon hebben op de grootte van $a$ en $b$; mijne weerstanden werden uit den stroom gebracht, door de koperen stoppen van de weerstandsbank stevig in de daartoe bestemde gaten te draaien; het contact van stevig ingedraaide stoppen is wel het beste wat men na dat van kwikbakjes verkrijgen kan. Ik heb wel bevonden, dat wanneer de stoppen slechts los bevestigd waren in de correspondeerende openingen, de weerstand van het contact aanzienlijk was, maar wanneer zij stevig werden ingewrongen, dan was die weerstand steeds onwaarneembaar.

Om den invloed na te gaan, dien eene mogelijke weerstandsverandering van de afgeleide draden op mijne waarnemingen kon hebben uitgeoefend, heb ik na de waarneming, die even als bij Schroeder van der Kolk, ter contrôle diende, nog eene vijfde laten volgen, waarbij de weerstanden $m_1$ en $m_2$ uit den afgeleiden draad werden verwijderd, en door het inbrengen van weerstand in den hoofdstroom, de intensiteit in den afgeleiden draad nog eens op $i$ werd teruggebracht. Deze vijfde bepaling volgde steeds onmiddellijk op de vierde. Is nu $J_z$ de intensiteit in den hoofdstroom bij de vijfde bepaling, zoo is

$$J_z = \frac{a+b}{a} i \quad (5)$$

en wanneer nu $a$ en $b$ niet veranderd zijn, zoo moeten $J$ uit de vergelijking (1) en $J_z$ uit de vergelijking (5) gelijk zijn. Wordt $J_z$ gelijk aan $J$ gevonden, dan is er veel reden om aan te nemen, dat $a$ en $b$ zich gedurende de waarneming niet merkbaar veranderd hebben; blijkt $J_z$ niet gelijk $J$ te zijn, dan kan de vergelijking van beide een maatstaf geven van de grootte der fouten, die door de weerstandsverandering der draden $prq$ en $psq$ kunnen worden veroorzaakt.

Het is natuurlijk onmogelijk om de stroomsterkte in den afgeleiden draad steeds volkomen gelijk $i$ te doen worden; zij is bij

de waarnemingen iets grooter of kleiner, $i \pm \delta$. Dit neemt niets weg van de nauwkeurigheid der methode, daar, hoe groot de intensiteit in den afgeleiden stroom ook zijn moge, hare verhouding tot de intensiteit van den hoofdstroom steeds wordt uitgedrukt door de formules (1), (2), (3), (4), (5), wanneer men achtereenvolgens de weerstanden o, $m_1$, $m_2$, $m_1 + m_2$, o in den afgeleiden draad brengt. Men kan de waargenomen intensiteiten $J$, $J_1$, $J_2$, $J_3$, $J_5$, dus steeds reduceeren tot eene zelfde waarde van $i$. Zelfs groote verschillen in de intensiteit van den nevenstroom zouden de methode niet onbruikbaar maken, maar zij brengen alleen het bezwaar met zich mede, dat men dan ook bij de aflezing van deze stroomsterkte correcties moet aanbrengen, die bij kleine verschillen tusschen de waargenomen intensiteiten onnoodig zijn. Bij mijne waarnemingen werden de intensiteiten in den hoofdstroom steeds gereduceerd op eene intensiteit in den nevenstroom, overeenkomende met een uitslag van 100 mm., bij het meetinstrument, den kijker en de schaal, die gebruikt werden.

De nauwkeurigheid die men bij deze weerstandsbepalingen bereiken kan, hangt vooral af van de verhouding van $a + b$ tot de in te brengen weerstanden. Is $m_1$ zeer klein in verhouding tot $a + b$, zoo verschilt $J_1$ zeer weinig van $J$, en eene fout in beider bepaling gaat zeer vergroot in het resultaat over. Aan de andere zijde mag $m_1$ niet zeer groot zijn in vergelijking van $a + b$, vooral niet, wanneer men, slechts kleine uitslagen waarnemende, deze afleest door middel van een kijker, die het beeld van eene schaal reflecteert. Doet men dit, dan kan men slechts uitslagen van eene bepaalde grootte waarnemen, namelijk de zoodanige, bij welke nog het beeld van punten der schaal in den kijker wordt teruggekaatst. In geval nu $m_1$ zeer groot is in vergelijking van $a + b$, zal $J_1$ zeer groot zijn in vergelijking van $J$, en om $J_1$ te kunnen aflezen op dezelfde wijze als men $J$ afleest, moet $J$ zeer klein zijn; hoe kleiner nu de uitslag, hoe grooter de waarnemingsfout.

Bij mijne proeven kende ik den weerstand in de draden $prq$ en $psq$ ten naaste bij; ik heb $a + b$ zoo veel mogelijk zoodanig gekozen, dat $J_3$ onder de grootste intensiteiten behoorde, die nog met mijn instrument konden worden afgelezen, terwijl $J$ gewoonlijk de helft of een derde was van $J_3$. Slechts enkele malen heb ik van dezen regel moeten afwijken, in die gevallen namelijk wanneer

$m_1$ klein was in vergelijking van $m_2$, omdat dan bij opvolging van den bovengemelden regel, $J$ te weinig van $J$ zou verschild hebben. Bij een paar waarnemingen heb ik ook van de bepaling van $J_3$ moeten afzien, om $J$ grooter te kunnen nemen, terwijl toch de waarneming van $J_2$ ter contrôle genoegzaam was. In het algemeen heb ik mij bij elke bepaling door voorloopige waarnemingen in staat gesteld, de verschillende intensiteiten $J$, $J_1$ enz. zoodanig te kiezen, dat de fouten der aflezing een zoo geringen invloed uitoefenden, als mogelijk was.

Bij het meten van kleine weerstanden was het natuurlijk noodig eene nevensluiting in den draad *prq* aan te brengen, waardoor de groote weerstand van het meetinstrument in dien draad geplaatst, niet meer als een gedeelte van *b* voorkomt. Ook de tangentenboussole moest dikwijls in eene nevensluiting geplaatst worden. Deze laatste nevensluiting werd steeds zoo aangebracht, dat de commutator in den hoofdstroom geplaatst bleef; ware aan deze voorwaarde niet voldaan geworden, dan zou de weerstandsverandering van het veercontact van den commutator een storenden invloed op de waarnemingen hebben kunnen uitoefenen. Het draad voor deze nevensluitingen gebruikt, was altijd minstens een mm. dik, ook wanneer de nevensluiting een vrij grooten weerstand moest aanbieden. Eenige eerste waarnemingen bij welke ik zonder veel nadenken, een dunnen draad in deze nevensluitingen geplaatst had, gaven mij fouten van 3, 4, 5 pc.. Het is gemakkelijk in te zien, hoe juist bij nevensluitingen van een grooten weerstand, de dunheid van den draad deze groote fouten kan veroorzaken.

De stroom werd bij mijne metingen opgewekt door een Daniellelement, waarvan de zinkzijde gevuld werd met water, zeer verdund zwavelzuur, of minder verdund zwavelzuur (1 op 20), al naar mate de te meten weerstanden grooter of kleiner waren. De stroom ging van het element Zn | Cu (Fig. 7), vooreerst naar de vroeger vermelde weerstandsbank met weerstanden van 1 tot 5000 Siemensche eenheden ($WB_1$), daarna door den Poggendorff'schen rheochord R, die vroeger genoemd is, dan naar een commutator C, die gelegenheid gaf den stroom af te breken en in beide tegengestelde richtingen door de windingen van de boussole B te doen gaan. Van den commutator C liep de stroom naar het punt *d*, waar hij zich splitste; de eene tak had een weerstand *a*; in de

andere $d$ B′ $e$, die een weerstand $b$ had, was de te onderzoeken weerstandsbank $WB_2$ opgesteld, en verder een tweede tangenten-boussole B′. Achter den magneet van ieder der boussoles, was eene solenoïde geplaatst, die veroorloofde den magneet in zeer korten tijd, hoogstens eene minuut, in zoo ver tot rust te brengen, dat de schommelingen gemakkelijk konden worden afgelezen.

Het meetinstrument B′ door mij in de nevensluiting gebruikt, was dezelfde tangenten-boussole uit het physisch kabinet der Utrechtsche Hoogeschool, die door Schroeder van der Kolk gebruikt is, en in zijne dissertatie is beschreven. De eenige verandering door mij aangebracht, bestond in het vervangen van den zijden draad, waaraan spiegel en magneet waren opgehangen, door een twaalftal cocondraden. De uitslagen werden door middel van een kijker aan eene verdeelde schaal waargenomen, die op 2,5 meter geplaatst was. In den hoofdstroom was eene tangenten-boussole opgesteld, die mij door den heer Bosscha voor eenigen tijd in gebruik was afgestaan. Deze boussole bestond uit een houten cirkelvormige schijf, met een verbreeden rand, op welken de geleiddraden waren gewonden. Twee sleuven, door het middelpunt der houten schijf gaande, en zich uitstrekkende tot bijna aan den rand, verdeelden de houten schijf, als een cirkel in de vier quadranten. In het midden, waar de twee sleuven elkander snijden, was eene vierhoekige ruimte uit het hout gesneden, en daarin een glazen kastje geplaatst, waarin de magneet en de spiegel werden opgehangen. Bij het opstellen van het instrument kwam de eene sleuf verticaal te staan. Boven aan die sleuf was een schroefje aangebracht, waaraan een twintigtal cocondraden kon worden bevestigd, die door eene kleine opening in een koperen plaatje (1), vlak onder de schroef gelegen, naar beneden daalden tot in het glazen kastje, en waaraan de magneet bevestigd was. Van onderen droeg de magneet een glazen spiegel, die aan de

(1) Dit koperen plaatje heb ik later moeten verwijderen, omdat de geringe grootte der opening daarin, aanleiding had gegeven tot het haken van eenige der cocondraden in die opening, waardoor zeer groote fouten ontstonden. Ik heb toen van boven eenvoudig een haak gemaakt, waaraan de cocondraden werden bevestigd. Intusschen zou een schroefje met een koperen plaatje, maar waarvan de opening wat grooter moest zijn, de voorkeur verdienen, omdat men bij het gebruik daarvan, in staat is den magneet en den spiegel naar verkiezen te doen rijzen of dalen.

voorzijde verzilverd en gepolijst was. Het gedeelte der verticale sleuf, dat zich onder den spiegel bevindt, bevatte een zijden draad, die aan den spiegel bevestigd was, en van onderen een zwaar bolletje droeg, dat in een glaasje met water dompelde. Het doel van deze laatste inrichting was, naar ik meen, de schommelingen van den magneet spoediger te doen ophouden. Dit doel werd al zeer slecht bereikt; daarentegen scheen mij de inrichting tot belangrijke stoornissen aanleiding te geven. Natuurlijk was de ruimte in de sleuven door glazen platen voor luchtstroomingen bewaard; er bleef echter tusschen de ondervlakte der glasplaten, die het onderste gedeelte der verticale sleuf van weerszijden afsloten, en het glaasje, waarin het bolletje dompelde, eene ruimte van 0.5 à 1 cm. over. Misschien werkten nu in deze ruimte luchtstroomingen op den zijden draad; misschien verhinderde de adhaesie van het water aan het bolletje het waarnemen van de zuivere werking der magnetische krachten. Ik heb ten laatste den zijden draad met het bolletje verwijderd, zonder dat het mij gelukt was, met zekerheid den aard van den storenden invloed te ontdekken. De noodige demping van de bewegingen der naald werd op veel meer volkomene wijze door middel van eene solenoïde verkregen.

De tangenten-boussole werd natuurlijk in het vlak van den magnetischen meridiaan opgesteld. Loodrecht op het vlak van den spiegel werd een kijker van Molteni geplaatst op ruim drie meter afstand. De spiegel wierp in den kijker het beeld van eene in mm. verdeelde schaal, die bij de eerste helft der waarnemingen op 3470 mm., bij de tweede helft op 3360 mm. geplaatst was, en die zich ongeveer een centimeter onder den benedenkant van het objectief van den kijker bevond. De straal der windingen van de tangenten-boussole was 500 mm., de breedte van den klos, waarop de windingen bevestigd waren 84 mm.; de halve lengte der naald 18 mm.

Ik heb de correcties berekend op volkomen dezelfde wijze, als door Schroeder van der Kolk in zijne dissertatie uitvoerig is ontwikkeld. De correctie voor het glas van den spiegel, bij hem voorkomende, valt natuurlijk weg bij mijne waarnemingen, daar mijn spiegel van voren verzilverd was. Evenzoo de correctie wegens de niet-evenredigheid van de tangenten aan de stroomsterkten, die bij de verhouding der afmetingen van mijne boussole te klein is,

om invloed uit te oefenen (0.01 mm. op den grootst mogelijken uitslag van 500 mm., zoo als uit het bovenstaande is te berekenen). Er bleef dus voor mij alleen de correctie wegens den dubbelen hoek, en de correctie wegens de glazen dekplaat, die den spiegel voor luchtstroomingen beschermt.

Omtrent de laatste correctie moet ik opmerken, dat in de afleiding der formule door Schroeder van der Kolk eene fout is ingeslopen, en dat dientengevolge zijne correctie voor de dekplaat met twee moet worden vermenigvuldigd. Is toch

$a$ de afstand van schaal en spiegel

$e$ de waargenomen afwijking (de verplaatsing van het beeld in mm.)

$p$ de dikte van de glazen dekplaat

$n = \frac{sin.\ i}{sin.\ k}$ de brekingsindex van het glas,

en is nu in fig. 8 PP de dekplaat, SS' de spiegel, die in zijn normalen stand evenwijdig aan de dekplaat ondersteld wordt, zoo stelt GBDOK den loop van den straal voor, die in den kijker wordt teruggekaatst, en BC de correctie voor de dekplaat, die bij den waargenomen uitslag moet worden opgesteld. Nu is

$$\begin{aligned} BC &= AC - AB \\ &= p\ (\mathrm{tg}\ i - \mathrm{tg}\ k) \\ &= p\ \mathrm{tg}\ i \left(\frac{n-1}{n} + \frac{n^2-1}{2n^3}\ \mathrm{tg}^2 i\right) \end{aligned}$$

Verder is

$$\mathrm{tg}\, i = \frac{e + BC}{a} = \frac{e}{a}$$

wanneer men BC tegenover $e$ verwaarloost, waardoor in de berekening der correctie bij van der Kolk eene fout van hoogstens $1/600$, bij mij eene nog kleinere ontstaat, en wat dus zeker geoorloofd is. Wij hebben dan

$$BC = p\,\frac{e}{a}\left(\frac{n-1}{n} + \frac{n^2-1}{2\,n^3}\ \mathrm{tg}^2 i\right)$$

Schroeder van der Kolk vindt

$$BC\,(1) = p\,\frac{e}{2a}\left(\frac{n-1}{n} + \frac{2\,n^3 - 3\,n^2 + 1}{2\,n^3}\ \frac{e^2}{4\,a^2}\right)$$

(1) Bij van der Kolk staat in de plaats van BC corr. (correctie). Misschien

eene waarde, die ten naaste bij tweemaal kleiner is, en komt tot deze waarde, door te stellen

$$\operatorname{tg} i = \frac{e}{2a} - \frac{e^3}{8\,a^3}.$$

Het tweede lid dezer vergelijking stelt echter niet de waarde van tg $i$ voor, maar de benaderde waarde van tg $\frac{1}{2}\,i$.

De waarnemingen werden ten uitvoer gebracht in het gebouw der Rijks Hoogere Burgerschool te Utrecht. In het physisch laboratorium aldaar werd de galvanometer B op eene tafel geplaatst, die van den vloer geïsoleerd was; de galvanometer B' op eene wandtafel, die aan den muur was verbonden. De wijze van proefneming was de volgende (zie Fig. 7). Door middel van de weerstandsbank $WB_1$, werd een zoodanige weerstand in den stroom gebracht, dat de uitslag van de naald der boussole B eene bepaalde grootte bereikte, die door voorloopige waarnemingen als de meest verkieselijke was gebleken. De keus van eene bepaalde grootte voor den uitslag van B geschiedde volgens de beginselen, die reeds vroeger zijn besproken. Wanneer de verlangde intensiteit verkregen was, werd de stroom afgebroken, en dan door twee waarnemers gelijktijdig de standen der spiegels van B en B' afgelezen. Daarna werd de stroom gesloten en de afwijking der spiegels gelijktijdig waargenomen; dan de stroom afgebroken en de beide nulpunten op hetzelfde oogenblik aangeteekend. Na deze derde waarneming werd onmiddellijk de stroom in de boussole B omgekeerd, de stand der beide spiegels gelijktijdig afgelezen, en eindelijk nog eenmaal de beide nulpunten waargenomen. Door bij de boussole B den uitslag rechts en links waar te nemen, werd de fout in het opstellen van de schaal bij deze boussole geëlimineerd; bij den galvanometer B' was dit minder noodig, omdat de uitslagen steeds tot op een paar mm. na dezelfde waren. Het omkeeren van den stroom ook in dit gedeelte van de geleiding zou het noodzakelijk gevolg hebben gehad, dat eene verandering

---

wordt daarmede bedoeld de correctie voor den halven uitslag, de tangens van den enkelen uitslagshoek. Bij zijne berekening van de correctie (bladz. 62) is echter de waarde van de bovenstaande formule aangenomen als de correctie voor den dubbelen uitslagshoek, zoo dat in ieder geval de correctiën onder N°. 5 op bladz. 62 voorkomende, met twee moeten vermenigvuldigd worden.

van het contact van den daartoe noodigen commutator eene fout in de waarnemingen zou hebben gebracht. Zoodra de vijf aflezingen, noodig tot het bepalen der verhouding van $i$ en $J$ onmiddellijk na elkander waren ten uitvoer gebracht, werd door het uitnemen van een of meer stoppen uit de weerstandsbank $W B_2$ een zekere weerstand in den stroom gebracht, en dan door het brengen van weerstanden uit $W B_1$, en verder uit den rheochord R de intensiteit in $d B' e$ op dezelfde grootte teruggebracht. De tijd, hiertoe vereischt, was steeds zeer kort, daar de weerstand die uitgebracht moest worden, steeds vooraf ongeveer bekend was. Dan werd de stroom afgebroken, en er volgde eene tweede reeks van vijf waarnemingen ter bepaling van de verhouding van $i$ en $J_1$. Daarna werd een andere weerstand ingebracht, en op dezelfde wijze voortgegaan totdat de vijf reeksen ieder van vijf aflezingen waren ten einde gebracht.

De aanwezigheid van twee waarnemers schijnt mij bij deze metingen volstrekt noodzakelijk, en wel om twee redenen. Vooreerst is de electromotorische kracht, ook die eener cel van Daniell, niet volkomen constant, nog veel minder haar inwendige weerstand; om het resultaat der bepaling onafhankelijk te doen blijven van die verandering, is het noodig de boussolen B en B' steeds volkomen gelijktijdig af te lezen, wat natuurlijk door een waarnemer niet gedaan kan worden. Deze omstandigheid schijnt mij echter niet de voornaamste oorzaak der fouten, die ontstaan wanneer een enkele waarnemer achtereenvolgens de beide boussolen afleest. De tijd, gedurende welken de stroom door de geleidingen heengaat, moet natuurlijk veel langer zijn, dan wanneer twee waarnemers de noodige aflezingen doen. Immers, zoo spoedig de stroom gesloten is, brengen de beide waarnemers, ieder bij zijne boussole, de solenoïde in werking, en bij mijne inrichting kon de aflezing in hoogstens eene minuut plaats hebben. Als er slechts een waarnemer is, moet de demping van de beweging der beide spiegels achtereenvolgens plaats hebben, en de duur der periode, waarin de stroom gesloten is, wordt minstens tweemaal zoo groot. Temperatuursverhooging en verandering van weerstand zal daarvan het gevolg zijn, maar vooral zal ook de juiste plaats van het nulpunt gedurende de afwijking veel minder nauwkeurig bekend zijn.

Slechts eene enkele maal heb ik, alleen de beide boussolen aflezende,

eene waarneming kunnen doen, waarbij de contrôle tot op minder dan 0.5 pc. uitkwam. Van de waarnemingen, die ik kan vertrouwen zijn al de andere met behulp van een tweeden waarnemer gedaan. De heeren Dr. H. G. van de Sande Bakhuijzen, Dr. J. L. Hoorweg en O. J. A. de Haart Phil. Nat. Doct$^{s}$., zijn zoo goed geweest, mij bij deze waarnemingen te assisteeren. Ook bij aanwezigheid van twee waarnemers waren de resultaten niet altijd voortreffelijk. Ofschoon de waarnemingen plaats hadden tijdens de vacantie, liet de rust in het gebouw dikwijls veel te wenschen over. De beweging moest al vrij sterk zijn, om invloed uit te oefenen op de boussole B, die op de geïsoleerde tafel was geplaatst; de andere boussole kon echter niet anders dan op eene wandtafel, die met den muur verbonden was, worden opgesteld, en de geringste schok in het gebouw deed zich door eene trilling van deze boussole gevoelen. Wanneer zich de invloed van eenige beweging in het gebouw gedurende de waarnemingen had geopenbaard, hetzij door sterke trilling of onregelmatige schommeling, dan bleek het steeds bij de berekening, dat de waarneming niet was te gebruiken. Wanneer daarentegen geene dergelijke stoornissen hadden plaats gevonden, dan was het resultaat der berekening steeds in zoo ver bevredigend, dat geene fouten grooter dan 0.5 pc. werden gevonden. Op dezen regel maakten slechts de waarnemingen van drie rustige dagen eene uitzondering, die geheel onbruikbare uitkomsten gaven. Maar toen bleek bij onderzoek de oorzaak der fouten gelegen te zijn in de omstandigheid, dat eenige van de cocondraden, waaraan de magneet was opgehangen, haakten aan de oneffenheden van de opening in het koperen plaatje. Nadat het plaatje verwijderd was, vertoonden zich deze onregelmatigheden niet meer.

Wanneer geene nadeelige omstandigheden werkten, bijv. fouten in de opstelling der galvanometers, onrustigheid van het gebouw, aanwezigheid van slechts een waarnemer, dan kon ik bij het gebruik der methode van Bosscha rekenen op eene gemiddelde fout van 0.2 pc. Deze fout zou waarschijnlijk kleiner geweest zijn, wanneer de spiegel van de boussole B niet vrij onvoldoende geweest was. Tengevolge van den toestand van dezen spiegel, kon ik den stand niet verder dan op $^1/_{10}$ mm. nauwkeurig aflezen. Ten einde bij de aflezing geen last te hebben van de dubbele beelden, die een gewone spiegel, die aan de achterzijde verfoelied

is, steeds in meerdere of mindere mate geeft, en om vrij te zijn van de correctie voor het glas van den spiegel, die moeielijk nauwkeurig te bepalen is, was de spiegel van de boussole B aan de voorzijde verzilverd en gepolijst. De oppervlakte, die oorspronkelijk helder spiegelend was geweest, werd gedurende de waarnemingen al doffer en doffer, en dit gebrek laat zich niet verhelpen, omdat het zilverlaagje, dat men aan glas kan doen hechten zoo uiterst dun is. Het vervaardigen van een verzilverden gepolijsten spiegel is een werk, dat niet zoo gemakkelijk is aan te leeren. Er bestaan vele voorschriften, bij welker opvolging men er gemakkelijk in slaagt, een dun zilverlaagje zich spiegelend op eene glazen plaat te doen afzetten, zoodat het glas op de wijze van een gewonen spiegel te gebruiken is; maar de polijsting van dat dunne zilverlaagje vereischt eene kunstvaardigheid, die ik nog niet heb kunnen machtig worden. De heer Dr. P. J. Kaiser te Leiden heeft mij tot twee maal toe aan een dergelijken spiegel geholpen, maar toen ook de tweede in helderheid begon te verminderen, heb ik mij niet ten derden male op zijne welwillendheid kunnen beroepen, omdat dan een voor mij kostbare tijd met nutteloos wachten zou zijn verloren gegaan. Wanneer de spiegel volkomen helder is en de schaal goed verlicht, dan kan men bij aanwending van de gebruikelijke kijkers van Molteni, gemakkelijk twintigsten van millimeters aflezen, wanneer de schaal op ruim drie meter afstand geplaatst is.

Eene bron van fouten, die zeker een grooteren invloed heeft, dan de onvolkomenheid van den spiegel, is de voortdurende verplaatsing van het vlak van den magnetischen meridiaan, de verandering van het nulpunt. Bij mijne waarnemingen werd voor en na elken uitslag het nulpunt geobserveerd, en het gemiddelde van de twee waargenomen nulpunten beschouwd als het nulpunt gedurende den uitslag. Was het nulpunt gedurende de waarneming te veel veranderd, dan is de waarneming somwijlen herhaald, of bleek in andere gevallen onbruikbaar. Een maximum voor de nulpuntsverandering te stellen, en als regel aan te nemen, om elke waarneming te herhalen, bij welke dit maximum is overschreden, is zeker wenschelijk. Maar de nulpunten (even als de uitslagen) werden bij mijne waarnemingen niet afgelezen, wanneer de spiegel in rust was; zij werden bepaald uit vijf achtereenvolgende eindstanden van den schommelenden spiegel. De waarnemingen volgden nu, om de

vroeger vermelde redenen, zoo snel op elkaar, dat er geen tijd was om gedurende de waarnemingen, de nulpunten met nauwkeurigheid te berekenen; zij konden eerst bepaald worden, als de geheele reeks van waarnemingen was afgeloopen. Slechts dan, wanneer de verandering van het nulpunt buitengewoon sterk was, of wel wanneer de amplitude van de schommelingen van den spiegel bij de bepalingen bijzonder klein was, en dus ook eene minder groote nulpuntsverandering gemakkelijk in het oog viel, heb ik waarnemingen onmiddellijk kunnen verwerpen, waarbij deze oorzaak van fouten zich in hooge mate moest doen gelden. Intusschen bleken verplaatsingen van het nulpunt van 0.6 à 0.8 mm. zoo gewoon, dat ik er niet aan kon denken, waarnemingen bij welke eene dergelijke verplaatsing in den tijd tusschen twee opeenvolgende aflezingen van het nulpunt zich had geopenbaard, om die reden te verwerpen. Nu is het zeer waarschijnlijk, dat het nulpunt zich nooit gelijkmatig verplaatst en de fout, veroorzaakt door dat men eene gelijkmatige verplaatsing in rekening brengt, kan bij mijne waarnemingen dikwijls 0.5 mm. bedragen; het maximum van deze fout is natuurlijk het maximum der nulpuntsverandering bij de waarnemingen voorkomende. Ik zoek in deze bron van fouten de voorname oorzaak van de onnauwkeurigheden in mijne waarnemingen.

Ik meen, dat men slechts dan met Schroeder van der Kolk kan hopen, de nauwkeurigheid dezer methode op $^1/_{10000}$ te brengen, wanneer men dezen storenden invloed elimineert, of wel zeer vermindert. Om dit doel te bereiken, behoort men eene tangentenboussole te vervaardigen, waarbij de naald van zeer nabij omgeven is door een grooten koperen demper, even als bij de spiegelgalvanometers. De spiegel zou dan onder of boven dien demper moeten aangebracht worden; de windingen behooren natuurlijk op een grooten afstand van den magneet verwijderd te blijven. Komt dan de naald in den tijd van vijf à zes sekonden tot rust, dan zou de geheele vergelijking der intensiteiten van den hoofdstroom en den nevenstroom, waartoe vijf waarnemingen gevorderd worden, in minder dan eene minuut afloopen en de verplaatsing van het nulpunt zou zeker zeer onbelangrijk zijn.

Als resultaat van mijne waarnemingen bleek vooreerst, dat het zeer noodzakelijk geweest was, de weerstanden nauwkeurig te vergelijken; want de gevonden verhoudingen weken gedeeltelijk ver af

van de bijgevoegde verhoudingsgetallen, welke toch afgeleid waren uit de lengten van den draad, die om de klossen waren gewonden. Het afmeten van deze lengten was slechts voor de drie grootste weerstanden door den instrumentmaker gedaan, voor al de kleinere door den heer van de Sande Bakhuijzen met de noodige zorgvuldigheid bewerkstelligd.

Eenige der uitkomsten van mijne metingen zijn verzameld in de volgende tabel.

$C_0$ beteekent de afwijking van $J$ en $J_z$.

$C_{m_1 + m_2}$ het verschil van de waargenomen waarde van $m_1 + m_2$, en van de berekende, wanneer $m_1$ en $m_2$ de ingebrachte weerstanden voorstellen.

I. Bepaling van de verhouding van 5 tot $2_a$. (1)

| Dag der waarneming | Gevonden verhoudingsgetal | $C_0$ | $C_{m_1 + m_2}$ |
|---|---|---|---|
| 27 Juli | 2.2645 | 0.12 pc. | 0.39 pc. |
| 11 Aug. | 2.2607 | 0.25 „ | 0.09 „ |
| 12 „ | 2.2572 | 0 09 „ | 0.24 „ |
| II. Verhouding van $2_b$ tot $2_a$. | | | |
| 27 Juli | 1.1183 | 0.12 | 0.11 |
| 11 Aug. | 1.1218 | 0.25 | 0.10 |
| 14 „ | 1.1149 | 0.30 | niet bepaald. |
| III. Verhouding van A tot $2_a$. | | | |
| 11 Aug. | 2.4284 | 0.26 | 0.42 |
| 12 „ | 2.4172 | 0.09 | 0.12 |
| IV. Verhouding van $2_a$ tot 1. | | | |
| 30 Juli | 2.0299 | 0.10 | 0.005 |
| 14 Aug. | 2.0252 | 0.30 | 0.38 |
| V. Verhouding van $\frac{1}{5}$a tot $\frac{1}{10}$. | | | |
| 24 Juli | 1.7672 | niet bepaald | 0.08 |
| 7 Aug. | 1.7672 | 0.07 | niet bepaald. |

(1) De beteekenis, van deze en de volgende cijfers is in de voorgaande paragraaf (Bladz. 89) opgegeven. A stelt voor den weerstand van 300 meter koperdraad van ongeveer ½ mm. dikte, die bij mijne volgende waarnemingen in een gedeelte van den geleiddraad moest gebracht worden, terwijl de weerstanden van de bank in een ander gedeelte werden geplaatst.

Men ziet, dat ik niet gevonden heb, wat van Oven vermeldt (1), „dat de waarnemingen van den eenen dag, die uitstekend met elkaar overeenstemden, steeds omtrent $\frac{1}{100}$ afweken van die van den volgenden." Het grootste verschil in deze waarnemingen voorkomende tusschen twee waarden voor hetzelfde verhoudingsgetal op verschillende dagen bepaald, is 0.6 pc. in No. II voor de waarnemingen van 11 en 14 Aug.. Maar wanneer men opmerkt, dat de contrôle-waarnemingen bij de eerste eene fout van 0.25 percent, bij de tweede eene fout van 0.30 percent aanwijzen, dan behoeft men zich over dit verschil van 0.6 pc. niet zeer te verwonderen. Daar toch de fout positief is geweest op 11 Aug., negatief op 14 Aug., is het verschil van 0.6 pc. nagenoeg gevonden (2).

De veel grootere fouten, die bij van Oven voorkomen, schrijf ik gedeeltelijk toe aan den invloed, dien eene verandering van het bij zijne inrichting voorkomende veercontact kan hebben uitgeoefend; het schijnt mij ook te blijken, dat hij zijne metingen alleen gedaan heeft, en in dat geval zijn afwijkingen van ruim 6 pc., zoo als in zijne opgaven voorkomen (3), zeer mogelijke dingen. Mijne eigene ervaring heeft mij daarvan overvloedige bewijzen geleverd. Maar onder die rubriek mijner waarnemingen, die zonder storende omstandigheden, en door twee waarnemers zijn ten uitvoer gebracht, en waarvan de kleinste helft op de vorige bladzijde is medegedeeld, zijn er slechts twee bepalingen van eene zelfde verhoudingswaarde, wier vergelijking een verschil oplevert, grooter dan ik uit de fouten van beide kan verklaren. Ik voeg die twee waarnemingen nog hier bij.

VI. Verhouding van 1 tot $\frac{1}{2}$.

| Dag der waarneming. | Verhoudings-getal. | $C_0$ | $C_{m_1 + m_2}$ |
|---|---|---|---|
| 29 Juli. | 2.0304 | 0.15 pc. | 0.17 pc. |
| 10 Aug. | 2.046 | 0.03 „ | 0.20 „ |

(1) t. a. p bladz. 143.

(2) Deze opmerking omtrent de verschillende richting der fouten op deze twee dagen, volgt niet uit de medegedeelde cijfers, maar wel uit mijne waarnemingen. Ik zou al te uitvoerig moeten zijn in mijn verslag, wanneer daaruit de richting der fout bij elke bepaling moest kunnen blijken.

(3) Van Oven, t. a. p. blz. 144.

Een verschil dus van bijna 0.8 pc. tusschen twee bepalingen van dezelfde grootheid, die ieder slechts eene fout van 0.2 pc. aanbieden. Bij geen van deze twee bepalingen werden storende invloeden waargenomen; de verplaatsing van het nulpunt was bij beide geringer dan gewoonlijk. Slechts bij deze waarnemingen zou ik kunnen denken aan werkingen van nog onbekenden aard, die het resultaat der meting onzeker zouden kunnen maken. Intusschen zou ik toch nog eer overhellen tot de meening, dat bij eene dezer twee waarnemingen misschien de stoppen niet zoo stevig bevestigd waren als bij de andere, ofschoon ik altijd zorg gedragen heb, die krachtig in de gaten te wringen.

Hoe gaarne ik eene grootere nauwkeurigheid zou hebben bereikt, zag ik mij genoodzaakt in eene zoodanige te berusten, die mij ten naaste bij 0.4 pc. als grootst mogelijke fout gaf; want de langdurige slingering der naald, die door de solenoïde niet dan na verloop van bijna eene minuut genoegzaam kon gedempt worden, gaf aanleiding tot de twee voornaamste bronnen van fouten, temperatuursverhooging der draden en onbekendheid met de juiste ligging van het nulpunt, en zonder eene groote verandering in de inrichting der boussole, waren die oorzaken van fouten niet te verwijderen. Ik heb dus uit mijne waarnemingen de gemiddelden opgemaakt, en eene tabel ontworpen, waarop de werkelijke verhouding der weerstanden van de bank onderling, en met den weerstand A voorkomt. Hoe ver die verhoudingen in sommige gevallen van de opgegevene verschilden, kan men voor een enkel geval uit N°. V der medegedeelde tabel besluiten.

### § 3. *Bepalingen van electromotorische krachten.*

Door het bezit van een voldoend aantal nauwkeurig bekende weerstanden meende ik nu in staat gesteld te zijn, de vermeerdering der electromotorische kracht van het Daniell-element te bepalen. Ofschoon mijn onderzoek mij enkele malen ook tot de waarneming der electromotorische kracht van andere combinatiën geleid heeft, heb ik mij toch voornamelijk bezig gehouden met het element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper*. Ik heb bepaald de verandering, die de electromotorische kracht van zink in zinkvitriool, en van koper in kopervitriool bij temperatuursverandering onder-

gaat, en de verandering der electromotorische kracht van een Daniell-element, dat met die zelfde vloeistoffen gevuld is. Behalve bij eene enkele waarneming, waarbij zulks uitdrukkelijk vermeld is, hadden deze vloeistoffen bij mijne proeven steeds denzelfden graad van concentratie, voor zoo ver dat te bereiken was, want en door de electrolytische werking in de cel en door de verhitting wordt de graad van concentratie gewijzigd. Bij den aanvang dezer waarnemingen heb ik mij groote hoeveelheden bereid van oplossingen van sulphas zinci en van sulphas cupri, van dezelfde sterkte, als die ik bij mijne calorimetrische bepalingen had gebruikt; oplossingen, die per liter vloeistof een aequivalent in grammen van het zout inhielden. Toen mij later bij onderzoek was gebleken, dat het soortelijk gewicht der oplossing na de verwarming dikwijls met 0.1 was toegenomen, heb ik niet zoo nauwkeurig meer op de sterkte der oplossing gezien. Bij elke waarneming is intusschen de sterkte der oplossing bepaald, die gebruikt zou worden, en is zorg gedragen, dat haar soortelijk gewicht niet minder dan 1.078 en niet meer dan 1.084 bedroeg. Het s. g. der normaal-kopervitriooloplossing was 1.0802, dat der normaal-zinkvitriooloplossing 1.0815.

Ik begon met mij een Daniell-element te construeeren, zoodanig ingericht, dat de koper- en de zinkzijde afzonderlijk konden worden verwarmd. Hoewel het element, dat door Lindig gebruikt werd en dat in Fig. 2 is afgebeeld, vele voordeelen aanbiedt, meende ik toch een ander te moeten gebruiken. De verwarming en de verkoeling der vloeistoffen kan, bij het element dat Lindig gebruikte, alleen te weeg gebracht worden door het brengen van warm water, of koud water of ijs in de glazen vaten, die de verticale gedeelten der buizen BC en EF omringen. Nu is het zeker, dat men op die wijze nooit eene constante temperatuur verkrijgt in de vloeistof, die de poolplaten omgeeft, behalve de temperatuur van 0°, die echter niet genoeg van de meest voorkomende luchttemperaturen verschilt, om te kunnen hopen, dat het verschil in electromotorische kracht met nauwkeurigheid zou zijn te bepalen. Om aan de vloeistoffen in het element van Daniell eene constante temperatuur te geven, heb ik de vaten waarin zich die vloeistoffen bevinden geplaatst in water- of oliebaden, die door kleine vlammen op zoo constant mogelijke temperatuur werden gehouden. Bij het gebruik van deze betere methode ter verwarming kon ik

intusschen de inrichting van Lindig niet behouden. Het Daniellelement, dat ik voor mijne eerste waarnemingen gebruikte, was eene navolging van den toestel door Lindig gebruikt, om de spanning van koper in sulphas cupri bij verschillende temperaturen te vergelijken. Twee bekerglazen werden gevuld, het eene met de oplossing van sulphas cupri, het andere met de oplossing van sulphas zinci, en verbonden door middel van eene hevelbuis, die met de oplossing van sulphas zinci of van sulphas cupri gevuld was, naarmate ik de zinkzijde, of de koperzijde van het element wilde verwarmen. De vloeistof in de hevelbuis was aan beide zijden door middel van eene blaas gescheiden van de vloeistoffen in de bekerglazen. In het bekerglas met zinkvitriooloplossing werd een staafje geamalgameerd zink gebracht, in het andere een koperen plaatje. Dit koperen plaatje was met salpeterzuur afgebeten, goed afgespoeld, en nog vochtig in de vloeistof gesteld; evenzoo werd het zinkplaatje onmiddellijk na het amalgameeren goed afgespoeld en in de zinkvitriooloplossing gebracht. Het zink, dat voor deze proeven gebruikt werd, ging in den handel voor chemisch zuiver, bevatte een spoor vreemde stoffen, maar ontwikkelde in verdund zwavelzuur geene zichtbare hoeveelheid waterstof.

De beenen van de hevelbuis, die de bekerglazen verbond, hadden eene lengte van ongeveer 15 centimeter; de lengte van het horizontale gedeelte behalve de kromming was ook 15 centimeter; de inwendige middellijn 22.5 millimeter.

Twee dergelijke elementen, zooveel mogelijk op volkomen dezelfde wijze samengesteld, werden nu in eene geleiding geplaatst, op de wijze zoo als de methode van Bosscha dat vereischt. Een commutator in de brug geplaatst maakte het mogelijk, den stroom af te breken, en in de windingen van den galvanometer om te keeren, en eene eenvoudige inrichting, uit een paar kwikbakjes bestaande, was in het andere gedeelte der geleiding aangebracht, met het doel om ook daar den stroom te kunnen afbreken, en tevens wanneer het noodig was, een bepaalden weerstand in de geleiding te kunnen brengen. Het afbreken van den stroom in de geheele geleiding is noodig om de mogelijke polarisatie te voorkomen, of zooveel doenlijk te verminderen. De galvanometer, die voor al deze waarnemingen ter bepaling van electromotorische krachten gebruikt werd, was een spiegelgalvanometer van Wiedemann.

Daar de intensiteit in het gedeelte der geleiding, waarin het meetinstrument geplaats wordt, bij het gebruik van de methode van Bosscha steeds nul moet worden op het oogenblik dat de aflezing geschiedt, was de spiegelgalvanometer in mijn geval een zeer geschikt instrument. De door mij gebruikte behoort aan het physisch cabinet der Utrechtsche Hoogeschool, en heeft de gewone constructie, die men in de leerboeken vindt afgebeeld. De gemagnetiseerde stalen spiegel heeft eene middellijn van 19 mm. en is omgeven door een koperen demper van 21 mm. inwendige en 59 mm. uitwendige middellijn. Er behooren bij dit instrument drie paar klossen met een verschillend aantal windingen. Het eerste paar heeft 80 windingen van een dikken draad, het tweede 200 windingen van een dunnen draad, het laatste 16000 windingen van een zeer dunnen draad. Deze klossen kunnen verschoven worden door eene sleuf, die met eene verdeeling in mm. voorzien is. Bij mijne eerste waarnemingen miste ik gedeeltelijk een der grootste voordeelen van den spiegelgalvanometer. Ik had mij vroeger genoodzaakt gezien, den spiegel om te magnetiseeren, en daarbij scheen hij niet ten volle de magnetische kracht te hebben kunnen bereiken, die hij vroeger gehad had. Terwijl nu een jaar vroeger, vóór het ommagnetiseeren, toen ik denzelfden galvanometer gebruikte, de demper volkomen werkte zooals het behoort, liet dit nu veel te wenschen over. Wel kwam de magneet nog altijd veel spoediger tot rust dan bij mijne tangenten-boussoles, maar toch niet binnen een paar seconden, zooals bij kleine uitslagen van den spiegel dezer galvanometers het geval behoort te zijn, en wat bij mijn onderzoek juist zoo wenschelijk zou zijn geweest.

Ik gebruikte de klossen met 200 windingen en schoof die tegen den demper aan. Bij deze inrichting van het meetwerktuig gaf het door mij gebruikte element van Daniell, wanneer de kijker op ongeveer 2 meter afstand geplaatst was, een uitslag, die buiten de schaal viel. Werden de twee Daniell-elementen op de wijze als in Fig. 1 is afgebeeld in de stroomgeleiding gebracht, en was de stroom in den galvanometer opgeheven, dan gaf het inbrengen van den bekenden weerstand A een sterken uitslag, die binnen de schaal viel.

Het gelukte mij nu zonder veel moeite de verhouding der electromotorische krachten van twee van mijne elementen te bepalen, wanneer zij beide op de gewone temperatuur werden ge-

houden; zelden waren zij geheel gelijk; er kwamen afwijkingen van 0.5 pc. voor. Reeds bij deze bepalingen intusschen bemerkte ik den nadeeligen invloed, dien de lange schommeltijd van den magneet uitoefent.

In den eenen tak van den stroom $AE_1B$ (Fig. 1), waarin het te verwarmen element geplaatst werd, stond tevens de weerstandsbank met weerstanden van 1 tot 5000 Siemensche eenheden, die mij slechts ten naastebij bekend waren, benevens de kwikbakjes-interruptor, die tevens ingericht was, om op eene gemakkelijke wijze den bekenden weerstand A in den stroom te brengen. In den anderen tak $BE_2A$ stond het andere element en de tweede weerstandsbank met de nauwkeurig bekende weerstanden; in de brug AGB de commutator, die met den galvanometer was verbonden. Ik bracht nu bij elke vergelijking der electromotorische krachten van $E_1$ en $E_2$, vooreerst door verandering van weerstand in een der beide weerstandsbanken, of wel in beide te gelijk den uitslag van den galvanometer op nul; daarna werd aan de zijde van $E_1$ de weerstand A ingebracht, en aan de zijde van $E_2$ zoo veel weerstand van de tweede weerstandsbank, dat de galvanometer weer op nul stond. Daarna werd de weerstand A uit de geleiding verwijderd, en bepaalde ik hoeveel weerstand uit de tweede weerstandsbank moest worden verwijderd, om op nieuw den galvanometer op nul te brengen. Ik geef hier als voorbeeld eene bepaling van de verhouding der electromotorische krachten voor het geval, dat de elementen $E_1$ en $E_2$ dezelfde temperatuur hebben

| Weerstand in de geleiding $AE_1B$. | Weerstand in de geleiding $BE_2A$. | |
|---|---|---|
| C | $\frac{1}{5}a + \frac{1}{20} + \frac{1}{50}a + \frac{1}{50}b + \frac{1}{100}$ | = 310.5 meter |
| C + A | $5 + \frac{1}{2} + \frac{1}{20} + \frac{1}{50}a + \frac{1}{50}b + \frac{1}{100} + \frac{1}{200}$ | = 5290 „ |
| C | $\frac{1}{5}a + \frac{1}{20} + \frac{1}{100} + \frac{1}{200}$ | = 274 „ |
| C + A | $5 + \frac{1}{2} + \frac{1}{20} + \frac{1}{50}a + \frac{1}{50}b + \frac{1}{100} + \frac{1}{200}$ | = 5290 „ |
| C | $\frac{1}{5}a + \frac{1}{20} + \frac{1}{100} + \frac{1}{200}$ | = 274 „ |

De constante weerstand in den tak $AE_1B$ wordt hier door C voorgesteld; de verschillende cijfers, in de tweede kolom voorkomende beteekenen de opgegeven waarden, in kilometers telegraafdraad, van de weerstanden in de tweede weerstandsbank; de daarachter voorkomende cijfers stellen de waarde voor, die voor deze weerstanden bij de meting was gevonden. Bij het opmaken der tabel, die de waarde van deze weerstanden vermeldt, is de weerstand van $\frac{1}{2}$ gelijk 500 meter telegraafdraad genomen.

Uit de bovenstaande waarneming volgt

$$E_1 = E_2 \frac{A}{4998} \text{ en } E_1 = E_2 \frac{A}{5016}$$

A was gelijk 5013 meter telegraafdraad.

Het was natuurlijk onmogelijk den stroom in den galvanometer geheel te doen verdwijnen; ik beschouwde de intensiteit als nul, wanneer de uitslag niet grooter was dan 1 mm. De fout, die hierdoor veroorzaakt werd, was veel kleiner dan die, welke de onnauwkeurigheid in de bepaling der weerstanden met zich bracht. Intusschen zou ik zeker eene grootere nauwkeurigheid verlangd hebben, wanneer de schommeltijd van den magneet niet zoo langdurig ware geweest.

Toen ik nu de zinkzijde van het element door middel van twee kleine vlammen op eene constante temperatuur van 41° had gebracht, terwijl de koperzijde en het geheele andere element op de oorspronkelijke temperatuur 22° gebleven waren, vertoonde zich bij de sluiting een sterke stroom in den galvanometer, aantoonende, dat de intensiteit in den tak, waarin het verwarmde element geplaatst was, veel grooter was geworden. Dit verschijnsel werd natuurlijk in de eerste plaats veroorzaakt door de vermindering van den inwendigen weerstand, die het gevolg van de verwarming is. Door het inbrengen van bijna 65 Siemensche eenheden in den tak $AE_1B$ werd de stroom in den galvanometer opgeheven.

De bepaling van de verhouding der elektromotorische krachten geschiedde nu op volkomen dezelfde wijze als boven is aangegeven. De waarnemingen volgden elkander steeds op in dezelfde orde als in de bepaling, wier uitkomsten op Bladz. 111 zijn meegedeeld; men ziet, dat de weerstand, die tegenover C ingebracht moest

worden om den stroom in de brug te vernietigen, bij de eerste, derde en vijfde waarneming gelijk behoort te zijn. Ook bij de gewone temperatuur was dit niet volkomen het geval, maar nu het eene element gedeeltelijk verwarmd was, werden de afwijkingen veel grooter. Geen oogenblik was de intensiteit standvastig; nu eens werd de stroomsterkte in den tak $AE_1B$ grooter, dan weer kleiner, steeds werd zij voortdurend gewijzigd. Hierdoor werden de bepalingen, die ik op deze wijze gedaan heb, zoo onzeker, dat ik mij onthoud van het mededeelen der numerische resultaten, die ik verkregen heb. Ik vond even als Lindig, volgens de methode van Fechner werkende, heeft waargenomen, dat wanneer de zinkzijde verwarmd wordt, de electromotorische kracht vermindert; maar omtrent de grootte van die verandering kan ik niets bepaalds mededeelen, omdat mijne cijfers voor een zelfde temperatuursverschil te veel uiteenloopen.

Ik zocht eerst de voorname oorzaak van het mislukken mijner pogingen in de stroomingen, die natuurlijk in de hevelbuis moeten ontstaan, wanneer men het eene vat verwarmt, en werd daarin bevestigd door de ervaring, dat wanneer ik de opening der hevelbuis, die in de oplossing van zinkvitriool dompelde, niet door eene blaas afsloot, de veranderingen van den inwendigen weerstand of wel van de electromotorische kracht van het verwarmde element, een nog veel schadelijker invloed schenen uit te oefenen, zoodat ik volstrekt aan geene bepaling van de verhouding der electromotorische krachten kon denken. Maar toen ik nu, om het ontstaan van deze stroomingen zoo veel mogelijk te verhinderen de zinkzijde niet verwarmde, maar afkoelde door middel van ijs, terwijl de temperatuur van het kopervitriool 24° bedroeg, was de uitkomst even onbevredigend als vroeger. De onstandvastigheid der temperatuur in het bekerglas met zinkvitriool en in de hevelbuis is misschien op zich zelve reeds groot genoeg, om de aanzienlijke veranderingen van den inwendigen weerstand te veroorzaken, die zonder twijfel de onstandvastigheid van de stroomsterkte in de brug ten gevolge hadden, zonder dat men nog behoeft te denken aan de onregelmatige temperatuursverandering, die bij aanwezigheid van sterke stroomingen moet voorkomen. Ik geloof wel, dat, wanneer de galvanometer goed bruikbaar geweest ware, de electromotorische kracht volgens deze methode zou kunnen be-

paald worden, omdat dan de waarneming zoo veel korter behoeft te duren. Maar geen magnetiseeren scheen in staat te zijn, om aan den spiegel zijn vroeger magnetisme te hergeven. Er was echter eene bepaalde reden, die mij deed besluiten mij niet al te lang op te houden met de verbetering van den magneet, en voorloopig de methode van Bosscha te laten varen.

Het bleek mij namelijk, dat de weerstandbanken, hoe uitstekend ook boven rheochorden, in zoo ver als men bij de eerste werktuigen veel zekerder is van den weerstand dien men in den stroom wil brengen, bij dit speciale onderzoek groote bezwaren aanboden. De weerstand wordt namelijk, gelijk bekend is, uit den stroom gebracht, door het inzetten van metalen stoppen, en om zeker te zijn, dat een onvolledig contact geen meetbaren weerstand in den stroom laat, is het vooral noodig die stoppen stevig aan te draaien. Het uitnemen van elken weerstand kost dus een zekeren tijd, en evenzoo het inbrengen van elken weerstand, omdat natuurlijk de goed ingewrongen stoppen zich niet altijd in een oogenblik laten verwijderen. De handvatsels der stoppen van de gebruikte weerstandsbank waren niet zoo breed, dat men zonder veel krachtsinspanning eene krachtige wringing of trekking kon uitoefenen, en dus het uitnemen en inbrengen van weerstand snel genoeg kon doen plaats hebben. Deze omstandigheid werkte ongeveer even sterk als de te langdurige schommelingen der naald, tot de verlenging van den duur der waarnemingen, en zij was niet te verhelpen zonder eene groote verandering aan de weerstandsbank, of wel het gebruik van eene andere, die natuurlijk eerst weer eene reeks van weerstandsbepalingen zou vereischt hebben, waarmede een geruime tijd verloren gaat. Daar nu de verandering der intensiteit gedurende de waarnemingen zoo sterk is, dat men alleen wanneer zij zeer snel op elkander volgen op de vereischte nauwkeurigheid kan rekenen, ben ik ook niet tot de methode van Bosscha teruggekeerd, toen ik na verloop van een paar weken een anderen spiegel ontving, die beter aan de werking van den demper gehoorzaamde. De tijd heeft mij ontbroken om na te gaan, welke mate van nauwkeurigheid met een goeden spiegel bij het gebruik van mijne weerstandsbank te verkrijgen was.

Om in den korten tijd, die mij nog voor deze waarnemingen overbleef, eenig resultaat te verkrijgen, moest ik mij wenden tot de

methode van Fechner. Zij is toch de eenige, waarbij de verandering van den inwendigen weerstand zich niet op zoo storende wijze in de waarnemingen doet gevoelen. Ik moest dus trachten de fouten te elimineeren, die deze methode toegepast op het bepaalde geval bij mijne waarnemingen voorkomende, in zoo ruime hoeveelheid met zich mede kan brengen en die ik op bldz. 82 en vlgd. uitvoerig heb besproken. Ik noemde daar als bronnen van fouten, *vooreerst*, dat bij het gebruik van den spiegelgalvanometer voor grootere uitslagen de wet onbekend is, volgens welke de waargenomen afwijking bepaald wordt door de stroomsterkte: *ten tweede*, dat de waarnemingen slecht vergelijkbaar zijn, omdat de stand der klossen ten opzichte van den spiegel niet steeds dezelfde zijn zal; *ten derde*, dat het moeielijk is, wanneer men elementen van grooten inwendigen weerstand gebruikt, een uitwendigen weerstand in te brengen, groot genoeg om de fout op te heffen, die door de verandering van den inwendigen weerstand wordt veroorzaakt.

Ik heb eerst beproefd, eene gewone tangenten-boussole als meetinstrument te gebruiken, waardoor de twee eerste storende invloeden zouden weggenomen zijn. Maar de twee boussoles, die mij ten dienste stonden, en die ik bij mijne weerstandsbepalingen beschreven heb, waren niet gevoelig genoeg: de meest gevoelige gaf, wanneer de stroom door al de windingen ging, een uitslag van slechts 50 mm., terwijl de kijker en de schaal op 3360 mm. afstand van den spiegel geplaatst waren. Daar nu de aflezingsfout bij dit instrument, volgens het vroeger medegedeelde, aan weerszijden $^1/_{10}$ mm. kon bedragen, zoo was de mogelijke fout bij een uitslag van 50 mm. reeds 0.4 pc.. Wanneer nu de electromotorische kracht op zijn hoogst 4 pc. verandert, zoo als bij deze proeven te verwachten was, en de uitslag dus bijv. 52 wordt, zal de mogelijke fout even groot zijn. De mogelijke fout bij de bepaling van de vermeerdering der electromotorische kracht zou dus zijn 0.8 op de 4 geheelen, d. i. 20 pc.. Maar de vroeger besprokene langdurige slingertijd van de naald, in verband met de onregelmatige verplaatsing van het nulpunt, voorspelde mij nog vrij wat grootere fouten.

Ik moest dus den spiegelgalvanometer gebruiken, maar ik heb dien nooit aangewend, dan onder zoodanige omstandigheden, als

waarbij hij als een meetinstrument kan worden gebruikt. Bij eene afdeeling mijner waarnemingen, werden geene uitslagen afgelezen grooter dan 15′; bij eene andere afdeeling grootere, maar die slechts verschilden van 1° 24′ tot 1° 34′. Ik geloof veilig te mogen stellen, dat binnen deze grenzen de wet der tangenten doorgaat, en zoo meen ik de eerste bron van fouten bij mijne waarnemingen geheel te hebben weggenomen.

Het tweede bezwaar heb ik niet geheel kunnen uit den weg ruimen; maar ik kan toch eenige waarnemingen geven, die geheel vergelijkbaar zijn, omdat de klossen gedurende die waarnemingen volstrekt niet zijn verplaatst, en eenige andere die nagenoeg vergelijkbaar zijn, omdat de klossen daarbij zoo dicht mogelijk tegen den demper waren aangeschoven.

Den invloed, dien de derde bron van fouten kan uitoefenen, heb ik eenigszins meer uitvoerig onderzocht. Ik was door mijne vroegere waarnemingen vrij nauwkeurig bekend met het bedrag van de verandering in inwendigen weerstand, die mijn element vertoonde, wanneer ik de zinkzijde daarvan 20 graden verwarmde. Bij de bepalingen volgens de methode van Bosscha verricht had ik steeds eerst de twee elementen bij de gewone temperatuur met elkander vergeleken, daarna de zinkzijde van het eene verhit tot omstreeks 41°, en dan aangeteekend, hoeveel weerstand ik in de geleiding moest brengen om den stroom in de brug op nul te brengen. Hoewel het waarnemen van deze grootheid voor de bepaling van de electromotorische krachten volstrekt overtollig is, had ik haar toch aangeteekend, zoo als op bldz. 112 ter loops is meegedeeld. Het bleek mij dat de weerstand tusschen de zestig en zeventig Siemensche eenheden afwisselde, gemiddeld 65 S.E. bedroeg. Wanneer men nu aanneemt, zoo als zeker geoorloofd is, dat de electromotorische kracht der cel van Daniell door verwarming van de zinkzijde vermindert, dan volgt onmiddellijk uit deze waarneming, dat de inwendige weerstand van het element door de bovengenoemde verwarming met meer dan 65 S. E. afneemt. Wanneer in (Fig. 1) $E_1$ voorstelt het verwarmde element, $E_2$ het andere en men noemt

$e$ electromot. kracht van de elementen $E_1$ en $E_2$ voor de verwarming

$e - \triangle e$ electromot. kracht van $E_1$ na de verwarming

$w$ weerstand van de sluitingsdraden $AE_1B$ en $BE_2A$ voor de verwarming

$w - \triangle w$ weerstand van den sluitingsdraad $AE_1B$ na de verwarming

$r = 65$ S. E., weerstand, die moet ingebracht worden om den stroom in de brug op nieuw te vernietigen, zoo is

$$e - \triangle e = (w - \triangle w + r)\, i \qquad e = w\, i$$

$$\frac{e - \triangle e}{e} = \frac{w - \triangle w + r}{w}$$

$$\triangle w = r + \frac{\triangle e}{e}\, w$$

In deze formule kan voor $\frac{\triangle e}{e}$ volgens de proeven van Lindig 0.2 gesubstitueerd worden; $w$ is onbekend, maar bestaat hoofdzakelijk uit den inwendigen weerstand van het element bij de gewone temperatuur, daar overigens in de geleiding $AE_1B$ slechts een paar korte dikke koperdraden voorkwamen. Eene berekening van den inwendigen weerstand van het element, volgens cijfers van Becquerel, opgegeven in Wiedemann bldz. 194 en 180, die den specifieken weerstand van kwik en van mijne zinkvitriooloplossing in vergelijking met platina aangeven, deed mij vinden

$$w = 325 \text{ S.E.}$$

Ofschoon groote nauwkeurigheid bij deze berekening niet noodig was, bepaalde ik nog den weerstand bij de gewone temperatuur volgens de methode van Ohm; bij deze bepaling moest ik de tangenten-boussole gebruiken, die slechts een uitslag van 50 mm. vertoonde, wanneer het element zonder ingevoegden weerstand in den stroom gebracht was. De spiegel van den galvanometer sloeg namelijk ver buiten de schaal. De geringe uitslag van de naald der boussole deed geen groote nauwkeurigheid verwachten; ik vond door twee verschillende bepalingen, waarbij ik de bekende weerstanden 500 S.E. en 1000 S.E. in den stroom bracht, voor den totalen weerstand de volgende waarden

306.5 S.E.
310 „

Aan deze waarde kan ook $w$ gelijk gesteld worden, daar de weerstand van de windingen der boussole zeer gering is.

Ik meende op grond van deze waarnemingen te mogen onderstellen, dat de uitwendige weerstand van mijn element bij eene temperatuursverhooging der zinkzijde van 20° met ongeveer 70 S.E. vermindert, een resultaat dat vrij goed overeenstemt met de bekende waarnemingen over het bedrag der vermindering in weerstand van verwarmde vloeistoffen. Daar nu het temperatuursverschil bij mijne waarnemingen tot 60° moest bedragen, en de beide zijden van het element somwijlen gelijktijdig moesten worden verwarmd, meende ik den uitwendigen weerstand zoo groot te moeten nemen, dat ten minste het inbrengen van 200 S.E. geene verandering in de intensiteit gaf, die binnen de grenzen van de aflezingsfout viel.

Toen ik nu al de weerstanden, waarover ik beschikken kon: 10000 S.E. uit de weerstandsbank, de twee klossen ieder van 8000 windingen van den galvanometer, twee klossen ieder van 3500 windingen van een anderen galvanometer, en eindelijk den dunnen draad van een grooten Ruhmkorff'schen inductie-toestel in den stroom had gebracht, gaf het uitbrengen van 100 S.E., toen de spiegel een uitslag van 93 mm. vertoonde, eene vermeerdering van nagenoeg 0.2 mm., wat bij dezen zeer goeden spiegel vier maal grooter is dan de aflezingsfout. De totale weerstand, ten ruwste volgens Ohm's methode bepaald, bleek nagenoeg 45000 S.E. te zijn.

Ik deel het resultaat dezer metingen, gedaan om den invloed van de verandering van inwendigen weerstand te onderzoeken, zoo uitvoerig mede, omdat het mij toeschijnt, dat noch Lindig, noch Hoorweg, op dezen storenden invloed genoeg heeft gelet. Wat Lindig betreft, kan ik den totalen weerstand berekenen bij zijne eerste waarneming volgens de methode van Fechner, aannemende dat bij zijne meting volgens de methode van Ohm de klossen tegen den demper waren geschoven, even als bij de eerste bepalingen volgens de methode van Fechner, zoo als uit zijne opgave waarschijnlijk is, maar niet zeker blijkt, en verder gebruik makende van de cijfers, die ik later zal meedeelen voor de verhouding van de verandering der electromotorische krachten $Cu_t \mid Cu\,SO_4 \mid Cu_{t_1}$ en $Zn_t \mid Zn\,SO_4 \mid Zn_{t_1}$ bij een zelfde temperatuursverschil. Die rekening geeft mij ongeveer

17000 S. E.

Bij de grootte van de uitslagen die hij waarneemt, zou de correctie voor de verandering van den inwendigen weerstand zeker van belang geweest zijn. Maar waarschijnlijk komen de fouten, die het niet aanbrengen van deze correctie in zijne waarnemingen brengt, niet in aanmerking bij de andere, die hij maakt, door tot 400 mm. toe de correctie voor den dubbelen hoek weg te laten, en de wet der tangenten bij elken uitslag van den spiegelgalvanometer, als bewezen aan te nemen.

Bij Hoorweg vind ik met betrekking tot dit onderwerp alleen vermeld (1), dat als uitwendige weerstand, behalve de groote weerstand van den galvanometer, de dunne draad van een klein Ruhmkorff'sch inductie-werktuig in den stroom werd gebracht. Of die uitwendige weerstand groot genoeg was, is niet met zekerheid te bepalen. Maar dat het inbrengen van 20 el van een dunnen draad geen invloed op de afwijking had, zooals Hoorweg verder mededeelt, bewijst volstrekt niet, dat de ingebrachte weerstand groot genoeg was. Er wordt geen koperdraad gebruikt zoo dun, dat de weerstand van 20 ellen daarvan gelijk zou zijn aan de veranderingen in inwendigen weerstand, die bij temperatuursverhooging voorkomen in elementen van zoodanige samenstelling, als bij deze proeven gebruikt worden. Het is dus mogelijk, dat ook bij de proeven van Hoorweg aanzienlijke fouten door verandering van inwendigen weerstand zijn voorgekomen.

Mijne bepalingen, die hieronder volgen, zijn alle met den uitwendigen weerstand van 45000 S.E. volgens Fechner's methode gedaan. Gewoonlijk waren de uitslagen zoo klein, dat geene correctie voor de weerstandsverandering noodig was; bij de grootere uitslagen is de correctie zoo goed mogelijk aangebracht; voor eene weerstandsvermindering van 100 S.E. $^1/_{450}$; de grootte der weerstandsvermindering werd geschat naar de temperatuursverhooging en de bekende formulen voor den weerstand van de gebruikte vloeistoffen bij verschillende temperaturen. De grootste waarde der correctie was $^1/_{225}$. Ook de uitwendige weerstand kan natuurlijk veranderen, bijv. door temperatuursverhooging van het locaal. Ik heb deze bron van fouten niet kunnen bestrijden; de luchttemperatuur wisselde bij mijne waarnemingen van 20 tot 24 graden; aannemende dat de weerstand, die geheel uit koperdraad bestond, al de temperatuurswisselingen der

(1) t. a. p. bladz. 90.

lucht heeft gevolgd, kunnen hierdoor fouten van 1.2 pc. zijn ontstaan; het zou mij zeer weinig hebben geholpen bij elke waarneming de luchttemperatuur te noteeren, daar de weerstanden natuurlijk alle goed geïsoleerd waren, en dus ook gemakkelijk eene andere temperatuur konden hebben dan de lucht van het vertrek. Bij reeksen van waarnemingen echter, die binnen eenige uren op het midden van den dag afliepen, en tijdens welker duur de luchttemperatuur zelfs geene verandering van 1° heeft vertoond, zal deze invloed zich zeker niet hebben doen gevoelen en was de correctie voor den inwendigen weerstand daarom niet overbodig.

*a* Bepaling van de electromotorische kracht van *geamalgameerd zink* | *zinkvitriool* | *geamalgameerd zink.*

De twee bekerglazen werden met de oplossing van zinkvitriool gevuld en door de hevelbuis verbonden; in ieder bekerglas werd een geamalgameerd zinkstaafje geplaatst, dat ik in navolging van Hoorweg tot even onder het niveau van de vloeistof had bekleed met eene isoleerende stof (bij mijne waarnemingen asphalt), ten einde te voorkomen, dat de vloeistof bij de verwarming met nieuwe deeltjes metaal in aanraking zou komen, en dien tengevolge wijzigingen in de electromotorische kracht zouden ontstaan. De klossen van 16000 windingen werden tegen den demper geschoven; kijker en schaal waren op 1850 mm. van den spiegel verwijderd. Bij de sluiting vertoonde zich geen spoor van stroom in den galvanometer, maar toen het eene bekerglas verwarmd werd, vertoonde zich een duidelijke stroom, die van het koude naar het warme vat ging en zonder de minste stoornis met de temperatuur aangroeide, bij afnemende temperatuur verminderde, en bij gelijke temperatuur der plaatjes weder verdween. Ik heb deze waarneming driemaal gedaan; de uitkomsten van slechts twee waarnemingen zijn met elkander vergelijkbaar, omdat ik bij de derde waarneming een magneet in het vlak van den spiegel had opgesteld met het doel om de uitslagen grooter te maken. De grootere veranderlijkheid van het nulpunt, die ik aan zwakke trillingen van den magneet toeschreef, hebben mij den magneet bij de volgende waarnemingen weer doen verwijderen.

Ik wenschte voornamelijk de electromotorische kracht bij 60 graden temperatuursverschil te kennen, de electromotorische kracht dus der combinatie

$$Zn_t \mid Zn\,SO_4 \mid Zn_{t+60^0}$$

en dit was bij de hooge zomertemperatuur van de dagen, waarin deze en de volgende bepalingen gedaan werden, gemakkelijker dan anders te bereiken. In de plaats van olie bracht ik water in de koperen vaten, die de bekerglazen omgaven; werd dit water aan de eene zijde kokend gehouden, dan bereikte de vloeistof in het bekerglas eene maximumtemperatuur van 86, 87, 88 graden; wanneer nu bij het andere waterbad geene verwarming werd aangebracht, vertoonde de vloeistof in het andere bekerglas in den loop der waarnemingen temperaturen van 22 tot 27 graden; haar warmtegraad verhief zich eenigszins boven de luchttemperatuur, omdat de waterbaden dicht naast elkander geplaatst moesten worden, en de warmte van het eene zich langzamerhand voor een gedeelte aan het andere meedeelde. Zij waren wel door eene glasplaat gescheiden, maar raakten die glasplaat bijna, zooals uit de vroeger opgegeven afmetingen der hevelbuis af te leiden is. Het temperatuursverschil der baden bedroeg dus gewoonlijk iets meer dan 60°, wanneer het verwarmde vat zijne constante temperatuur had aangenomen; ik heb echter ook bij tusschenliggende temperatuursverschillen de electromotorische kracht waargenomen, maar ik moet opmerken, dat voor deze tusschenliggende verschillen bij mijne proeven, evenmin als bij die van Lindig de temperatuur van de verwarmde vloeistof constant is. Alleen bij het maximum was die zoo constant, als mogelijk is.

De waarnemingen geschiedden op de volgende wijze. Wanneer de vloeistof in het bekerglas gedurende eenigen tijd verwarmd was, noteerde ik, na goed roeren, de temperatuur aan de koude en aan de warme zijde, $t_k$ en $t_w$ in de volgende tabel; daarna stelde ik mij voor den kijker en teekende het nulpunt aan; een helper liet den stoom doorgaan, de afwijking werd afgelezen, de stroom afgebroken, het nulpunt genoteerd, nog eens de stroom doorgeleid enz., totdat gewoonlijk drie nulpunten en drie uitslagen waren opgeteekend. Was het laatste nulpunt waargenomen, dan teekende ik na goed roeren weder de temperatuur van de warme en de koude zijde op. Ik moet hierbij opmerken, dat bij deze en al de volgende waarnemingen de spiegel van den galvanometer vervangen was door een anderen, wiens bewegingen zeer goed gedempt werden. Als voorbeeld van de waarnemingen mogen de twee volgende dienen

| $t_k$ | $t_w$ | Nulp. | Uitsl. |
|---|---|---|---|
| 20.8 — 20.8 | 51.5 — 53.0 | 783.9 | 776.85 — 783.95 = — 7.1 |
| | | 784.0 | 776.8 — 784.0 = — 7.2 |
| | | 784.0 | 776.8 — 784.02 = — 7.22 |
| | | 784.05 | |
| 21.0 — 21.0 | 56.3 — 58.4 | 783.05 | 775.0 — 783.12 = — 8.12 |
| | | 783.2 | 774.95 — 783.12 = — 8.17 |
| | | 783.05 | 774.8 — 783.0 = — 8.2 |
| | | 782.95 | |

Bij de berekening dezer waarnemingen werd nu het gemiddelde genomen van de aanvangs- en eindtemperatuur $t_w$ en daarvan het gemiddelde van de twee waarden van $t_k$ afgetrokken. Zoo kwam ik tot een gemiddeld temperatuursverschil T. Het gemiddelde van de drie waargenomen uitslagen werd als maat van de electromotorische kracht bij het gevonden temperatuursverschil genomen. Is E de electromotorische kracht, zoo volgt dus uit bovenstaande waarneming

| | T | E |
|---|---|---|
| 52.25 — 20.8 = | 31.45 | 7.17 |
| 57.35 — 21.0 = | 36.35. | 8.16 |

Op deze wijze berekend, waren de uitkomsten der eerste waarneming

| Bij rijzende temperatuur. | | Bij dalende temperatuur. | |
|---|---|---|---|
| T | E | T | E |
| 11.1 | 2.02 | — 0.2 | 0.00 |
| 18.9 | 4.17 | + 4.8 | 1.08 |
| 23.9 | 5.23 | 11.1 | 2.65 |
| 28.9 | 6.21 | 17.4 | 3.87 |
| 31.0 | 6.74 | 23.3 | 5.09 |
| 33.1 | 7.14 | 29.6 | 6.60 |
| 34.8 | 7.52 | 35.2 | 7.87 |
| 36.6 | 8.05 | | |
| 38.1 | 8.18 | 39.5 | 8.78 |
| 41.3 | 9.06 | | |
| 45.0 | 10.19 | 45.5 | 10.30 |

| Bij rijzende temperatuur. | | Bij dalende temperatuur. | |
|---|---|---|---|
| T | E | T | E |
| 49.0 | 11.00 | | |
| 54.9 | 12.40 | 51.9 | 11.92 |
| 58.0 | 13.13 | | |
| 60.3 | 13.84 | | |

En van de tweede

| Bij rijzende temperatuur. | | Bij dalende temperatuur. | |
|---|---|---|---|
| T | E | T | E |
| 0.3 | 0.00 | 0.6 | 0.14 |
| 4.2 | 0.63 | 0.9 | 0.46 |
| 8.7 | 1.80 | 3.7 | 1.17 |
| 12.7 | 2.65 | 8.1 | 1.91 |
| 17.4 | 3.73 | 13.7 | 3.41 |
| 23.5 | 5.37 | 17.6 | 4.15 |
| 27.4 | 6.07 | 22.1 | 5.27 |
| 31.4 | 7.17 | 27.3 | 6.69 |
| 36.3 | 8.16 | 33.6 | 7.9 |
| 39.6 | 9.46 | 38.4 | 9.17 |
| 44.5 | 10.3 | 44.8 | 10.97 |
| 48.8 | 11.48 | | |
| 51.7 | 12.30 | | |
| 55.0 | 12.91 | 55.2 | 13.06 |
| 58.4 | 13.59 | | |
| 61.2 | 14.78 | | |
| 62.4 | 14.90 | | |
| 62.7 | 15.07 | | |

Beschouwen wij eerst elke der waarnemingen afzonderlijk, dan zien wij dat een zelfde temperatuursverschil eene zelfde electromotorische kracht geeft, hetzij de temperatuur der verwarmde vloeistof rijst of daalt. De overeenstemming der waarnemingen uit dit oogpunt beschouwd, is in elke der reeksen zoo goed als men verwachten kan, wanneer men bedenkt, dat men op geen halven graad zeker kan zijn van de temperatuur der verwarmde vloeistof, en wanneer men den invloed der aflezingsfouten overweegt. De cijfers

onder E voorkomende stellen toch te gelijker tijd het aantal mm. van den waargenomen uitslag voor; daar nu $\frac{1}{20}$ mm. goed kon afgelezen worden, was de aflezingsfout bij den grootsten uitslag, die waargenomen werd nog $\frac{1}{150}$, bij de kleinere uitslagen daarentegen veel grooter. Mijne bedoeling was alleen voor een temperatuursverschil van 60° nauwkeurige cijfers te verkrijgen; daarom heb ik mij niet gestoord aan de groote aflezingsfouten bij kleinere temperatuursverschillen, terwijl die voor het temperatuursverschil van omstreeks 60° bij de tweede van de bovenstaande waarnemingen en bij al de volgende, geheel onschadelijk gemaakt zijn door het groote aantal bepalingen, bij temperatuursverschillen van ongeveer 60° gedaan.

Minder goed is de overeenstemming tusschen de eerste en de tweede waarneming onderling. Een zelfde temperatuursverschil geeft bij de tweede steeds een eenigszins grooteren uitslag dan bij de eerste. Daar het verschil der beide waarden van E voor verschillende waarden van T vrij regelmatig klimt met den toenemenden uitslag, geloof ik niet, dat men hierbij te denken heeft aan veranderingen der electromotorische kracht buiten den invloed van de temperatuur; immers deze veranderingen zouden hoogstwaarschijnlijk eene afwijking geven, die niet zelve regelmatig met de temperatuur toenam. De waarnemingen zijn op twee verschillende dagen gedaan; de uitwendige weerstand kan dus verschillend zijn geweest; de klossen waren wel in beide gevallen tegen den demper aangedrukt, maar een klein verschil in stand blijft toch nog mogelijk. Ik neem als oorzaak van het waargenomen verschil uitsluitend deze twee onvolkomenheden van de methode aan; want noch bij deze twee waarnemingen, noch bij de derde is mij de geringste plotselinge stoornis voorgekomen, die aan verandering der electromotorische kracht kon doen denken.

Wanneer men de verschillende waarden van T met de verschillende waarden van E vergelijkt, dan komt men uit beide waarnemingen tot het resultaat, dat reeds door Lindig gevonden is, dat de electromotorische kracht der combinatie $Zn_t \mid Zn\,SO_4 \mid Zn_{t+T}$ niet toeneemt evenredig aan de eerste macht van het temperatuursverschil, maar dat de electromotorische kracht moet uitgedrukt worden door eene formule

$$E = \alpha\,T + \beta\,T^2$$

Ook mijne derde waarneming bevestigt dit volkomen. Mijne drie waarnemingen zouden zelfs voor $\alpha$ en $\beta$ ongeveer dezelfde waarden geven, wanneer ik afzie van de waarden van E voor kleiner temperatuursverschillen dan 15°, die om de grootte der aflezingsfouten niet kunnen gebruikt worden. Ik heb niet noodig geoordeeld de verhouding van het temperatuursverschil en de toeneming der electromotorische kracht, $\frac{\triangle E}{\triangle T}$ in verschillende gedeelten van de schaal, die men uit mijne waarnemingen zou kunnen afleiden, hierbij te voegen, of ook eene lijn te construeeren, die deze verhouding graphisch voorstelt; het aantal waarnemingen is te klein, en de temperatuursbepaling in de meeste gevallen te onnauwkeurig, om daaraan te denken. Alleen de niet-evenredigheid van de electromotorische krachten met de temperatuursverschillen schijnt mij toe geconstateerd te zijn; fouten uit de methode voortvloeiende kunnen bij mijne waarnemingen onmogelijk zoo groot geweest zijn, dat dit resultaat daaraan zou zijn toe te schrijven; $\frac{\triangle E}{\triangle T}$ wordt voor hoogere temperaturen iets grooter dan voor lagere, maar de verandering is niet groot; wanneer T met ongeveer 50 klimt verandert $\frac{\triangle E}{\triangle T}$ met ongeveer $^1/_{15}$ van zijne waarde. Volgens Lindig (1) zou de verandering iets grooter zijn; ik meen echter mijne waarnemingen beter te kunnen vertrouwen.

Bij deze waarnemingen even als bij de volgende werd nu, om te geraken tot een gemiddeld cijfer, dat de electromotorische kracht van het element bij een temperatuursverschil van 60° voorstelt, de electromotorische kracht evenredig ondersteld aan het temperatuursverschil tusschen de grenzen 55° en 65°, wat zeker geene fout in het resultaat geeft, wanneer men zoowel temperaturen onder als boven de 60° in de berekening opneemt. Alle temperaturen tusschen de genoemde grenzen werden bijeengeteld en hare som gedeeld op de som der overeenkomstige electromotorische krachten, en het quotient met 60 vermenigvuldigd. Uit deze berekening volgde

---

(1) t. a. p. bldz. 21 $\triangle E = 5.608 \triangle T + 0.0123 \triangle T^2$.

| | | |
|---|---|---|
| naar de eerste waarneming | | 13.68 |
| „ „ tweede | „ | 14.25 |
| | Gemiddeld | 13.97 |

voor de electromotorische kracht van het element $Zn_{25}$ | $Zn\,SO_4$ | $Zn_{85}$ uitgedrukt in mijne willekeurige eenheden. Deze eenheid stelde voor, zoo als uit het voorgaande genoegzaam blijkt, de electromotorische kracht van een element, dat met een weerstand van 45000 S.E. aan den spiegel van mijn galvanometer eene afwijking van een mm. deed aannemen, wanneer de klossen tegen den demper aangeschoven waren, en de kijker op 1850 mm. afstand verwijderd was.

*b.* Bepaling van de electromotorische kracht van *ongeamalgameerd zink* | *zinkvitriool* | *ongeamalgameerd zink.*

Geamalgameerde zinkelectroden geven in eene oplossing van sulphas zinci volstrekt geene polarisatie, en van daar zeker de ongestoorde gang der beschrevene waarnemingen, bij welke de stroom steeds weer nul werd, wanneer de temperatuur der twee electroden gelijk was geworden. Minder bevredigend waren de resultaten, toen ik in mijn element het geamalgameerde zink door ongeamalgameerd verving en de proef herhaalde. Ik achtte ook deze waarneming wenschelijk, omdat niemand nauwkeurig de verandering bestudeerd heeft, die het amalgameeren van het zink in het Daniell-element te weeg brengt, en omdat men uit de mechanische theorie der electrolyse tot het besluit moet komen, dat de electromotorische kracht van geamalgameerd zink in sulphas zinci hoogstwaarschijnlijk volgens eene andere wet moet veranderen, dan die van ongeamalgameerd zink in dezelfde vloeistof.

Ook bij deze waarnemingen vertoonde zich bij het verwarmen van een der polen een stroom, die van het koude naar het warme vat ging, en de stroomsterkte nam even regelmatig toe, als bij de eerste waarnemingen. Maar ten eerste openbaarde zich steeds bij de sluiting een zwakke stroom, ook wanneer de temperaturen der zinkstaafjes volkomen gelijk waren, en ik moest dus eenigen tijd wachten totdat die stroom constant was geworden. Ten tweede waren de electromotorische krachten, waargenomen voor een zelfde temperatuursverschil, eerst gedurende het rijzen en daarna bij het dalen der temperatuur in het verwarmde vat, nooit aan elkander gelijk. Eindelijk bleef er, wanneer de temperatuur der twee poolplaten weer volkomen gelijk was geworden, steeds een zwakke

stroom over, die van den oorspronkelijken altijd in grootte en somtijds in richting verschilde. Bijv.

| T | E |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 60 | 15 33 |
| 2.7 | 2.27 |
| —0.4 | 1.59 |

Er bleef dus een stroom in dezelfde richting als die door de verwarming ontstaan was. Eene andere waarneming gaf

| T | E |
|---|---|
| 0 | 0.3 |
| 60 | 13.86 |
| —0.9 | —1.05 |

Hier had de blijvende stroom dus de tegengestelde richting van den stroom, die door verwarming ontstaat. De waarde van E voor het temperatuursverschil 60, is in beide opgaven de gemiddelde uit acht waarnemingen, en op dezelfde wijze uit die waarnemingen afgeleid, als vroeger besproken is.

Wel bleek mij uit deze waarnemingen, dat de vermindering der electromotorische kracht van gewoon zink in zinkvitrioolopplossing bij eene bepaalde temperatuursverhooging zeer weinig verschilt van de vermindering der electromotorische kracht van geamalgameerd zink in dezelfde vloeistof door eene zelfde temperatuursverhooging. Ten gevolge van de storende invloeden bij de bepaling werkende, hebben echter de numerische resultaten omtrent de eerste electromotorische kracht verkregen, te weinig waarde om ze hier mede te deelen.

*c.* Bepaling van de electromotorische kracht van *koper* | *kopervitriool* | *koper*.

Bij deze bepaling werd weder volkomen dezelfde methode gevolgd. De koperplaatjes waren tot onder het niveau van de vloeistof met eene laag asphalt bedekt, en werden voor de proef in zuiver salpeterzuur gebracht, daarna goed afgespoeld, en nog vochtig in de bekerglazen geplaatst. Bij verbinding met den galvanometer, die volkomen als bij de vorige proeven was opgesteld, vertoonde zich gewoonlijk een uitslag van 2 à 3 mm.; deze uitslag was grooter dan die, welke door het indompelen van twee ongeamalgameerde zinkplaatjes in zinkvitriool ontstond.

Wanneer de plaatjes gedurende eenige minuten in de vloeistof hadden gestaan, verminderde de uitslag in vele gevallen, ook wanneer de stroom was afgebroken. Vertoonde zich geene vermindering van den uitslag, dan werden de plaatjes uit de vloeistof genomen en nog eens gereinigd. Door nu, òf eenigen tijd te wachten, òf wel de plaatjes herhaaldelijk te reinigen, heb ik steeds gezorgd, dat de oorspronkelijke uitslag niet meer dan 0.2 à 0.3 mm. bedroeg. Het was toch voor mijn doel noodig, de electromotorische kracht van het element $Cu_t \mid Cu\,SO_4 \mid Cu_{t_1}$ zoo nauwkeurig mogelijk met die van het element $Zn_t \mid Zn\,SO_4 \mid Zn_{t_1}$ te vergelijken; en daar ook bij deze bepaling de invloed der polarisatie te vreezen was, mochten geene voorzorgen verzuimd worden, om het resultaat zoo zuiver mogelijk te doen waarnemen. Bij de verwarming van het eene bekerglas met sulphas cupri gevuld, vertoonde zich een stroom van het koude naar het warme vat gaande en wiens intensiteit bij stijgende temperatuur sterker werd. Maar bij het dalen der temperatuur aan de verwarmde zijde, vertoonde zich hetzelfde verschijnsel, als bij ongeamalgameerd zink in zinkvitriool was waargenomen; de electromotorische krachten waren bij bepaalde temperatuursverschillen niet meer dezelfde, als die bij verwarming waren gevonden, en na volledige afkoeling van het verwarmde vat, bleef er een stroom bestaan, die bij de eerste waarneming in denzelfden zin gericht was als de stroom bij de verwarming ontstaande. Dit blijkt uit de volgende cijfers

| T | E |
|---|---|
| 0 | 0.18 |
| 60 | 14.80 |
| 0 | 2.68 |

De waarde van E voor $T = 60^0$ is hier de gemiddelde uit 2 waarnemingen. Het is bekend dat koperelectroden in kopervitriool gepolariseerd worden; intusschen kan de gewone polarisatie niet de oorzaak zijn van den blijvenden stroom, want zij zou een stroom in tegengestelde richting moeten achterlaten.

Toen ik bij eene tweede bepaling den stroom bij de aflezing van elken uitslag gedurende een iets langeren tijd had laten doorgaan, bemerkte ik zeer duidelijk den invloed van de gewone polarisatie. De uitslag was bij zestig graden temperatuursverschil veel minder

dan de vorige maal, en toen de temperaturen gelijk waren geworden, bleef er een stroom in de tegengestelde richting

| T | E |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 60 | 10.05 |
| — 1.0 | — 1.64 |

De waarde van E voor $T = 60^0$ is de gemiddelde van 9 waarnemingen.

Uit deze bepalingen volgt, dat bij de verwarming van eene der polen van het element *koper* | *kopervitriool* | *koper*, verschillende invloeden werkzaam zijn, die de zuivere waarneming van den invloed der temperatuur op de electromotorische kracht beletten. Om ten minste den invloed van de polarisatie zoo veel mogelijk buiten te sluiten, deed ik bij eene derde waarneming den stroom slechts gedurende een zoo korten tijd doorgaan, als strikt noodig was tot het aanteekenen van den uitslag. Deze waarneming leverde mij een meer voldoend resultaat; de stroom verdween geheel, wanneer de temperaturen op nieuw gelijk waren geworden. De onderstaande tabel vermeldt de uitkomsten.

| Bij stijgende temperatuur. | | Bij dalende temperatuur. | |
|---|---|---|---|
| T | E | T | E |
| 0 | 0 | 0 | 0.12 |
| 3.7 | 0.77 | 4.1 | 2.83 |
| 8 | 2.17 | | |
| 12.4 | 2.40 | 14.2 | 2.81 |
| 16.3 | 3.92 | | |
| 20.4 | 4.37 | | |
| 24.1 | 5.6 | | |
| 33.3 | 7.28 | 32.0 | 6.80 |
| 36.7 | 8.11 | | |
| 39.7 | 8.08 | | |
| 42.9 | 8.31 | | |
| 45.7 | 9.96 | 44.0 | 9.15 |
| 48.1 | 10.43 | | |
| 50.7 | 11.06 | | |
| 54.3 | 11.61 | | |
| 60.1 | 12.68 | 59.9 | 12.67 |

Volgens deze bepaling was dus de electromotorische kracht der combinatie bij 60° temperatuursverschil 12.68.

Intusschen had het resultaat der laatste bepaling mij nog niet zeer bevredigd. Dat de stroom weer geheel verdwijnt, wanneer de twee polen dezelfde temperatuur hebben aangenomen, kan zijn grond hebben, of daarin, dat noch de polarisatie, noch andere storende werkingen bij de waarneming hunnen invloed hebben doen gelden, of wel daarin, dat al de storende invloeden, die gedurende de waarneming werkten, elkander in evenwicht hielden op het oogenblik, dat de temperaturen der beide polen gelijk waren. Het laatste schijnt zelfs meer waarschijnlijk, wanneer men op den onregelmatigen loop der cijfers in sommige gedeelten der bovenstaande tabel het oog vestigt.

Ten einde mij nu omtrent deze vraag grootere zekerheid te verschaffen, zag ik er van af voor de tusschenliggende temperatuursverschillen bepalingen te doen, die toch nooit anders dan vrij ruwe benaderingen geven, maar verwarmde, terwijl de stroom voortdurend afgebroken was, de eene zijde van het element zoo snel mogelijk tot het constante maximum van temperatuur. Toen na de verwarming de stroom gesloten werd, had het element eene electromotorische kracht

| T | E |
|---|---|
| 62.3 | 12.63 |

en toen ik nu herhaaldelijk bij het maximum van temperatuur de electromotorische kracht bepaalde, steeds zorg dragende dat de stroom slechts gedurende oogenblikken gesloten bleef, verminderde de uitslag eenigszins, maar bleef toch tusschen 11.92 en 12.95 als uiterste waarden van achttien waarnemingen, bij welke het temperatuursverschil geen halven graad veranderde.

Om nu te onderzoeken, of eene polarisatie ontstaan was, die de electromotorische kracht, door verwarming ontstaande, tegenwerkt, gelijk ik vermoedde, bracht ik zoo snel mogelijk het warme plaatje in het koude vat, en het koude in het warme. De bestaande polarisatie moest dan, wanneer zij door het verwisselen der plaatjes niet in zoo ver gewijzigd werd, dat zelfs haar teeken veranderde, de electromotorische kracht versterken.

De uitkomst beantwoordde aan mijne verwachting; de electro-

motorische kracht van het element was bij eene eerste waarneming na het onderling verwisselen der gepolariseerde plaatjes

| T | E |
|---|---|
| 60.3 | 13.79 |

maar, zoo als ook te verwachten was, deze electromotorische kracht verminderde snel omdat de tegengestelde polarisatie, die de oorzaak der vermeerdering was, al vrij spoedig door den stroom werd vernietigd. De volgende waarnemingen gaven

| T. | E. |
|---|---|
| 61.5 | 12.85 |
| 61.5 | 12.97 |
| 61.7 | 13.08 |
| 59.3 | 12.77 |

Toen de plaatjes nu nog eens verwisseld werden, was de electromotorische kracht op nieuw vermeerderd.

| | |
|---|---|
| 58.9 | 13.78 |

maar bij de verdere waarnemingen bleef de uitslag vrij constant

| | |
|---|---|
| 59.0 | 13.68 |
| 58.1 | 13.34 |
| 57.3 | 13.46 |
| 57.5 | 13.67 |

Andere waarnemingen op volkomen dezelfde wijze gedaan, gaven steeds hetzelfde resultaat; ik kon door het verwisselen der plaatjes van het element den invloed der polarisatie duidelijk aantoonen, en wel des te duidelijker, naarmate ik den stroom langer had laten doorgaan (altijd binnen de grenzen tot welke zich mijne waarnemingen hebben uitgestrekt). Toen ik bij eene mijner proeven den stroom 20 min. lang had laten doorgaan, vond ik voor de electromotorische kracht

| T. | E. |
|---|---|
| 64.4 | 13.24 |

en toen ik nu de plaatjes verwisselde steeg de electromotorische kracht tot

| | |
|---|---|
| 66.0 | 17.13 |

Deze omgekeerde polarisatie verminderde echter in het algemeen veel langzamer dan men a priori zou verwachten.

Ik heb dit onderzoek naar den invloed der polarisatie, juist in deze elementen, waar men misschien het beste verwachten kan, hare onverklaarde werkingen nader te leeren kennen, niet ver genoeg voortgezet, om daarvan eenigszins volledige resultaten te kunnen afleiden. Voor mijn doel was het volgende resultaat voldoende, dat met zekerheid uit mijne proeven volgt:

Wanneer men zorgt, dat de stroom in het element $Cu_{250}$ | $CuSO_4$ | $Cu_{850}$ slechts gedurende korte tijden, 5 à 6 seconden, wordt gesloten, terwijl de som dezer tijden niet meer dan vijf minuten bedraagt, dan is de gewone polarisatie, die een stroom verwekt, tegengesteld aan den primairen stroom, niet in staat een meetbaren invloed uit te oefenen op het resultaat der metingen.

Verder volgt uit mijne waarnemingen met groote waarschijnlijkheid een resultaat, dat mij onverklaarbaar is gebleven. Wanneer men namelijk bij hetzelfde element, het eene koperplaatje gedurende langen tijd op eene zelfde hoogere temperatuur houdt, dan neemt de electromotorische kracht van de combinatie voortdurend toe, de electrische spanning van verwarmd koper tegenover kopervitriool (1) wordt dus voortdurend kleiner.

Het aantal waarnemingen, waarop deze stelling berust is slechts vier, maar bij elke van die werd op volkomen dezelfde wijze een langzaam stijgen der electromotorische kracht tot een bedrag van 2 à 3 eenheden geobserveerd, wanneer de invloed der polarisatie door het omwisselen der plaatjes geëlimineerd werd. Bij het omwisselen der plaatjes vertoonde zich steeds eene vermeerdering der electromotorische kracht; bij het sluiten van den stroom na

---

(1) Ik gebruik hier en op enkele andere plaatsen het woord spanning, in een zin, die daaraan niet behoort te worden gegeven. Spanning is de kracht van een ongesloten keten, electromotorische kracht de drijvende kracht van een gesloten keten. Maar ook het laatste woord scheen mij hier niet juist; verwarmd koper ontwikkelt in kopervitriool op zich zelf geene electromotorische kracht. Er zou in plaats van spanning moeten staan: het arbeidsaequivalent der ontleding van Cu | $SO_4$ t onder zoodanige omstandigheden, dat het afgescheiden koper zich op eene koperplaat afscheidt. Deze uitdrukking scheen mij wat lang. Daar nu in deze geheele verhandeling slechts eene enkele maal gesproken wordt over spanningen in den eigenlijken zin (Hoofdstuk I bladz. 24), meende ik voor de welluidendheid eene enkele maal het woord spanning in een anderen zin te mogen gebruiken.

die verwisseling eene vermindering, die wanneer de stroom vele malen achtereen gesloten werd, zwakker en zwakker werd, en in enkele gevallen zelfs in eene geringe vermeerdering overging. Werden de plaatjes dan weer omgewisseld, zoo werd eene sterke vermeerdering waargenomen, en het cijfer voor de electromotorische kracht na de tweede verwisseling der plaatjes verkregen, was steeds grooter dan dat na de eerste. Bij sluiting van den stroom volgde dan weer eene vermindering van de electromotorische kracht, die bij de eerste bepalingen duidelijk merkbaar was, bij de volgende al minder en minder werd; na de derde omwisseling werd een grooteren uitslag waargenomen, dan na de tweede, en zoo herhaalden zich de verschijnselen regelmatig, alsof er eene oorzaak aanwezig was, die aanhoudend de spanning van het koperen plaatje in de verwarmde vloeistof kleiner deed worden, en die in verband met de gewone polarisatie de beschrevene verschijnselen voortbracht.

Ik heb onderzocht of deze voortdurende vermindering der spanning aan de verwarmde zijde ook te verklaren was door de vermeerdering der concentratie van de vloeistof, die natuurlijk ontstaat, wanneer men de oplossing gedurende langen tijd op eene temperatuur van omstreeks 85° houdt. Eenige waarnemingen, bij welke ik gedurende de verwarming de concentratie constant hield door het inbrengen van zoo veel gedestilleerd water, dat de vloeistof steeds een zelfde niveau behield, gaven geen beslissend resultaat. Om nu eenige zekerheid te verkrijgen omtrent de grootte van den invloed, dien de concentratie uitoefent, vergeleek ik de spanning van koper in eene sterke oplossing van sulphas cupri, met de spanning van hetzelfde metaal in eene meer verdunde oplossing. De toestel, die mij voor dit onderzoek diende, verschilde zeer weinig van de eenvoudige inrichting, die ik bij mijne andere waarnemingen gebruikt had. De twee bekerglazen werden verbonden door eene hevelbuis, die in het midden van haar horizontaal gedeelte was doorgesneden (Fig. 9) en waarvan de eene helft in het punt A door eene blaas was afgesloten, en door middel van eene caoutchoukbuis met het andere gedeelte was verbonden. Het been ADE, dat ook in E door eene blaas werd gesloten bevatte de verdunde oplossing van sulphas cupri (s. g. 1.08), terwijl ook het bekerglas B met diezelfde oplossing gevuld werd. In het been

AFG daarentegen, en in het vat C was eene sterke oplossing van sulphas cupri (s. g. 1.22). Wanneer ik nu in de bekerglazen B en C koperen plaatjes dompelde, en deze plaatjes met den galvanometer verbond, waren de stroomen, die deze combinatie opleverde, niet sterker dan die welke twee koperen plaatjes bijna altijd vertoonen, wanneer zij tegenover elkander in eene zelfde oplossing van kopervitriool worden geplaatst. Hoe vele malen de plaatjes ook in de vloeistof werden bewogen en goed geschud; hoe dikwijls zij ook uit de vloeistof genomen en op nieuw gereinigd werden: er vertoonde zich geen sterker stroom, dan die met een uitslag van 2 mm. overeenkomt. De richting van dezen stroom veranderde herhaaldelijk van teeken.

De electromotorische kracht van eene combinatie *koper* | *kopervitriool* (1.22) | *kopervitriool* (1.08) | *koper*, is dus zoo gering, dat zij in rangorde behoort te staan naast de electromotorische krachten, die hun oorsprong vinden in verschil in hardheid, uitgegloeid of niet uitgegloeid zijn, ongelijktijdig indompelen en dergelijke physische invloeden.

Toen ik, nadat de uitslag bij de gewone temperatuur constant was geworden, de zijde van dit element, waar zich de sterke oplossing bevond, tot op het maximum verwarmde, vond ik als electromotorische kracht

| T | E |
|---|---|
| 65.5 | 12.57 |

dat is dus iets geringer, dan die, welke bij gelijke sterkte der oplossing aan beide zijden, door eene even sterke verwarming ontstaat.

De invloed der concentratie op het waargenomen verschijnsel is dus minstens zeer twijfelachtig.

Ofschoon ik niet verwachtte, dat de spanning van galvanisch neergeslagen koper tegenover kopervitrioolplossing zooveel zou afwijken van die van gewoon koper in diezelfde vloeistof, heb ik toch een paar waarnemingen gedaan met het doel om te onderzoeken of hierin misschien de oorzaak van het waargenomen verschijnsel te zoeken was. Twee waarnemingen, waarbij ik een plaatje dat gedurende een uur in de verwarmde vloeistof van mijn *koper* | *koper* element als positieve pool gediend had, tegenover een afgebeten koperplaatje stelde, gaven mij beide voor deze combinatie

eene electromotorische kracht van 0.4. De stroom ging in de vloeistof van het afgebeten plaatje naar het galvanisch verkoperde. De electromotorische kracht der combinatie was echter veel te gering, om de sterke vermeerdering te verklaren, die door mij was waargenomen.

Toen ik later een koperplaatje, dat gedurende 12 uren als positieve pool van een gesloten Daniell-element had gediend, en dat nagenoeg geheel met galvanisch neergeslagen koper overdekt was, tegenover een afgebeten plaatje stelde, vertoonde zich een duidelijke uitslag van 3.5 mm, die een stroom aantoonde van het galvanisch verkoperde naar het afgebeten plaatje, dus tegengesteld in richting aan dien van de twee eerste waarnemingen.

Ik kan als resultaat van mijne waarnemingen aangaande het element $Cu_{250} \mid CuSO_4 \mid Cu_{850}$ afleiden: vooreerst, dat zijne electromotorische kracht vrij aanmerkelijk, tot minstens 30 pc. gewijzigd wordt door invloeden, die nog niet bekend zijn. Ten tweede, dat het bedrag van de electromotorische kracht, voor het geval, dat de temperatuur van 85° nog slechts gedurende hoogstens een kwartieruurs aan de verwarmde koperzijde is meegedeeld, iets geringer is dan die van het element $Zn_{250} \mid ZnSO_4 \mid Zn_{850}$: wanneer deze laatste electromotorische kracht wordt voorgesteld door

14,

dan ligt de eerste tusschen

12 en 13.

*d.* Bepaling van de electromotorische kracht van *geamalgameerd zink | verdund zwavelzuur | geamalgameerd zink.*

Ofschoon deze bepaling eigenlijk buiten het plan van mijn onderzoek was gelegen, zoo vond ik de gelegenheid, die mij de inrichting van mijne waarnemingen aanbood, te goed, om ze te laten voorbijgaan, zonder ook met deze combinatie eene meting te beproeven. Men vindt toch, zoo als ik vroeger heb medegedeeld, over de verhouding der spanning van zink in verdund zwavelzuur bij hooger temperatuur (1) tegengestelde berichten bij de twee waarnemers, die zich met de quaestie hebben bezig gehouden. Lindig vond geene verandering van spanning, Hoorweg

(1) Bij het woord spanning vergelijke men de noot op blz. 132.

eene vermindering zoo als bij al de andere onderzochte vloeistoffen.

De tijd heeft mij ontbroken, om zoo vele waarnemingen te doen, dat ik deze vraag voor goed zou kunnen beslissen; ik vermeld alleen wat ik gezien heb.

Toen ik in de normaal-zwavelzuur oplossing der chemici, 49 gram zwavelzuur-eerste-hydraat per liter bevattende, geamalgameerde zinkstaafjes plaatste, die tot onder het niveau van de vloeistof met asphalt waren bedekt, vertoonden zich bij de gewone temperatuur steeds stroomen van zoo groote intensiteit, dat ik er niet toe ben overgegaan, om het eene plaatje te verwarmen. De electromotorische kracht van deze combinatie was bij gelijke temperatuur der poolplaten, somwijlen grooter, dan die van *zink* | *zinkvitriool* | *zink*, bij een temperatuursverschil van 60°. Zij was daarbij zoo onstandvastig, dat de stroom in weinige minuten herhaaldelijk van richting veranderde.

Eene meer constante intensiteit werd slechts verkregen, toen ik het normaal-zwavelzuur met zoo veel water verdunde, dat het soortelijk gewicht op 1.0066 gedaald was. Bij het gebruik van deze vloeistof bleef de uitslag bij de gewone temperatuur na eenigen tijd constant op 1.5 à 2 mm. Bij verwarming van een der beide bekerglazen, vertoonden zich echter zoo hinderlijke verschijnselen, dat eene zelfs ruwe bepaling der electromotorische kracht onmogelijk bleek te zijn. Men kon, nadat de vloeistof aan de eene zijde was verwarmd geworden, den stroom in den galvanometer naar willekeur van richting doen veranderen. Liet men de vloeistof volkomen in rust, dan toonde de galvanometer een stroom aan, die van het koude naar het warme vat ging; werd dan aan de warme zijde goed geroerd, dan ontstond een stroom gewoonlijk van ongeveer gelijke sterkte, maar die nu van het warme naar het koude vat ging; de naald van den galvanometer, die bijv. vóór het roeren eene constante afwijking van + 5 mm. vertoonde, zette zich bij den aanvang van het roeren onmiddellijk in beweging naar het nulpunt, en bereikte aan de tegengestelde zijde ook een uitslag van 5 mm.. Het geamalgameerde zink was bij hoogere temperatuur niet tegen de werking van het zuur bestand en bedekte zich met gasbellen. Vreemd schijnt mij nu vooral de volgende, goed geconstateerde waarneming, dat het wegstrijken

van die gasbellen met een roerstaafje een invloed had, tegengesteld aan dien van het roeren: door het verwijderen van deze gasbellen werd de stroom versterkt, die van het koude naar het warme vat ging. De uitslagen, die ik ook bij een temperatuursverschil van 60° naar eene der beide zijden verkreeg, waren nooit grooter dan 8 mm. en schijnen dus wel aan te toonen, dat in elk geval de vermindering der spanning van zink in zwavelzuur van de gebruikte sterkte geringer is, dan die van koper in kopervitriool. Ik heb deze waarneming tweemaal gedaan; de beide proeven gaven aanleiding tot dezelfde opmerkingen, die medegedeeld zijn.

Het is mij niet gelukt de electromotorische krachten bij de bepaling *a*, *b* en *c* gevonden, van mijne willekeurige eenheden tot de absolute maat te herleiden. De eenvoudigste weg daartoe, en de eenige, die mijn beperkte tijd mij toeliet, is de vergelijking der electromotorische krachten met eene electromotorische kracht, die in absolute maat bekend is. Een thermo-element kon ik niet tot deze vergelijking gebruiken, omdat de electromotorische kracht daarvan zelve zoo onnaauwkeurig bepaald en misschien zoo onstandvastig is, dat een langdurig onderzoek omtrent het thermo-element zelf had behooren vooraf te gaan. Het natuurlijkste was wel, het Daniell-element als normaal-element te gebruiken. De vergelijking der gemeten electromotorische krachten, met die van het Daniell-element moest natuurlijk volgens Fechner's methode geschieden, en bij deze vergelijking worden de uitkomsten geheel onzeker door de onbruikbaarheid van den spiegelgalvanometer als meetinstrument. Wanneer de galvanometer, weerstand, schaal en kijker volkomen op dezelfde wijze als bij de bepalingen *a*, *b* en *c* waren ingericht, gaf het Daniell-element aan den spiegel eene afwijking van 851 mm.. Het is echter blijkens het voorgaande onmogelijk om ook bij zoo groote afwijkingen de intensiteit uit de waargenomen afwijking af te leiden. Werden de klossen van den demper verwijderd, dan verminderde natuurlijk de uitslag dien het Daniell-element gaf, en evenzoo ook de uitslag van de elementen van Lindig. In elk geval bleef echter de uitslag van het Daniell-element minstens 60 maal grooter dan die der andere. Neem ik aan, zoo als Lindig doet, dat de intensiteiten evenredig zijn aan de uitslagen, bijv. tot 200 mm. dan geven mij eenige niet zeer nauwkeurige

metingen, bij welke de klossen van den galvanometer op 4, 5 of 6 cm. afstand van den demper gesteld werden, voor de waarde der electromotorische kracht van het element $Zn_{25^0}$ | $Zn\,SO_4$ | $Zn_{85^0}$ getallen, die uiteenloopen van $1.76 \times \frac{D}{100}$ tot $1.57 \times \frac{D}{100}$, wanneer D de electromotorische kracht van het Daniell-element voorstelt. De cijfers geven echter eigenlijk alleen eene vergelijking van de uitslagen, en niemand kan met zekerheid beslissen of niet misschien de verhouding der electromotorische krachten zelfs met 100 pc. van die der uitslagen verschilt.

*e.* Bepaling van de verandering der electromotorische kracht van het element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper*, bij verwarming van de zinkzijde of de koperzijde.

Het element, dat mij bij de eerste waarnemingen van deze bepaling diende, was hetzelfde, dat ik voor de metingen volgens de methode van Bosscha gebruikt had, en dat op blz. 109 beschreven is. De kijker en de schaal bleven op dezelfde plaats, de uitwendige weerstand was nog altijd 45000 S. E.; aan den galvanometer werden de klossen, die bij de overige bepalingen tegen den demper aangeschoven waren, op 6 cm. afstand van den demper geplaatst, ten einde den uitslag niet al te groot te doen worden. Ik vond, dat de verwarming der zinkzijde vermindering der electromotorische kracht, de verwarming der koperzijde vermeerdering geeft, en de cijfers bij verschillende temperaturen verkregen, vertoonden gewoonlijk een zeer regelmatigen loop. Om zulk een waarneming echter beslissend te doen zijn, schijnt het mij noodig, dat de electromotorische kracht na de afkoeling weer nagenoeg gelijk wordt aan de oorspronkelijke. Dit kon ik bij deze eerste waarnemingen nooit verkrijgen; de electromotorische kracht was na de verwarming blijvend gewijzigd, tot 2 à 3 pc.. Nog erger was intusschen de omstandigheid, dat somwijlen plotselinge veranderingen tot een bedrag van 5 pc. optraden. Ik zocht de oorzaak van deze plotselinge veranderingen voornamelijk in veranderingen van de oppervlakte der metalen. Volgens de constructie van het element kon bij sommige waarnemingen eene kleine hoeveelheid van de oplossing van sulphas cupri tot in de nabijheid van de zinkplaat geraken, bij andere niet. Juist bij de eerste waarnemingen openbaarden zich die plotselinge veranderingen, bij de tweede niet.

Om deze bezwaren zoo veel mogelijk te overwinnen, richtte ik den toestel (Fig. 9), op bldz. 133 beschreven, als Daniell-element in. Ik vulde de eene helft A F G der hevelbuis met zinkvitriooloplossing, de andere helft A D E met kopervitriooloplossing en de vaten C en B met dezelfde vloeistoffen, als die in het overeenkomstig gedeelte der hevelbuis waren bevat. De uiteinden der hevelbuis E en G waren door blazen afgesloten. Werd nu een der bekerglazen of wel beide verhit, en ging de stroom door, dan werd er wel na verloop van eenigen tijd in de beide beenen der hevelbuis geene zuivere vloeistof meer gevonden, maar ik verwachtte, dat het vrij lang zou duren voordat de vloeistof rondom de polen was verontreinigd geworden. In zoo verre heeft de ervaring mij in deze verwachting niet teleurgesteld, dat plotselinge veranderingen der electromotorische kracht gedurende de verwarming bij dit tweede element nooit zijn voorgekomen.

De uitslag, dien het element aan den spiegel mededeelde, was gemiddeld 92.5 mm., en de grootste afwijking, die bij verwarming verkregen werd, nog geen 5 mm.. Tusschen deze grenzen, 87.5 en 97.5 mm. meende ik zonder merkbare fout, den tangens van den dubbelen hoek van uitslag, dat is eenvoudig de op de schaal afgelezen afwijking, evenredig te kunnen stellen aan de intensiteit. Voor de verandering in inwendigen weerstand door de verwarming ontstaande, bracht ik bij deze waarnemingen de correctie aan, die vroeger door mij is besproken. De gang van het grootste deel der waarnemingen was de volgende.

De electromotorische kracht van het element werd bepaald bij de gewone temperatuur, herhaaldelijk met tusschenpoozen van ongeveer vijf minuten. Was die electromotorische kracht genoegzaam constant, dan werd de zinkzijde van het element zoo spoedig mogelijk op het maximum van temperatuur gebracht. Ik heb afgezien van het waarnemen der electromotorische kracht bij tusschenliggende temperatuursverschillen, omdat, wanneer de vloeistof langzaam verwarmd wordt, de duur der proef aanmerkelijk wordt verlengd, waardoor de kans op verandering der electromotorische kracht door storende invloeden, natuurlijk vermeerdert. Wordt daarentegen de vloeistof snel verwarmd, dan hebben bepalingen bij stijgende temperatuur gedaan, zeker geene de minste waarde, omdat men dan al licht op geen vijf graden nauwkeurig de tem-

peratuur der aanrakingsplaatsen van metaal en vloeistof kent. De bepalingen gedurende de verwarming gedaan, brengen ook nog het nadeel mede, dat zij bepaaldelijk aanleiding geven tot het ontstaan van polarisatie, die niet uitblijven kan, wanneer men den stroom dikwijls sluit, en omtrent wier grootte in de cel van Daniell onder deze omstandigheden niets bekend is. Had de zinkzijde het maximum van temperatuur bereikt, dan werd de electromotorische kracht eenige malen bepaald; daarna ook de koperzijde verwarmd, terwijl de zinkzijde op het maximum werd gehouden. Was ook de koperzijde op ongeveer dezelfde temperatuur gekomen, wat na ongeveer tien minuten het geval was, dan werd de electromotorische kracht weder eenige malen bepaald. Dan werd de zinkzijde afgekoeld tot de temperatuur der omgeving, terwijl het kopervitriool op het maximum werd gehouden. Zoo spoedig de temperatuur van het zinkvitriool gelijk was geworden aan die der lucht, hetgeen door het inbrengen van koud water in het waterbad in den tijd van een half uur plaats vond, had eene vierde serie bepalingen van de electromotorische kracht plaats. Eindelijk werd ook de koperzijde afgekoeld, en de electromotorische kracht nog eenmaal bij de gewone temperatuur waargenomen.

Het zink en het koper waren ook bij deze waarnemingen tot onder het niveau van de vloeistof met eene laag asphalt bedekt; het niveau van de vloeistof werd door het ingieten van gedestilleerd water steeds op nagenoeg dezelfde hoogte gehouden.

Slechts ééne volledige waarneming heb ik met het aldus ingerichte element zonder stoornis kunnen volbrengen; zij gaf mij aan het einde nagenoeg denzelfden uitslag als aan het begin; ik deel hare uitkomsten mede in de hieronder volgende tabel, en daarna nog eenige gemiddelde uitkomsten van andere waarnemingen, bij welke ik alleen de zink- of de koperzijde verwarmde. In het laatste geval is de kans op storingen veel geringer; wordt toch de vloeistof aan beide zijden verwarmd, dan worden al de blazen door de warme vloeistof zoodanig veranderd, dat zij de vochten zeker op geheel andere wijze zullen doorlaten, dan voor de verwarming. Hoe meer kans er is, dat de vloeistoffen gemengd zullen worden, des te meer kans is er op veranderingen van de electromotorische kracht buiten den invloed van de temperatuur.

In de volgende tabel beteekent $t_z$ de temperatuur van het zink-

vitriool, $t_k$ die van het kopervitriool, $J$ de waargenomen uitslag. Elke waarde van $J$ in deze tabel is weer de gemiddelde van minstens drie uitslagen, verkregen op dezelfde wijze als bij al de vorige bepalingen (zie b dz. 121)

| | $t_z$ | $t_k$ | $J$ |
|---|---|---|---|
| | 23.0 | 22.2 | 92.46 |
| | „ | „ | 92.45 |
| I. | „ | „ | 92.48 |
| | „ | „ | 92.92 |
| | „ | „ | 93.31 |
| | — | | |
| | 85.2 | 22.5 | 88.64 |
| | 87.0 | 22.8 | 88.52 |
| II. | 87.6 | 22.9 | 88.99 |
| | 87.4 | 23.0 | 88.57 |
| | 87.6 | 23.0 | 88.66 |
| | — | | |
| | 88.8 | 86.8 | 92.63 |
| | 88.9 | 87.8 | 92.38 |
| III. | 88.7 | 88.3 | 92.55 |
| | 87.5 | 88.6 | 92.30 |
| | 87.2 | 88.4 | 92.31 |
| | — | | |
| | 25.3 | 87.0 | 96.65 |
| | 24.2 | 87.3 | 96.99 |
| IV. | 23.5 | 87.5 | 97.16 |
| | 22.9 | 87.3 | 97.07 |
| | — | | |
| | 23.2 | 22.6 | 92.52 |
| | 23.5 | 22.2 | 92.54 |
| V. | 23.7 | 22.0 | 92.64 |
| | 23.6 | 23.8 | 92.77 |
| | 23.8 | 24.7 | 92.88 |

Voor elke serie het gemiddelde nemende uit de waarnemingen, verkrijgt men

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 23.0 | 22.2 | 92.72 |
| II. | 87.0 | 22.8 | 88.68 — 0.2 |
| III. | 88.2 | 88.0 | 92.43 — 0.4 |
| IV. | 24.0 | 87.3 | 96.97 — 0.2 |
| V. | 23.6 | 23.1 | 92.67. |

De correctie heb ik hier achter gevoegd; 0.2 is de vermeerdering van den uitslag voor het uitbrengen van 100 Siemensche eenheden, 0.4 voor het uitbrengen van 200 S. E..

Wanneer men nu de gemiddelde waarde van serie I en V beschouwt als den uitslag voor de temperatuur 23° en men noemt de electromotorische kracht bij die temperatuur 100, zoo is

| $t_z$ | $t_k$ | E | |
|---|---|---|---|
| 87.0 | 22.8 | 95.45 | (*a*) |
| 88.2 | 88.0 | 99.3 | (*b*) |
| 24.0 | 87.4 | 104.4 | (*c*) |

Men ziet, dat de einduitkomst nog niet zeer bevredigend is; reduceert men de cijfers onder (*a*) en (*c*) verkregen tot een zelfde temperatuursverschil, dan bemerkt men, dat het cijfer onder (*b*) behoorde te zijn 99.8...

Eene waarneming, waarbij ik alleen de zinkzijde verhitte, gaf mij als gemiddelde

| $t_z$ | $t_k$ | E |
|---|---|---|
| 83.4 | 20.8 | 95.0 |

Eene andere, waarbij alleen de koperzijde verwarmd werd

| | | |
|---|---|---|
| 21.8 | 87.5 | 104.9 |

Eene derde, waarbij beide tegelijkertijd werden verwarmd

| | | |
|---|---|---|
| 88.8 | 89.1 | 100.4. |

Het resultaat, dat met groote waarschijnlijkheid uit deze waarnemingen volgt, is, dat bij een element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper*, wanneer de vloeistoffen de sterkte hebben, die ik vroeger heb opgegeven

ten eerste, eene verwarming der zinkzijde van 60° eene vermindering der electromotorische kracht geeft van 4.5 pc., waarschijnlijk iets meer;

ten tweede, dat eene verwarming der koperzijde van 60° eene vermeerdering geeft ook van circa 4.5 pc., waarschijnlijk iets minder;

ten derde, dat bij verwarming van de beide zijden van het element ten bedrage van 60°, de verandering te gering is, om met nauwkeurigheid te kunnen worden gemeten.

Dit laatste resultaat heb ik volkomen bevestigd gevonden, bij het onderzoek van een element van de gewone constructie maar van kleiner afmetingen, dan gewoonlijk gebruikt worden. Een koperen cilinder werd geplaatst in een bekerglas, dat met de oplossing van

kopervitriool gevuld was; binnen den cilinder was een poreuse pot met zinkvitrioolplossing, waarin een staafje geamalgameerd zink dompelde. Toen ik dit element in zijn geheel in een waterbad verwarmde, was de verandering der electromotorische kracht zeer gering; gedurende de verwarming steeg zij van 100 tot hoogstens 101, bij de afkoeling bleef zij regelmatig onder de oorspronkelijke sterkte, maar werd nooit minder dan 99. De geringe verandering, die zij onderging, moet zonder twijfel voor een groot deel worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat gedurende de verwarming de temperatuur van het kopervitriool steeds eenige graden hooger was dan die van het zinkvitriool, terwijl gedurende de afkoeling natuurlijk de verhouding juist omgekeerd was. Wanneer een poreuse pot de beide vloeistoffen scheidt, dan kan deze omstandigheid niet vermeden worden. Van daar dat deze waarneming niet volkomen vergelijkbaar is met de vorige. Hare uitkomst leidde echter tot hetzelfde resultaat: dat namelijk de verwarming van het Daniell-element in zijn geheel tot 60° hooger, de electromotorische kracht zeker niet meer verandert dan tot 0.5 pc. van haar bedrag.

*f.* Waarneming omtrent de verandering van de electromotorische kracht van een gewoon Daniell-element *geamalgameerd zink* | *zwavelzuur* | *kopervitriool* | *koper*.

Ten slotte scheen het mij nog van belang het resultaat van Lindig's eerste proeven te verificeren, volgens welke hij vond, dat de verwarming van een Daniell-element, verdund zwavelzuur aan de negatieve zijde bevattende, reeds bij eene temperatuursverhooging van 20 graden eene vermeerdering van omstreeks 4 pc. aan de electromotorische kracht mededeelt. Het zwavelzuur, dat ik gebruikte was hetzelfde, dat mij vroeger gediend had, s. g. 1.0066. Het element had den gewonen vorm, en werd in zijn geheel in een waterbad verhit.

Om de mogelijkheid van eene verandering van den inwendigen weerstand weg te nemen, die bij een element dat een poreusen pot bevat, nog langen tijd nadat het gevuld is geworden, de intensiteit van den stroom doet toenemen, had ik volgens een voorschrift van Svanberg den stroom van dit element uren lang gesloten, bij mijne waarneming 13 uren. Gedurende dien tijd was er een vrij groote weerstand in den sluitingsdraad gebracht in den vorm van eene slappe oplossing van sulphas cupri, die door den stroom werd geëlectrolyseerd. Na dien tijd werden de vloeistoffen vernieuwd en

de stroom gesloten. Volgens Svanberg (1) moet de intensiteit constant zijn, wanneer men de genoemde voorzorg gebruikt, en het zinkstaafje op eene bepaalde wijze reinigt. Ofschoon ik ook in dit opzicht Svanberg's voorschrift getrouw heb opgevolgd, bemerkte ik niets van de groote standvastigheid der intensiteit, die Svanberg belooft. De eerste waargenomen uitslag was

116.5 mm. (2).

Toen ik nu, telkens na verloop van vijf minuten de intensiteit waarnam, daalde de uitslag zeer regelmatig, en was na ruim een uur ongeveer constant geworden op

110.5 mm.

Ik dacht bij deze regelmatige vermindering het eerst aan eene vermeerdering van den uitwendigen weerstand, omdat de proeven geschiedden terwijl de luchttemperatuur rijzende was. Maar de thermometer vertoonde slechts eene stijging van een graad, en de temperatuursverhooging van den weerstand zou 17° hebben moeten bedragen om de sterke vermindering der stroomsterkte te verklaren. Er is voor deze regelmatige vermindering geen andere oorzaak te bedenken, dan eene langzaam ontstaande polarisatie, afscheiding van waterstofbellen op de koperplaat door den stroom; of wel eene verandering van het chemisme ten gevolge van de vorming van waterstof op de zinkplaat door de chemische werking van het zwavelzuur. Dat er werkelijk eene tegenwerkende oorzaak aanwezig was, die de electromotorische kracht verminderde, en dat die tegenwerkende oorzaak waarschijnlijk bestond uit gasbellen op een der platen of op beide platen klevende, schijnt mij te volgen uit het feit, dat reeds bij eene matige verwarming de electromotorische kracht hare eerste grootte bereikte.

Toen ik namelijk het element, dat bij de vroegere waarnemingen eene constante temperatuur had van 23.5°, gedurende vijf minuten had verwarmd, gaf mij eene eerste waarneming

| $t_k$ | $t_z$ | $J$ |
|---|---|---|
| 48 | 35.5 | 117.0 |

en eene tweede korten tijd daarna

| | | |
|---|---|---|
| 57 | 42 | 119.4 |

(1) P. A. Bd. 73.

(2) De kijker was bij deze laatste waarneming op 2250 mm. afstand geplaatst; de klossen als vroeger.

Deze sterke vermeerdering van de intensiteit moet grootendeels aan vermindering, òf der polarisatie, òf van de werking der waterstof aan de zinkplaat worden toegeschreven. Want bij hooger temperaturen, tot 87°, steeg de uitslag niet boven 119,5, maar bleef ook nadat het maximum bereikt was, vrij onregelmatig tusschen 117 en 119 afwisselen, terwijl ik denzelfden invloed van het roeren opmerkte, die vroeger bij het onderzoek der spanning van zink in zwavelzuur is beschreven. Toen de verwarming gestaakt werd, nam de uitslag zeer snel af tot 113, om langzaam weer te stijgen tot 119.

Toen beide vloeistoffen op nieuw de temperatuur van 23° hadden bereikt, was de uitslag nog 112, maar verminderde, terwijl de temperatuur constant bleef, langzamerhand tot 116.2, waarbij hij constant scheen te zijn geworden.

Ik zie geene kans om uit deze waarneming een resultaat af te leiden over de vermeerdering der electromotorische kracht bij temperatuursverhooging. Maar wel vind ik door de waargenomen uitslagen mijn vermoeden bevestigd, dat in het eerste hoofdstuk behandeld is, en waaruit ik afleid, dat aan de geheele eerste tabel van Lindig's waarnemingen geene waarde mag worden toegekend, en dat wij dus van de verandering der electromotorische kracht van een gewoon Daniellelement, dat zwavelzuur en geen zinkvitriool bevat, bij temperatuursverhooging, nog niets weten. Met geen enkel woord is toch bij Lindig's waarnemingen vermeld, dat hij, na zijne vloeistoffen verwarmd te hebben, ze weder afkoelde, en bij de gewone temperatuur nog eens de electromotorische kracht bepaalde.

Uit mijne waarneming blijkt, naar het mij toeschijnt, ten duidelijkste de invloed, dien of de polarisatie, of de gasontwikkeling op de zinkplaat op het waargenomen verschijnsel kan hebben, een invloed dien Lindig, uitgaande van eene verkeerde redenering, geheel meent te moeten ontkennen.

---

## VIJFDE HOOFDSTUK.

### Overzicht en besluit.

Aan het einde van mijn experimenteel onderzoek gekomen, blijft mij nog over, de resultaten van dat onderzoek met elkander te vergelijken. Al mijne waarnemingen dienden direct of indirect tot de beantwoording van deze eene vraag:

Is de verandering, die het electrodynamisch aequivalent der reactie $Zn \mid SO_4 — Cu \mid SO_4$ door eene temperatuursverhooging van 60 graden ondergaat, gelijk aan de verandering van het electrothermisch aequivalent van dezelfde reactie, vermenigvuldigd met het mechanisch aequivalent der warmte-eenheid?

Geleid door theoretische beschouwingen, achtte ik de gelijkheid van deze twee grootheden, als hoogst waarschijnlijk. Misschien dat er aanhangers van de mechanische theorie der electrolyse worden gevonden, die deze waarschijnlijkheid voor zoo groot houden, dat de experimenteele oplossing van het vraagstuk eene onnoodige moeite mag heeten. Ik heb deze meening natuurlijk nooit gedeeld; met het oog op de groote veranderlijkheid, die het electrodynamisch aequivalent der reactie $Zn \mid SO_4 — Cu \mid SO_4$ reeds bij de gewone temperatuur vertoont, heb ik de noodzakelijkheid gevoeld, om de reactie bij de bepalingen van het thermisch en van het electrodynamisch aequivalent, volkomen onder dezelfde omstandigheden te doen plaats vinden, zoo als in het tweede hoofdstuk meer uitvoerig is ontwikkeld. Slechts onder deze belangrijke beperking, achtte ik het zeer waarschijnlijk, dat de waarneming een bevestigend antwoord op de bovengenoemde vraag zou geven.

Het resultaat, dat uit de door mij beschrevene waarnemingen volgt, is, dat het thermisch aequivalent der reactie, wanneer die geschiedt onder de bepaalde omstandigheden, bij mijne calorimetrische waarnemingen voorkomende, door eene temperatuursverhooging van 60° *vermeerdert* met

$$2.83 \pm 0.25 \text{ pc.}$$

terwijl het electrodynamisch aequivalent, onder de omstandigheden bij mijne galvanische metingen voorkomende, verandert met

$$\pm 0.5 \text{ pc.}$$

Het zou zeker beter geweest zijn, de verandering der electromotorische kracht door een grooter aantal waarnemingen te bepalen. Alleen de omstandigheid, dat ik in de eerste maanden er niet aan kon denken deze waarnemingen voort te zetten, bij gebrek aan de noodige hulpmiddelen, heeft mij doen berusten in het kleine aantal waarnemingen, die in de laatste paragraaf van het vorige hoofdstuk zijn beschreven. Intusschen schijnt mij uit deze waarnemingen ten minste met groote waarschijnlijkheid te volgen, dat de electromotorische kracht zoo weinig veranderd wordt, als ik heb opgegeven. De drie volkomen geslaagde bepalingen van de electromotorische kracht van het element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper*, bij eene temperatuur van 85°, leiden allen tot dit resultaat, terwijl ook de nauwkeurige vergelijking van de electromotorische krachten der twee elementen *zink* $_{25°}$ | *zinkvitriool* | *zink* $_{85°}$ en *koper* $_{25°}$ | *kopervitriool* | *koper* $_{85°}$ daarmede volkomen in overeenstemming is. De uitkomsten van deze twee laatste bepalingen, zijn ongelukkig niet tot eene nauwkeurige berekening van de verandering der electromotorische kracht van het Daniell-element te gebruiken, omdat het mij niet gelukt is hare waarde in absolute maat te bepalen. In elk geval volgt uit mijne cijfers voor de electromotorische krachten

$$Zn_{25°} \mid Zn\,SO_4 \mid Zn_{85°} = 14$$
$$Cu_{25°} \mid Cu\,SO_4 \mid Cu_{85°} = 12 \text{ tot } 13$$

dat de electromotorische kracht van het Daniell-element iets verminderen moet bij de temperatuursverhooging, en wel zeer weinig, want de 14 eenheden van de bovenstaande formule stellen zeker niet meer dan 5 pc. van het electrodynamisch aequivalent der cel van Daniell voor, zoo als blijkt uit de verandering, die dat element bij de verwarming van de zinkzijde ondergaat.

Alleen de vreemde waarneming, dat de electromotorische kracht van het element

$$Cu_{25^0} \mid Cu\,SO_4 \mid Cu_{85^0}$$

voortdurend rijst, wanneer de hoogere temperatuur gedurende eenigen tijd constant wordt gehouden, wijst op eene mogelijke vermeerdering der kracht van het Daniell-element onder sommige omstandigheden, die nog niet nader zijn te bepalen. Neemt men intusschen het hoogste cijfer 17.13, dat door mij voor het *koper* | *koper* element werd waargenomen, dan is nog altijd de mogelijke vermeerdering der kracht van het element van Daniell hoogstens 1.1 pc..

De cijfers door Lindig gevonden voor de verandering, die het Daniell-element door de verwarming der koperzijde ondergaat, wijken af van de mijne. Bij eene temperatuursverhooging van het kopervitriool om 80°, vond hij eene vermeerdering van 8 pc., bij dezelfde temperatuursverhooging van het zinkvitriool eene vermindering van 6 pc.. Dit laatste cijfer stemt vrij wel met mijne waarnemingen overeen; het eerste niet. De reden van het verschil schijnt mij hierin te liggen, dat Lindig zijn element vóór de waarnemingen geruimen tijd heeft gesloten. Deze laatste omstandigheid maak ik op uit zijne woorden:

„Gleich nach der Schliessung des Stromkreises, zeigte das oben beschriebene Daniell'sche Element einige Schwankungen; nach einiger Zeit stellte sich aber ein constanter Strom her."

In een gesloten Daniell-element ontstaat polarisatie, ten minste aan de koperplaat. Wanneer nu de koperzijde verwarmd wordt, nadat het element vooraf eenigen tijd gesloten is geweest, dan vermindert deze polarisatie of wordt geheel opgeheven, en het gevolg daarvan is, dat de waargenomen verandering bij verwarming der koperzijde grooter is dan zij zou gevonden worden, wanneer geen storende invloed werkte. Het is dezelfde fout, waarop ik gewezen heb bij het bespreken van de eerste serie der proeven van Lindig. Van daar, dat het cijfer van Lindig grooter is dan het mijne. Aan de zinkzijde ontstaat geene polarisatie, wanneer men zinkvitriool als vloeistof gebruikt; het waargenomen resultaat van de verwarming der zinkzijde wordt dus niet door deze fout verontreinigd. Met het oog op deze omstandigheid, houd ik de uitkomst van mijne waarnemingen, die voor eene temperatuurs-

verhooging van 60° eene verandering van hoogstens 0.5 pc. aangeven, voor meer nauwkeurig, dan het resultaat van de proeven van Lindig, die tot eene vermeerdering van 2 pc. zouden doen besluiten voor eene temperatuursverhooging van 80°, welke vermeerdering daarenboven niet opzettelijk door de proef is bevestigd, maar slechts met waarschijnlijkheid kan worden afgeleid uit de veranderingen, waargenomen bij verwarming der koper- en zinkzijde, ieder afzonderlijk.

De cijfers door Lindig gevonden voor de electromotorische krachten der elementen

$$Zn_t \mid Zn\ SO_4 \mid Zn_{t_1}$$
$$Cu_t \mid Cu\ SO_4 \mid Cu_{t_1}$$

zijn blijkens het voorgaande, niet met elkander vergelijkbaar, en kunnen ons dus bij deze beschouwing in het geheel niet dienen.

De oorzaken, waardoor de ongelijkheid der cijfers voor de vermeerdering der electromotorische kracht en voor die der chemische warmte verklaard kan worden, kunnen mijns inziens gelegen zijn:

ten eerste, in fouten van mijne waarnemingen, of van de waarnemingen van anderen, waaruit getallen zijn overgenomen, die in mijne berekening gebruikt worden;

ten tweede, in de mogelijkheid, dat de scheikundige werking, bij de substitutie van zink in kopervitriool plaats vindende, en waarvan het teeken $Zn \mid SO_4 — Cu \mid SO_4$ de benaderde voorstelling is, bij mijne twee reeksen van proeven toch niet onder dezelfde omstandigheden zou hebben plaats gegrepen;

ten derde, in onjuistheden, voorkomende in de redenering, volgens welke de gelijkheid van het thermisch en van het electrodynamisch aequivalent der reactie wordt afgeleid uit het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen.

Over de oorzaken van de eerste rubriek kan ieder bij het lezen van deze verhandeling zelf oordeelen, daar ik al mijne waarnemingen zoo uitvoerig heb medegedeeld, dat de grootte der mogelijke fouten kan worden nagegaan. Alleen de bepalingen van soortelijke gewichten maken een uitzondering op dezen regel; ik merk daarom hier nog aan, dat deze werden gedaan volgens de methode van de fleschjes; dat het gebruikte fleschje met een ingeslepen, doorboorde stop werd gesloten, en dat de vloeistof in die stop tot op eene bepaalde hoogte werd gebracht. Na de vulling

werd het fleschje in de kast der balans geplaatst, en daarin uren gelaten, tot dat het gerekend kon worden, de temperatuur der lucht te hebben aangenomen, die door een thermometer werd aangegeven. Was de vloeistof dan onder het streepje in den hals gedaald, dan werd met een fijn pipetje zoo veel vocht toegevoegd, dat de vloeistof tot aan het streepje in den hals stond. Ik zorgde daarbij slechts den hals van het fleschje aan te raken, en de geheele bewerking was in minder dan eene halve minuut afgeloopen. De temperatuur was bij de twee bepalingen tot op $^1/_2$ graad na dezelfde, 13°; eene correctie daarvoor dus overbodig.

Wat de aangenomen cijfers betreft, zoo kan alleen het aeq. gewicht van het zink aanleiding tot onjuistheden geven. Ik heb daarvoor aangenomen 32.5, het cijfer van Erdmann; Favre vond 33. Is het cijfer $^1/_{100}$ te klein, zoo als licht mogelijk is, dan zou mijne normaal-zinkvitriooloplossing eene andere sterkte moeten gehad hebben, hare soortelijke warmte zou eene andere geweest zijn. Daar echter haar soortelijk gewicht zich in den tegengestelden zin zou hebben veranderd, en in mijne berekening de soortelijke warmte van gelijke volumeneenheden voorkomt, schijnt mij de mogelijke fout zeer onbelangrijk.

De mogelijkheid, in de tweede rubriek ondersteld, heb ik blijkens het tweede hoofdstuk, zoo veel doenlijk trachten te ontgaan. Ik geloof echter niet, dat ik daarin volkomen geslaagd ben, of dat iemand daarin volkomen kan slagen. De chemische werking in een element is toch te onvolledig bekend; de overvoering der ionen maakt de voorstelling zeer twijfelachtig, die wij ons van dat chemisme moeten vormen. Laat men die overvoering buiten rekening, dan is de scheikundige werking in mijn element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper* eene zoodanige, als waarbij zich zink oplost in eene oplossing van sulphas cupri, die door de werking al meer en meer verdund wordt, terwijl elk aequivalent kopervitriool, dat ontleed is, door een aequivalent zinkvitriool wordt vervangen. Immers, aan de zinkzijde blijft door de electrolytische werking de sterkte en de samenstelling der vloeistof volkomen onveranderd; aan de koperzijde heeft de genoemde werking plaats. Behalve de overvoering der ionen is bij deze voorstelling ook nog de optredende diffusie buiten rekening gelaten. Zelfs met dit voorbehoud, is de reactie in het element niet volko-

men gelijk aan die, van welke de verandering bij mijne calorimetrische waarnemingen onderzocht is. Bij deze laatste reactie toch praecipiteert een aequivalent zink *al* het koper uit eene oplossing, die een aequivalent sulphas cupri bevat. Bij de reactie, die in het element onmiddellijk na de sluiting optreedt, en wier electromotorische kracht bij mijne galvanische metingen is waargenomen, wordt slechts *een klein gedeelte* van het aanwezige kopervitriool ontleed, en het gevormde zinkvitriool wordt niet opgelost in water, maar in eene oplossing van sulphas cupri. Men zou om volkomen overeenstemming tusschen de beide reactiën te verkrijgen, de electromotorische kracht moeten bepalen, niet alleen onmiddellijk na de sluiting, maar herhaaldelijk naar mate de koperoplossing meer verdund wordt en zoo lang tot eindelijk al het koper is gepraecipiteerd. Het gemiddelde van al de waargenomen electromotorische krachten zou dan het electrodynamisch aequivalent voorstellen der reactie, wier thermisch aequivalent met behulp van den calorimeter is gevonden. De experimenteele bepaling van al deze electromotorische krachten, zou echter natuurlijk niet met een zelfde element kunnen geschieden, waarin de electrolytische werking de langzame verandering der koperoplossing veroorzaakt, want de optredende polarisatie zou de juiste bepaling der electromotorische krachten geheel onmogelijk maken. Eindelijk zou men ook door deze bepalingen nog altijd den invloed van de overvoering der ionen en van de diffusie niet hebben leeren kennen.

Welken invloed de oorzaak in de tweede rubriek vermeld, op het resultaat mijner waarnemingen heeft uitgeoefend, kan om deze redenen niet uit bekende zaken worden afgeleid; misschien is de afwijking tusschen de twee uitkomsten alleen door deze oorzaak te verklaren.

De oorzaken, onder de derde rubriek genoemd, schijnen mij een uitvoeriger behandeling waardig. Het arbeidsaequivalent der reactie moet natuurlijk even groot zijn, of het optrede in den vorm van warmte of van electromotorische kracht. Tegen de bepaling van het thermisch aequivalent der reactie, ook bij hooger temperaturen, volgens het beginsel door Berthelot ontwikkeld, kan dunkt mij, geen bezwaar worden opgeworpen; de gevonden cijfers stellen het thermisch aequivalent der reactie voor, ten zij de wet van

het behoud van arbeidsvermogen onwaar zij. Tegen de bepaling van het arbeidsaequivalent der reactie langs electrodynamischen weg, zijn bij mij, nadat het experimenteel onderzoek was afgeloopen, bezwaren gerezen, die ik hier zal uiteenzetten. Zij betreffen, *ten eerste*, de beteekenis, die men volgens de mechanische theorie der electrolyse aan de resultaten van Lindig en van mij moet toekennen; *ten tweede*, de onderstelling, waarvan deze theorie uitgaat, dat het geheele arbeidsaequivalent der reactie zich als electromotorische kracht openbaart, welke onderstelling in het bepaald geval bij deze proeven voorkomende, zeker minder aannemelijk is dan gewoonlijk.

De verklaring van Lindig's waarnemingen, die ik in het tweede hoofdstuk heb gegeven, scheen mij toe met evidentie uit de mechanische theorie der electrolyse te volgen. Nemen wij als eenvoudig voorbeeld het *zink* | *zink* element

$$Zn_{t_0} \;\underset{-}{|}\; \underset{\longrightarrow}{Zn\,SO_4} \;\underset{+}{|}\; Zn_{t_1}$$

waarin $t_0 < t_1$, en het pijltje de richting van den stroom aangeeft. Ik stelde het arbeidsaequivalent der reactie in dit element

$$e = (Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_1} \,. \qquad (a)$$

Deze formule berust op de stelling, dat de integraal, die de som voorstelt van al de verschillen tusschen de opeenvolgende verbindingen en ontledingen in de moleculen van het zinkvitriool, gevonden wordt, door eenvoudig het arbeidsaequivalent van de laatste ontleding aan de positieve zijde, op te tellen bij het arbeidsaequivalent van de eerste verbinding aan de negatieve zijde. De onjuistheid van de waarde van $e$ in de formule ($a$) voorgesteld, die ik zonder mathematische ontwikkeling als de juiste had aangenomen, bleek mij duidelijk toen ik haar toepaste op de resultaten van Wild, waarop aan het einde van het eerste hoofdstuk is gedoeld, en die ik hier in het kort mededeel.

Wild heeft zijne waarnemingen medegedeeld (1), onder een titel waaraan de verklaring ten grondslag ligt, die hij van deze waarnemingen geeft. Hij schrijft over de thermo-electrische stroomen bij de electrolyten. Zijne waarnemingen laten intusschen eene ge-

(1) P. A. Bd. 103. S. 353.

heel andere verklaring toe, dan die hij voor de meest waarschijnlijke houdt.

Bij zijn onderzoek gebruikte hij een eigenaardigen toestel. Twee verticale buizen, die van onderen konden worden afgesloten door koperen of zinken bodems, als electroden dienende, pasten met de bovenste opene uiteinden in gaten van een houten kastje, dat van boven kon worden geopend. In de verticale buizen werd tot op zekere hoogte kopervitriool of zinkvitriool gebracht, naarmate de koperen of de zinken bodems in de onderste openingen geplaatst waren. Boven het koper- of zinkvitriool werd in beide buizen en in het houten kastje de vloeistof gebracht, wier electrische verhouding tegenover het koper- of zinkvitriool zou onderzocht worden. Deze vloeistof moest natuurlijk een kleiner soortelijk gewicht hebben dan de onderliggende laag, en werd zoo voorzichtig ingebracht, dat de scheidingsvlakten zich zeer duidelijk vertoonden. Langs een der verticale buizen kon een klein kastje van messing verschoven worden, dat ingericht was om door stoom te worden verwarmd. Werd nu dit messingkastje op eene bepaalde plaats vastgezet en dan stoom doorgeleid, dan werd natuurlijk die plaats verwarmd, zonder dat ten minste het onderste gedeelte van de verticale buis in de verwarming deelde.

Wanneer nu in dezen toestel voor wiens verdere bijzonderheden ik naar het geciteerde stuk kan verwijzen, de opeenvolging van metalen en vloeistoffen was

$$\begin{array}{ccccccccc} & - & & & \longrightarrow & & & + & \\ Cu & | & SO_4\,Cu & | & SO_4\,H & | & SO_4\,Cu & | & Cu \\ & t_0 & 1.10 & t_1 & 1.05 & t_0 & 1.10 & t_0 & \end{array} \qquad (1)$$

waarin de bijgevoegde cijfers het soortelijk gewicht der oplossingen voorstellen, en de eene scheidingsvlakte van kopervitriool en zwavelzuur werd tot eene hoogere temperatuur $t_1$ verwarmd, terwijl de andere scheidingsvlakte en de koperplaten de temperatuur $t_0$ bleven behouden, dan vertoonde zich een duidelijke stroom, aan de verwarmde scheidingsvlakte van het kopervitriool naar het zwavelzuur gaande. De richting van den stroom wordt dus in bovenstaande figuur door het pijltje aangegeven. Wild vond de electromotorische kracht van deze combinatie, even als die van al de volgende, die ik nog bespreek, evenredig aan het temperatuursverschil $t_1 - t_0$, tot 50° toe, het grootste verschil dat bij zijne waar-

nemingen voorkwam. Voor een temperatuursverschil $t_1 - t_0 = 100°$ berekent hij de kracht van de bovenstaande combinatie (I)

$$(24.1 \pm 1.5) \times \frac{D}{1000}$$

wanneer D de electromotorische kracht van het Daniell-element; het cijfer $\pm$ 1.5 stelt ongetwijfeld de grootte der waarschijnlijke fout voor.

Eene volgende combinatie

$$\xrightarrow{\quad} \qquad \begin{array}{ccccccccc} Zn & | & SO_4\,Zn & | & SO_4\,H & | & SO_4\,Zn & | & Zn \\ & t_0 & 1.20 & t_1 & 1.05 & t_0 & 1.20 & t_0 & \end{array} \qquad (II)$$

gaf een stroom in de richting van het pijltje als $t_1 > t_0$. De electromotorische kracht was voor $t_1 - t_0 = 100°$

$$(23.2 \pm 0,5) \times \frac{D}{1000}$$

Eene derde combinatie

$$\xrightarrow{\quad} \qquad \begin{array}{ccccccccc} Cu & | & SO_4\,Cu & | & SO_4\,Zn & | & SO_4\,Cu & | & Cu \\ & t_0 & 1.10 & t_0 & 1.09 & t_1 & 1.10 & t_0 & \end{array} \qquad (III$$

gaf voor hetzelfde temperatuursverschil eene electromotorische kracht

$$(3.61 \pm 0.16) \times \frac{D}{1000}$$

Eene vierde combinatie

$$\xrightarrow{\quad} \qquad \begin{array}{ccccccccc} Zn & | & SO_4\,Zn & | & SO_4\,Cu & | & SO_4\,Zn & | & Zn \\ & t_0 & 1.20 & t_1 & 1.10 & t_0 & 1.20 & t_0 & \end{array} \qquad (IV)$$

gaf voor $t_1 - t_0 = 100°$ de electromotorische kracht

$$(1.54 \pm 0.13) \times \frac{D}{1000}$$

Wild houdt deze stroomen voor thermo-electrische stroomen tusschen de electrolyten. Intusschen vertoonen zij geen spoor van het verschijnsel van Peltier, ofschoon de kracht van sommige, bijv. die van de combinatiën (I) en (II), twee en een half maal grooter is dan die van een thermo-element van bismuth en antimonium, bij 100° temperatuursverschil der scheidingsvlakten. Gaat men nu uit van de waarheid van de mechanische theorie der warmte, dan is het verschijnsel van Peltier een onbedriegelijk criterium van een thermo-stroom, en kunnen dus de stroomen van

de combinatiën van Wild niet als thermo-stroomen beschouwd worden. Bestaat nu de mogelijkheid deze stroomen als hydro-electrische te beschouwen, dan is het zeker wenschelijk de laatste beschouwingswijze toe te passen. De mechanische theorie der electrolyse heeft toch bij de hydro-electrische stroomen, het vroeger zoo onbepaalde begrip van electromotorische kracht, scherp omschreven als electrodynamisch aequivalent der reactie; zij brengt de verschijnselen tot een meer bekenden grondslag terug. Wild zelf wijdt eene uitvoerige verdediging aan zijne opvattingswijze. Gaarne wil ik hem toegeven, dat noch de verandering in concentratie van zijne vloeistoffen, noch de diffusie, noch de mogelijke verwarming der metalen electroden, de oorzaak van het ontstaan dezer vrij krachtige stroomen zijn kan; de menigvuldige proeven, die hij genomen heeft om deze vraag te beslissen, schijnen mij volkomen overtuigend. Maar het eenig argument, dat hij aanvoert tegen de verklaring zijner stroomen als hydro-electrische, schijnt mij volstrekt niet afdoende. Wild zegt dat men, aannemende dat de zouten in oplossing nog steeds met hun kristalwater verbonden zijn, ter verklaring zijner stroomen zou kunnen onderstellen, dat bij hooger temperatuur het gehalte aan kristalwater verandert, en dat tengevolge van dien, de electromotorische kracht, door het contact der vloeistoffen ontstaande, wordt gewijzigd. In dat geval zouden de stroomen als hydro-stroomen kunnen beschouwd worden. Maar Wild voegt er bij, dat de ondervinding geleerd heeft, dat dergelijke veranderingen in de hoeveelheid kristalwater steeds plotseling plaats hebben, bij eene bepaalde temperatuur, en dat dus ook de electromotorische kracht eensklaps bij bepaalde temperaturen zou moeten veranderd zijn, hetgeen volstrekt niet is gebleken. Dit argument verliest volkomen zijne waarde, wanneer men, zoo als vroeger is ontwikkeld, eene oplossing behoort te beschouwen als eene enkele scheikundige verbinding van water met al wat er in opgelost voorkomt. Dat de scherpe scheiding, die vroeger tusschen eene oplossing en eene scheikundige verbinding werd gemaakt, op eene verkeerde opvatting berustte: daaraan twijfelt niemand. Welnu, het eenvoudige feit, dat dezelfde hoeveelheid water bij elke wijziging der temperatuur, eene andere hoeveelheid sulphas zinci oplost, is het bewijs dat de scheikundige werking tusschen sulphas zinci en water bij elke temperatuur eene andere is. Ik zou niet eens behoeven te wijzen op de omstandigheid, juist bij

sulphas zinci voorkomende, dat het neutrale zout in geconcentreerde oplossing niet boven 40° kan bestaan, maar zich splitst in een basisch en een zuur zout (1), om te doen inzien, dat eene oplossing van een zout in water bij elke temperatuur eene andere is. De lijn der oplosbaarheid van een zout vertoont nu zelden vele bijzondere punten, en de hoeveelheid zout, die opgelost kan worden, neemt in het algemeen regelmatig met de temperatuur toe of af, zonder dat zich plotselinge veranderingen voordoen. De scheikundige verbinding, die wij ons dus in eene zoutoplossing hebben te denken, en tot welker benoeming ons in de eerste plaats de kennis, in de tweede plaats de nomenclatuur ontbreekt, verandert dus regelmatig hare samenstelling bij temperatuursverhooging, en uit het oogpunt van de mechanische theorie der electrolyse is het zeer verklaarbaar, dat zij bij verschillende temperaturen niet op dezelfde wijze electromotorisch werkt. Deze zoogenaamde thermo-stroomen behooren onder de zoodanige, waarbij in het element scheikundige verbindingen en ontledingen plaats grijpen, en dus is de mechanische theorie der electrolyse verplicht, eene verklaring van het ontstaan dezer stroomen te geven.

Toen ik nu ter verklaring van de werking in de eerste combinatie van Wild dezelfde formule toepaste als bij mijne eigene waarnemingen en die van Lindig, vond ik

$$\mathrm{Cu} \;\overset{a}{\underset{t_0}{|}}\; \xrightarrow{\quad} \mathrm{SO_4\,Cu} \;\overset{b}{\underset{t_1}{|}}\; \mathrm{SO_4\,H} \;\overset{c}{\underset{t_0}{|}}\; \mathrm{SO_4\,Cu} \;\overset{d}{\underset{t_1}{|}}\; \mathrm{Cu}$$

wanneer $a$, $b$, $c$, $d$ de vier scheidingsvlakten zijn, het volgende.

Van de negatieve zijde aanvangende, wordt een aequivalent Cu opgelost, het eerste molecule $SO_4$ Cu daarvoor ontleed; het koper van dit molecule verbindt zich met het $SO_4$ van het volgende $SO_4$ Cu enz., tot dat ten slotte van het laatste $SO_4$ Cu op de scheidingsvlakte $b$ een atoom Cu wordt afgescheiden. De werking is geheel dezelfde als die vroeger voor een *zink* | *zink* element is nagegaan. Het electrodynamisch aequivalent der reactiën tusschen $a$ en $b$ is dus

$$(\mathrm{Cu} \mid \mathrm{SO_4})_{t_0} - (\mathrm{Cu} \mid \mathrm{SO_4})_{t_1}$$

Het atoom Cu van het laatste molecule $SO_4$ Cu verbindt zich met

(1) Mulder Scheik. Verhandel. en Onderzoekingen III, 3, bladz. 78.

$SO_4$ van het eerste molecule $SO_4H$, dat daarbij ontleed wordt. Deze reactie geeft het electrodynamisch aequivalent

$$(Cu \mid SO_4)_{t_1} - (H \mid SO_4)_{t_1}$$

Het afgescheiden atoom H zal zich met het volgende $SO_4$ verbinden, waarvoor het tweede molecule $SO_4H$ wordt ontleed. De ontleding en verbinding zet zich in het zwavelzuur voort, totdat aan de scheidingsvlakte *c* een atoom H wordt voortgedreven. Het electrodynamisch aequivalent der reactiën tusschen *b* en *c* is blijkens het voorgaande

$$(H \mid SO_4)_{t_1} - (H \mid SO_4)_{t_0}$$

Het laatste atoom H gaat aan de scheidingsvlakte *c* eene verbinding met $SO_4$ aan, waarvoor een molecule $SO_4Cu$ wordt ontleed. Het electrodyn. aequivalent is

$$(H \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}$$

Het atoom Cu verbindt zich met het volgende $SO_4$, waarvoor een molecule $SO_4$ Cu ontleed wordt, enz.; tot dat op de positieve pool een atoom koper wordt neergeslagen. Het electrodynamisch aequivalent der reactie tusschen *c* en *d* is

$$(Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}.$$

De som van al deze aequivalenten moet de electromotorische kracht van de eerste combinatie van Wild voorstellen. Deze som is gelijk nul, terwijl Wild vond

$$(24.1 \pm 1.5) \times \frac{D}{1000}.$$

Men ziet gemakkelijk, dat de drie andere combinatiën volgens dezelfde afleiding geene electromotorische kracht moeten kunnen ontwikkelen.

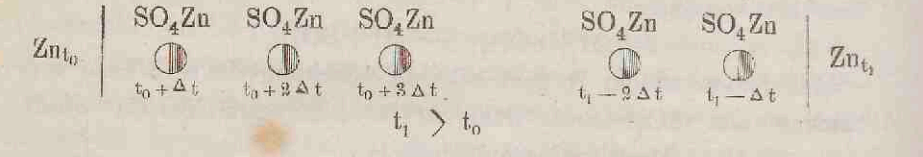
Deze uitkomst deed mij niet besluiten, dat de stroomen van Wild geene hydro-stroomen zijn. Veel meer aannemelijk schijnt mij de onderstelling, dat de formule, die de electromotorische kracht voorstelt van het *zink* | *zink* element geheel onjuist is. Bij het aannemen van eene meer waarschijnlijke hypothese, verkrijgen echter de resultaten van Lindig, zoo wel als mijne eigene eene andere beteekenis, en zoo is hier werkelijk eene oorzaak gevonden, behoorende tot de derde rubriek op bladz. 149.

Ik ontwikkel hier eene onderstelling, die zich zonder de invoering van nog andere hypothesen, analytisch laat ontwikkelen, en die de resultaten der proeven van Wild op voldoende wijze met

mijne eigene doet overeenstemmen. Als eenvoudig voorbeeld kies ik weer het element

$$Zn_{t_0} \mid \overrightarrow{SO_4\,Zn} \mid Zn_{t_1}$$

Onderstellen wij dat de temperatuur van de moleculen opklimt met verschillen $\Delta t$, en dat de atomen van een molecule allen dezelfde temperatuur hebben, dan geeft ons de volgende figuur eene voorstelling van de verspreiding der warmte.




De verschillen $\Delta t$ zijn *onmeetbaar* klein; daar zij echter niet *oneindig* klein zijn, in de juiste beteekenis van het woord, heb ik van deze verschillen geen differentialen *dt* willen maken. Men kan ze intusschen zonder fout als differentialen behandelen.

De scheikundige werking, die plaats heeft bij het doorgaan van den stroom, en wier electrodynamisch aequivalent de electromotorische kracht is, wordt voorgesteld door de formule

$$\begin{aligned} e = {} & Zn_{t_0} \mid SO_{4\,t_0+\Delta t} - (SO_4 \mid Zn)_{t_0+\Delta t} + \\ & + Zn_{t_0+\Delta t} \mid SO_{4\,t_0+2\Delta t} - (SO_4 \mid Zn)_{t_0+2\Delta t} + \ldots \qquad (I) \\ & \ldots + Zn_{t_1-2\Delta t} \mid SO_{4\,t_1-\Delta t} - (SO_4 \mid Zn)_{t_1-\Delta t} \end{aligned}$$

Bij de verdere ontwikkeling van deze formule doet zich nu de vraag voor, wat er zal plaats vinden, wanneer twee atomen van ongelijke temperatuur zich verbinden. De eenvoudigste onderstelling, die men kan aannemen is, dat het warme atoom zoo lang warmte afstaat aan het koude, totdat de temperatuur gelijk is geworden, en dat zij zich daarna verbinden. Noemt men nu $a$ de atoomwarmte van het zink, $b$ die van het samengestelde radicaal $SO_4$, zoo zal de verbinding van $Zn_{t_0}$ met $SO_{4\,t_0+\Delta t}$ in electrodynamisch aequivalent gelijk staan met

$$Zn_{t_0+\frac{b\,\Delta t}{a+b}} \mid SO_{4\,t_0+\frac{b\,\Delta t}{a+b}}$$

Voor de formule (I) kan men dus schrijven

$$e = (Zn \mid SO_4)_{t_0 + \frac{b \Delta t}{a+b}} - (SO_4 \mid Zn)_{t_0 + \Delta t} +$$

$$+ (Zn \mid SO_4)_{t_0 + \Delta t + \frac{b \Delta t}{a+b}} - (SO_4 \mid Zn)_{t_0 + 2\Delta t} + \ldots \quad \text{(II)}$$

of

$$e = \sum_{t_0}^{t_1} \left[ (Zn \mid SO_4)_{t + \frac{b \Delta t}{a+b}} - (Zn \mid SO_4)_{t + \Delta t} \right] \quad \text{(III)}$$

Bij het opmaken van deze formulen (II) en (III) wordt aangenomen, dat al het verbruikte chemische arbeidsvermogen wordt omgezet in electromotorische kracht. Deze onderstelling, die bij een gewoon element niets vreemds in zich bevat, verkrijgt in het hier behandelde geval een meer bedenkelijk aanzien, omdat bij het beschouwen van de bovenstaande ontwikkeling blijkt, dat al de moleculen na de electrolyse van een molecule $ZnSO_4$ eene temperatuursverminderiug hebben ondergaan van

$$\frac{a \triangle t}{a+b}$$

Intusschen schijnt mij de hypothese wel niet zoo waarschijnlijk als in het gewone geval, maar daarom lang niet verwerpelijk, omdat de temperaturen $t_0$ en $t_1$ constant worden ondersteld, en dus het warmteverlies van buiten kan worden vergoed.

Het arbeidsvermogen van de reactie $Zn \mid SO_4$ is natuurlijk eene functie van de temperatuur. Stellen wij haar voor door

$$(Zn \mid SO_4)_t = \varphi(t)$$

zonder eenige onderstelling over haren aard te wagen, en noemen wij als naar gewoonte $\varphi'(t)$ haar differentiaalquotient, zoo is

$$(Zn \mid SO_4)_t - (Zn \mid SO_4)_{t + \Delta t} = \varphi'(t) \triangle t \quad (\alpha)$$

omdat $\triangle t$ onmeetbaar klein is.

In de formule (III) is het verschil der temperaturen =

$$\triangle t - \frac{b \triangle t}{a+b} = \frac{a \triangle t}{a+b}. \text{ Dus wordt}$$

$$(Zn \mid SO_4)_{t + \frac{b \Delta t}{a+b}} - Zn \mid SO_{4\,t + \Delta t} = \varphi'(t) \frac{a \triangle t}{a+b} \quad (\beta)$$

De vergelijking der formulen ($\alpha$) en ($\beta$) geeft:

$$(Zn \mid SO_4)_{t+\frac{b\Delta t}{a+b}} - (Zn \mid SO_4)_{t+\Delta t} =$$

$$\frac{a}{a+b}\left((Zn \mid SO_4)_t - (Zn \mid SO_4)_{t+\Delta t}\right) \qquad (\gamma)$$

De sommatie van de beide leden der vergelijking ($\gamma$), van $t_0$ tot $t_1$ geeft

$$\Sigma_{t_0}^{t_1}\left[(Zn \mid SO_4)_{t+\frac{b\Delta t}{a+b}} - (Zn \mid SO_4)_{t+\Delta t}\right] =$$

$$\frac{a}{a+b}\Sigma_{t_0}^{t_1}\left[(Zn \mid SO_4)_t - (Zn \mid SO_4)_{t+\Delta t}\right]$$

De som in het eerste lid voorkomende is het arbeidsaequivalent $e$ van al de chemische werkingen in het element *zink* | *zinkvitriool* | *zink*, wanneer de beide polen op de temperaturen $t_0$ en $t_1$ worden gehouden. Daarentegen is de som in het tweede lid natuurlijk gelijk

$$(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_1}$$

Dus is

$$e = \frac{a}{a+b}\left\{(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_1}\right\} \text{(IV.)}$$

Het electrodynamisch aequivalent van het *zink* | *zink* element is dus wel evenredig aan het verschil van de mechanische energie van $Zn \mid SO_4$ bij $t_0$ en bij $t_1$ graden, maar niet daaraan gelijk. In de formule is $a$ bekend, $b$ daarentegen geheel onbekend.

Passen wij nu deze voorstelling toe op de waarnemingen, door Lindig en door mij gedaan, dan geeft zulks eenige wijziging in de beteekenis, die wij aan sommige resultaten moeten hechten. De analytische ontwikkeling der proeven geeft:

*a.* Voor het Daniell-element, aan de koperzijde verwarmd

$$Zn \overset{1}{\underset{t_0}{|}} SO_4Zn \overset{2}{\underset{t_0}{|}} SO_4Cu \overset{3}{\underset{t_1}{|}} Cu.$$

Het electrodynamisch aequivalent der reactie tusschen de scheidingsvlakten 1 en 2

$$(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_0}$$

aan de tweede scheidingsvlakte

$$(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}$$

tusschen de scheidingsvlakten 2 en 3

$$\frac{a}{a+b}\left\{(Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_1}\right\}$$

wanneer wij volgens de wet van Dulong en Petit de atoomwarmte van koper gelijk aan die van zink nemen.

De electromotorische kracht der geheele combinatie, is dus

$$(Zn \mid SO_4)_{t_0} - \frac{b}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_0} - \frac{a}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_1}$$

Die van een Daniell-element, dat in zijn geheel de temperatuur $t_0$ heeft, is natuurlijk

$$(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}$$

De vermeerdering, die de electromotorische kracht door verwarming der koperzijde tot $t_1$ ondergaat, is dus

$$\frac{a}{a+b}\left\{(Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_1}\right\} \quad (A),$$

dat is gelijk aan de electromotorische kracht van een *koper* | *koper* element bij een temperatuursverschil der koperplaten $t_1 - t_0$.

Is, zooals bij de waarnemingen licht kan plaats vinden, de scheidingsvlakte 2 verwarmd tot eene temperatuur $t_m$, liggende tusschen $t_0$ en $t_1$

$$\begin{array}{ccccccc} & 1 & & 2 & & 3 & \\ Zn & \mid & SO_4Zn & \mid & SO_4Cu & \mid & Cu \\ & t_0 & & t_m & & t_1 & \end{array}$$

dan worden de drie gedeeltelijke electrodynamische aequivalenten

tusschen 1 en 2 $\frac{a}{a+b}\left\{(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_m}\right\}$

aan 2 $(Zn \mid SO_4)_{t_m} - (Cu \mid SO_4)_{t_m}$

tusschen 2 en 3 $\frac{a}{a+b}\left\{(Cu \mid SO_4)_{t_m} - (Cu \mid SO_4)_{t_1}\right\}$

$$e = \frac{a}{a+b}(Zn \mid SO_4)_{t_0} + \frac{b}{a+b}(Zn \mid SO_4)_{t_m} - \frac{b}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_m}$$

$$- \frac{a}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_1}.$$

Deze electromotorische kracht is eene geheel andere dan de vorige. De vermeerdering in electromotorische kracht, die het Daniell-element van $t_0$ graden door deze verwarming ondergaat, is

$$(Cu \mid SO_4)_{t_0} - \left\{ \frac{b}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_m} + \frac{a}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_1} \right\}$$

$$- \frac{b}{a+b} \left\{ (Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_m} \right\} \qquad (B)$$

Voor de vermindering der electromotorische kracht van het Daniell-element, wanneer alleen de zinkzijde verwarmd wordt, verkrijgt men volkomen overeenkomstige formulen als (A) of (B), naarmate dat men aanneemt, dat de scheidingsvlakte van kopervitriool en zinkvitriool de temperatuur $t_0$ of $t_m$ heeft. Wegens het verschil in den vorm onzer elementen (zie Fig. 2 en Fig. 9) zou ik meenen, dat de eerste formule bij Lindig's proeven, de tweede bij de mijne toepasselijk is.

*b.* Voor het Daniell-element, dat in zijn geheel verwarmd is, zoodat alle moleculen dezelfde temperatuur $t_1$ hebben, is natuurlijk de electromotorische kracht

$$(Zn \mid SO_4)_{t_1} - (Cu \mid SO_4)_{t_1} \qquad (C)$$

Deze formule is van toepassing op de laatste waarneming, voorkomende onder *e* van het vorige hoofdstuk.

*c.* Voor het Daniell-element, geschikt om aan beide zijden verwarmd te worden, is de formule eene andere, ook wanneer de koper- en zinkzijde beide dezelfde temperatuur $t_1$ hebben aangenomen. De scheidingsvlakte tusschen de twee vloeistoffen heeft namelijk een lager temperatuur dan de twee poolplaten; ook bij mijne proeven is dit waarschijnlijk het geval geweest, zeker bij die van Lindig (zie Fig. 9 en Fig. 2). Stellen wij het element voor door de onderstaande figuur

$$\begin{array}{ccccccc} & 1 & & 2 & & 3 & \\ Zn & \mid & SO_4\ Zn & \mid & SO_4\ Cu & \mid & Cu \\ & t_1 & & t_m & & t_1 & \end{array}$$

waarin $t_m < t_1$,

dan zijn weer de electrodynamische aequivalenten

tusschen 1 en 2 $\frac{a}{a+b}\left\{(Zn \mid SO_4)_{t_1} - (Zn \mid SO_4)_{t_m}\right\}$

aan 2 $(Zn \mid SO_4)_{t_m} - (Cu \mid SO_4)_{t_m}$

tusschen 2 en 3 $\frac{a}{a+b}\left\{(Cu \mid SO_4)_{t_m} - (Cu \mid SO_4)_{t_1}\right\}$

en de electromotorische kracht in haar geheel

$$\frac{a}{a+b}(Zn \mid SO_4)_{t_1} + \frac{b}{a+b}(Zn \mid SO_4)_{t_m} - \frac{b}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_m} - \frac{a}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_1}$$

$$e = \frac{a}{a+b}\left\{(Zn \mid SO_4)_{t_1} - (Cu \mid SO_4)_{t_1}\right\} + \frac{b}{a+b}\left\{(Zn \mid SO_4)_{t_m} - (Cu \mid SO_4)_{t_m}\right\} \qquad (D).$$

De verandering die het Daniell-element van $t_o$ graden ondergaat door eene verwarming, als in *c* wordt ondersteld, blijkt dus eene geheel andere te zijn, dan die door de verwarming wordt veroorzaakt, welke in *b* is besproken. Bij mijne waarnemingen is $t_1 - t_m$ zeker nooit grooter dan 25° geweest, omdat de hevelbuis zoo kort mogelijk was, en boven de bekerglazen stond, die de poolplaten bevatten.

*d.* De combinatiën van Wild.

Bij de eerste combinatie

$$\begin{array}{ccccccccc} & - & & & & & + & & \\ & 1 & & 2 & \longrightarrow & 3 & & 4 & \\ Cu & \mid & SO_4Cu & \mid & SO_4H & \mid & SO_4Cu & \mid & Cu \\ & t_o & 1.10 & t_1 & 1.05 & t_o & 1.10 & t_o & \end{array} \qquad (f)$$

die reeds vroeger volgens de andere hypothese is onderzocht, worden nu de gedeeltelijke electrodynamische aequivalenten

van 1 tot 2 $\frac{a}{a+b}\left((Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_1}\right)$

aan 2 $(Cu \mid SO_4)_{t_1} - (H \mid SO_4)_{t_1}$

van 2 tot 3 $\frac{a}{a+b}\left((H \mid SO_4)_{t_1} - (H \mid SO_4)_{t_0}\right)$,

wanneer volgens de wet van Dulong en Petit ook de atoomwarmte van waterstof gelijk aan die van zink wordt gesteld.

aan 3 $(H \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}$

van 3 tot 4 $(Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}$

De electromotorische kracht der combinatie is

$$e = -\frac{b}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_0} + \frac{b}{a+b}(Cu \mid SO_4)_{t_1} -$$

$$-\frac{b}{a+b}(H \mid SO_4)_{t_1} + \frac{b}{a+b}(H \mid SO_4)_{t_0}$$

$$e = \frac{b}{a+b}\left\{(Cu \mid SO_4)_{t_1} - (H \mid SO_4)_{t_1} - (Cu \mid SO_4)_{t_0}\right.$$

$$\left. + (H \mid SO_4)_{t_0}\right\} \qquad (I)$$

Deze electromotorische kracht nu vond Wild voor $t_1 - t_0 = 100^0$,

$$(24.1 \pm 1.5) \times \frac{D}{1000}$$

als D de electromotorische kracht van het Daniell-element.
De tweede combinatie

$$\begin{array}{ccccccccc} Zn & \mid & SO_4\,Zn & \mid & \overrightarrow{SO_4\,H} & \mid & SO_4\,Zn & \mid & Zn \\ & t_0 & 1.20 & t_1 & 1.05 & t_0 & 1.20 & t_0 & \end{array}$$

geeft voor de electromotorische kracht

$$e_2 = \frac{b}{a+b}\left\{(Zn \mid SO_4)_{t_1} - (H \mid SO_4)_{t_1} - (Zn \mid SO_4)_{t_0}\right.$$

$$\left. + (H \mid SO_4)_{t_0}\right\} \qquad (II)$$

Wild vond deze kracht voor $t_1 - t_0 = 100^0$

$$e_2 = (23.2 \pm 0.5) \times \frac{D}{1000}$$

De derde combinatie

$$\begin{array}{ccccccccc} Cu & \mid & SO_4\,Cu & \mid & \overrightarrow{SO_4\,Zn} & \mid & SO_4\,Cu & \mid & Cu \\ & t_0 & 1.10 & t_0 & 1.09 & t_1 & 1.10 & t_0 & \end{array}$$

geeft voor de electromotorische kracht

$$e_3 = \frac{b}{a+b}\Big\{(Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_1} + (Zn \mid SO_4)_{t_1}\Big\} \qquad \text{(III)}$$

en voor $t_1 - t_0 = 100^\circ$

$$e_3 = (3.61 \pm 0.16) \times \frac{D}{1000}$$

De vierde combinatie

$$\begin{array}{ccccccccc} Zn & \mid & SO_4\,Zn & \mid & \overrightarrow{SO_4\,Cu} & \mid & SO_4\,Zn & \mid & Zn \\ & t_0 & 1.20 & t_1 & 1.10 & t_0 & 1.20 & t_0 & \end{array}$$

geeft voor de electromotorische kracht

$$e_4 = \frac{b}{a+b}\Big\{(Zn \mid SO_4)_{t_1} - (Cu \mid SO_4)_{t_1} - (Zn \mid SO_4)_{t_0} + (Cu \mid SO_4)_{t_0}\Big\} \qquad \text{(IV)}$$

Wild vond deze kracht voor $t_1 - t_0 = 100^\circ$

$$e_4 = (1.54 \pm 0.13) \times \frac{D}{1000}$$

Men ziet, dat zich uit deze waarnemingen van Wild drie waarden laten afleiden voor

$$(Zn \mid SO_4)_{t_0} - (Cu \mid SO_4)_{t_0} - (Zn \mid SO_4)_{t_1} + (Cu \mid SO_4)_{t_1}$$

wanneer $t_1 - t_0 = 100^\circ$, dat is voor de verandering der electromotorische kracht van het Daniell-element bij eene temperatuursverandering van 100°. Noemen wij deze verandering $\triangle$, dan volgt uit vergelijking (III)

$$\triangle = -\frac{a+b}{b}(3.61 \pm 0.16) \times \frac{D}{1000} \qquad (\alpha)$$

en uit vergelijking (IV)

$$\triangle = -\frac{a+b}{b}(1.54 \pm 0.13) \times \frac{D}{1000} \qquad (\beta)$$

Door de waarde van $e_2$ uit vergelijking (II) af te trekken van de waarde van $e$ uit vergelijking (I)

$$\triangle = \frac{a+b}{b}(-1.1 \text{ tot } +2.9) \times \frac{D}{1000} \qquad (\gamma)$$

De eerste waarde van $\triangle$ geeft eene vermindering der electromotorische kracht van het Daniell-element, met

$$\frac{a+b}{b}\,(0.361 \pm 0.016)\text{ pc.} \qquad (\alpha)$$

de tweede ook eene vermindering, met

$$\frac{a+b}{b}\,(0.154 \pm 0.013)\text{ pc.} \qquad (\beta)$$

de derde geeft eene verandering, die uiteenloopt van

$$+\frac{a+b}{b} \times 0.29\text{ pc. tot} -\frac{a+b}{b} \times 0.11\text{ pc.} \qquad (\gamma)$$

Letten wij nu op den aard en de sterkte der vloeistoffen, waarin de reactiën bij de waarnemingen van Wild plaats vonden. Tot de gemakkelijke vergelijking zijn de combinatiën hierboven nog eens door afbeeldingen voorgesteld, waarin de cijfers bij de vloeistoffen gevoegd het soortelijk gewicht der oplossingen aangeven. In de derde combinatie geschiedt de reactie aan de scheidingsvlakten, die alleen in het eindresultaat voorkomt, onder dezelfde omstandigheden als bij mijne waarnemingen; de concentratie der vloeistoffen verschilt zeer weinig met die van mijn element; de waarde onder ($\alpha$) is dus met mijne uitkomst vergelijkbaar. Niet zoo volkomen de waarde onder ($\beta$); de reactie geschiedt nog wel in oplossingen van dezelfde zouten, maar de sterkte van het zinkvitriool is bij Wild's waarnemingen grooter dan bij de mijne. De derde waarde, die onder ($\gamma$), is niet met mijne uitkomst te vergelijken, tenzij wij aannemen, dat de vorming en de ontleding van $Zn \mid SO_4$ en $Cu \mid SO_4$ in tegenwoordigheid van zwavelzuur, hetzelfde arbeidsaequivalent representeert, als bij de tegenwoordigheid van sulphas zinci of van sulphas cupri, wat zeker niet geoorloofd is.

De cijfers van Wild, die alle op talrijke waarnemingen berusten, zijn zeker veel nauwkeuriger dan die van Lindig. De daarbij gevoegde waarschijnlijke fouten geven den lezer tevens onmiddellijk den juisten maatstaf om te beoordeelen, hoe ver hij in zijne deductiën mag gaan. Met dien maatstaf aan de hand, besluit ik vooreerst uit de twee waarden onder ($\alpha$) en ($\beta$), dat de verandering, die het electrodynamisch aequivalent van de reactie $Zn \mid SO_4 - Cu \mid SO_4$ door eene bepaalde temperatuursverhooging ondergaat, gewijzigd

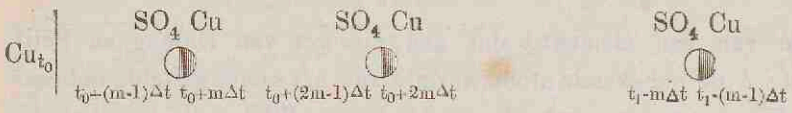
wordt met de sterkte der oplossingen, ook wanneer men een element met zinkvitriool aanwendt. Het verschil tusschen ($\alpha$) en ($\beta$) valt toch ver buiten de waarnemingsfouten.

Om iets meer uit de resultaten van Wild af te leiden, zouden wij den factor $\frac{a+b}{b}$ moeten kennen; $a$ is daarin de bekende atoomwarmte van een element, dat aan de wet van Dulong en Petit voldoet; $b$ de onbekende atoomwarmte van het samengestelde radicaal $SO_4$. Uit de atoomwarmte der verbindingen $RSO_4$, die tusschen $4a$ en $5a$ ligt, kan men naar het mij toeschijnt gerustelijk besluiten dat $b > a$ en dus $\frac{a+b}{b} < 2$. Wanneer wij deze gerechtvaardigde onderstelling aannemen, dan volgt uit de waarnemingen van Wild, dat de electromotorische kracht van het element *zink* | *zinkvitriool* | *kopervitriool* | *koper*, bij verwarming om 100° moet verminderen met 0.6 à 0.2 pc. ongeveer, en dus bij verwarming om 60°, zoo als bij mijne proeven, met 0.4 à 0.1 pc..

De ontwikkeling van de beteekenis der proeven van Wild volgens de meer juiste hypothese, die aan de laatste beschouwingen ten grondslag ligt, doet de uitkomst zijner bepalingen volkomen met die der mijne overeenstemmen. Want het hoofdresultaat van mijn onderzoek, de uitkomst, dat de verandering van het electrodynamisch aequivalent zeer klein is, veel kleiner dan die van het thermisch aequivalent, blijft ook bij deze beschouwingswijze geheel ongedeerd, zoo als men uit de medegedeelde formulen (A) (B) (C) (D) kan opmaken.

Ik achtte het niet van belang ontbloot ook deze beschouwingswijze zoo uitvoerig te ontwikkelen, als ik gedaan heb, vooreerst, omdat ik meen dat daardoor de beteekenis der proeven van Wild beter in het licht treedt dan vroeger; ten tweede, omdat zij mij meer juist toeschijnt, dan degene, die door mij in het tweede hoofdstuk is vooropgesteld, en die naar het mij voorkomt, door de aanhangers van de mechanische theorie der electrolyse stilzwijgend als de ware wordt aangenomen; ten derde, omdat het noodig zal zijn bij een onderzoek, waaraan deze beschouwing ten grondslag wordt gelegd, op omstandigheden te letten, waaraan ik bij mijne waarnemingen niet gedacht heb, in de eerste plaats de temperatuur der scheidingsvlakte van het kopervitriool en zinkvitriool. De onderstelling omtrent de verspreiding der warmte in de moleculen,

waarop deze beschouwing is gebaseerd, is misschien niet met de natuur in overeenstemming. Men zou zelfs, naar het mij voorkomt, waarschijnlijk nader tot de waarheid komen, wanneer men zich daaromtrent de voorstelling maakte die in de volgende figuur is voorgesteld




en volgens welke de temperatuur der afzonderlijke atomen van een zelfde molecule niet volkomen gelijk zou zijn.

Ik heb echter deze laatste voorstelling niet aangenomen, omdat hare ontwikkeling niet mogelijk is, zonder het opwerpen van nog andere hypothesen, terwijl ik aan de ontwikkelde genoeg had ter verklaring van de waargenomen feiten, zonder op een resultaat te stuiten, dat door de waarneming als onjuist is vastgesteld. Dat het electrodynamisch aequivalent bij mijne proeven en bij die van Wild ongelijk is bevonden aan het thermisch aequivalent, dat mijne calorimetrische bepalingen opleverden, laat zich nog wel verklaren, zonder dat de hypothese omtrent de verspreiding der warmte onjuist behoeft te zijn. Ik herinner slechts aan de moeielijkheid om de reactie bij de beide soorten van waarnemingen op volkomen dezelfde wijze te doen plaats grijpen, en aan de mogelijkheid, dat niet het geheele verbruikte chemische arbeidsvermogen in electromotorische kracht wordt omgezet.

Omdat nu onze voorstellingen van de dingen, onze theorieën niets anders kunnen zijn, dan benaderingen der waarheid, heb ik de eenvoudigste hypothese aangenomen, die zich aanbood, nadat eene eerste onderstelling door de ervaring was veroordeeld, en heb ik er mij niet aan gestoord, dat deze onderstelling mij niet a priori de meest waarschijnlijke voorkomt. Onze kennis van de moleculaire werkingen is te gering, dan dat wij nu reeds zouden moeten zoeken naar hypothesen, die zeer in het bijzondere afdalen en toch zeer nabij de waarheid komen.

Andere onderzoekingen dan de mijne zullen noodig zijn om te beslissen, in hoe ver de ontwikkeling, in dit laatste hoofdstuk als de meest eenvoudige vooropgesteld, met de ervaring in overeenstemming is. Mijn onderzoek heeft betrekking gehad op een verschijnsel,

dat mij bij nadere overweging te samengesteld blijkt, om bij den tegenwoordigen stand der physica voor eene volledige verklaring vatbaar te zijn. Tot deze meening ben ik echter niet gekomen, dan nadat het onderzoek was afgeloopen, en ik bij de onverwachte uitkomst stuitte op de behandeling van voorloopig onoplosbare vraagpunten, wier oplossing tot de zuivere opvatting van het resultaat noodzakelijk is.

---

Fig. 1.

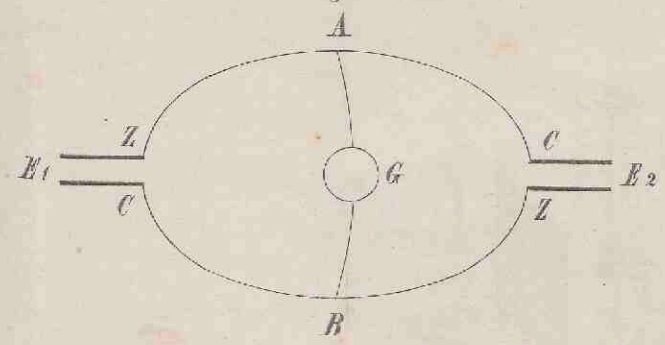



Fig. 2

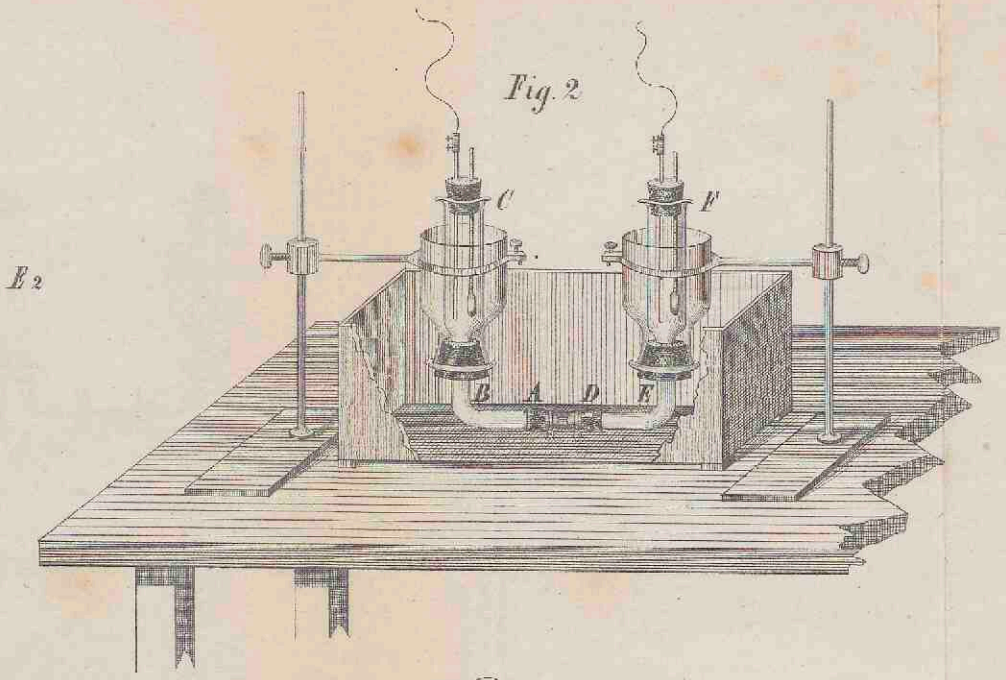



Fig 3

Fig. 4


Fig. 5.

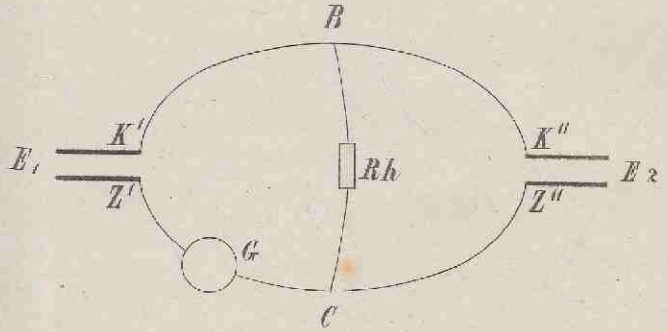



Fig. 6

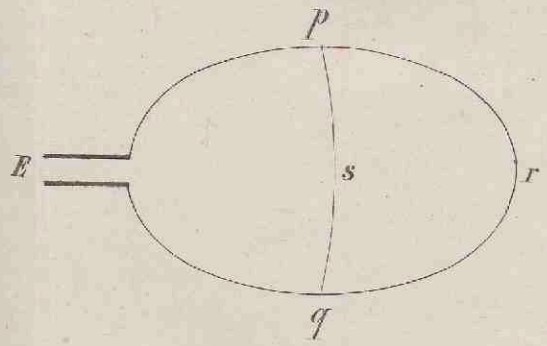



Fig. 7

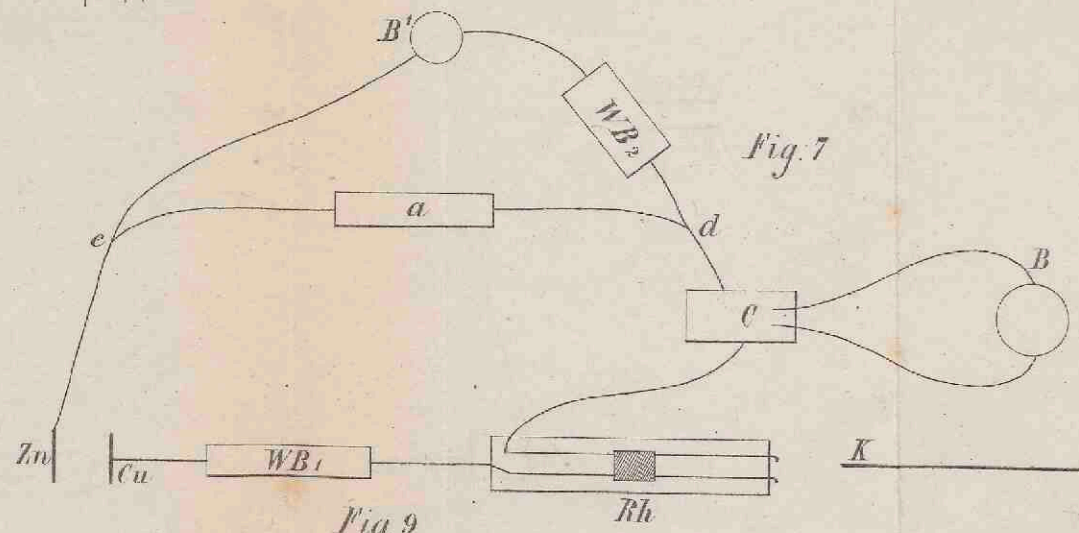



Fig. 8

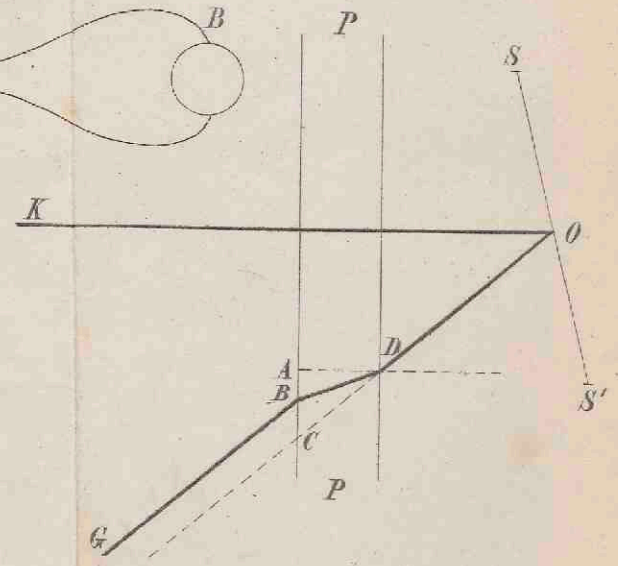
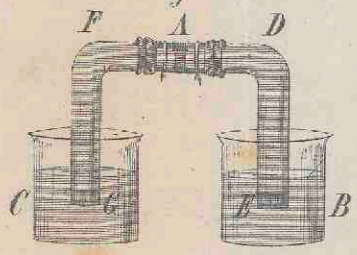



Fig. 9




Steend. P. W. v. d. Weijer. Utrecht.

# STELLINGEN.

I.

Ten onrechte beweert Schleiden (Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik, § 3, Methodik), dat in de natuurwetenschap alleen de inductieve methode tot juiste resultaten kan leiden.

II.

Ten onrechte beweert men, dat de contact-theorie niet in overeenstemming zou zijn te brengen met het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen.

III.

Alleen uit een practisch oogpunt is de invoering der nieuwere chemische schrijfwijze te verdedigen.

IV.

Uit een theoretisch oogpunt zijn de nieuwere scheikundige theorieën, het begrip van type, van atoomwaarde, enz. even onvol-

doende als de geheele theoretische scheikunde. Geene uitdrukking kenschetst beter haren toestand, dan het volgende woord van Proudhon:

„La chimie est vraiment le désespoir de la raison.„

V.

Het ware te hopen, dat de scheikundigen in acht namen, dat het bereiden en analyseeren van eene nieuwe reeks voor de wetenschap geene waarde heeft, maar alleen het meten van de eigenschappen van de leden eener reeks.

Buijs Ballot.

VI.

Men behoort geene physische waarnemingen te vertrouwen, dan de zoodanige, waarbij de onstandvastige fouten door eene groote vermenigvuldiging der metingen, de standvastige, zoo mogelijk, door contrôle-waarnemingen zijn geëlimineerd.

VII.

De waarnemingen van Favre en Silbermann zijn niet op zoodanige wijze genomen, dat hunne cijfers zonder nader onderzoek mogen worden aangenomen.

VIII.

De cijfers, door Berthelot langs indirecten weg voor de verbindingswarmte van organische stoffen verkregen, hebben geene de minste waarde.

IX.

De waarnemingen van Kopp ter bepaling van de soortelijke warmte van vaste lichamen (Ann. der Chem. und Pharm., 3ter Suppl. Bd.,

1864 en 1865) zijn zoo onnauwkeurig, dat de verkregen uitkomsten niet behooren te worden gebruikt ter onderzoeking van de betrekking tusschen soortelijke warmte en atoomgewicht.

X.

Elke bepaling van electromotorische kracht, die volgens de methode van Poggendorff is gedaan, behoort onvoorwaardelijk te worden verworpen.

XI.

In de uitdrukking „beschrijvende natuurwetenschap" ligt eene *contradictio in terminis.*

XII.

Zeer ten onrechte beweert Dr. P. van Geer, in zijne inaugureele oratie:

„Is de natuurkunde de wetenschap der stof, de wiskunde is de wetenschap *der* gedachte." (*)

XIII.

De mathematische waarheden liggen buiten het gebied der zinnelijke waarneming.

XIV.

De bewering van B. von Cotta (Geologie der Gegenwart):

„Aber diese (Darwin'sche) Theorie is selbst nur die Anwendung eines allgemeinen Gesetzes auf das organische Leben. Das Gesetz

(*) Ik cursieveer, niet Dr. P. van Geer.

lautet: *Die Mannigfaltigkeit nimmt zu durch Summirung der Einflüsse.*«

is ten eerste onwaar, ten tweede volkomen nutteloos, daar zij voor de zoo heldere theorie van Darwin niets in de plaats stelt, dan een geheel onbepaald begrip.

## XV.

Een der grootste argumenten voor de waarheid der theorie van Darwin, is de volledige verklaring, die deze theorie geeft van het begrip «natuurlijke verwantschap».

## XVI.

De bezwaren uit een palaeontologisch oogpunt tegen de leer van Darwin ingebracht, zijn van geringe waarde.

## XVII.

Er bestaat geen genoegzame grond voor de bewering, dat er ooit eene periode in de geschiedenis der aarde zou geweest zijn waarin nog geene organismen bestonden.

## XVIII.

Darwin's epiphilosophie over den «struggle for existence»:

«When we reflect on this struggle, we may console ourselves with the full belief, that the war of nature is not incessant, that no fear is felt, that death is generally prompt, and that the vigorous, the healthy and the happy survive and multiply.»

is volkomen onvoldoende, om den zedelijken mensch te verzoenen met de wereldorde, zoo als die door zijne theorie en door de leer van Malthus in al hare ellende wordt ten toon gesteld.

XIX.

De vrij algemeen verspreide meening, dat de studie der mathesis een der meest werkzame middelen zou zijn ter ontwikkeling van den menschelijken geest, is een gevaarlijk dwaalbegrip. Aan elke inrichting van onderwijs, die zich algemeene ontwikkeling ten doel stelt, moet de beoefening der mathesis beschouwd worden als een noodzakelijk kwaad, dat binnen de engst mogelijke grenzen behoort te worden beperkt.

XX.

De scholen voor middelbaar onderwijs bieden het groote voordeel aan, dat de functie der zinnelijke waarneming, die voor het practische leven verreweg de belangrijkste is, bij hare inrichting onmogelijk zoo jammerlijk kan worden verwaarloosd, als dat overigens bij het onderwijs in Nederland gewoonlijk het geval is.

XXI.

Het opnemen van de *litteratuur* der moderne talen onder de leervakken van het middelbaar onderwijs kan in geen enkel opzicht goede vruchten opleveren.

XXII.

Op de lagere scholen behoorde het onderwijs in de Natuurlijke Historie aanmerkelijk te worden uitgebreid.

XXIII.

Gedurende de periode der *adolescentia* behoort taalstudie de voorname grondslag van het onderwijs uit te maken. De studie van het Grieksch en Latijn verdient daartoe de voorkeur boven die der nieuwe talen.

## XXIV.

De mogelijkheid van het bestaan van inrichtingen als de Militaire Academie en de zoogenaamde scholen voor meer uitgebreid lager onderwijs, is het voldingend bewijs voor de stelling, dat het publiek in Nederland van onderwijs en opvoeding geen begrip heeft.

## XXV.

La philosophie, à sa dernière heure, ne sait donc rien de plus qu'à sa naissance: comme si elle n'eût paru dans le monde que pour vérifier le mot de Socrate, elle nous dit, en se couvrant solennellement de son drap mortuaire: Je sais, que je ne sais rien.

P. J. Proudhon.

---