

Metingen betreffende
de toestandsvergelijking
van argon. $\infty \infty \infty \infty \infty$

C. A. Crommelin.

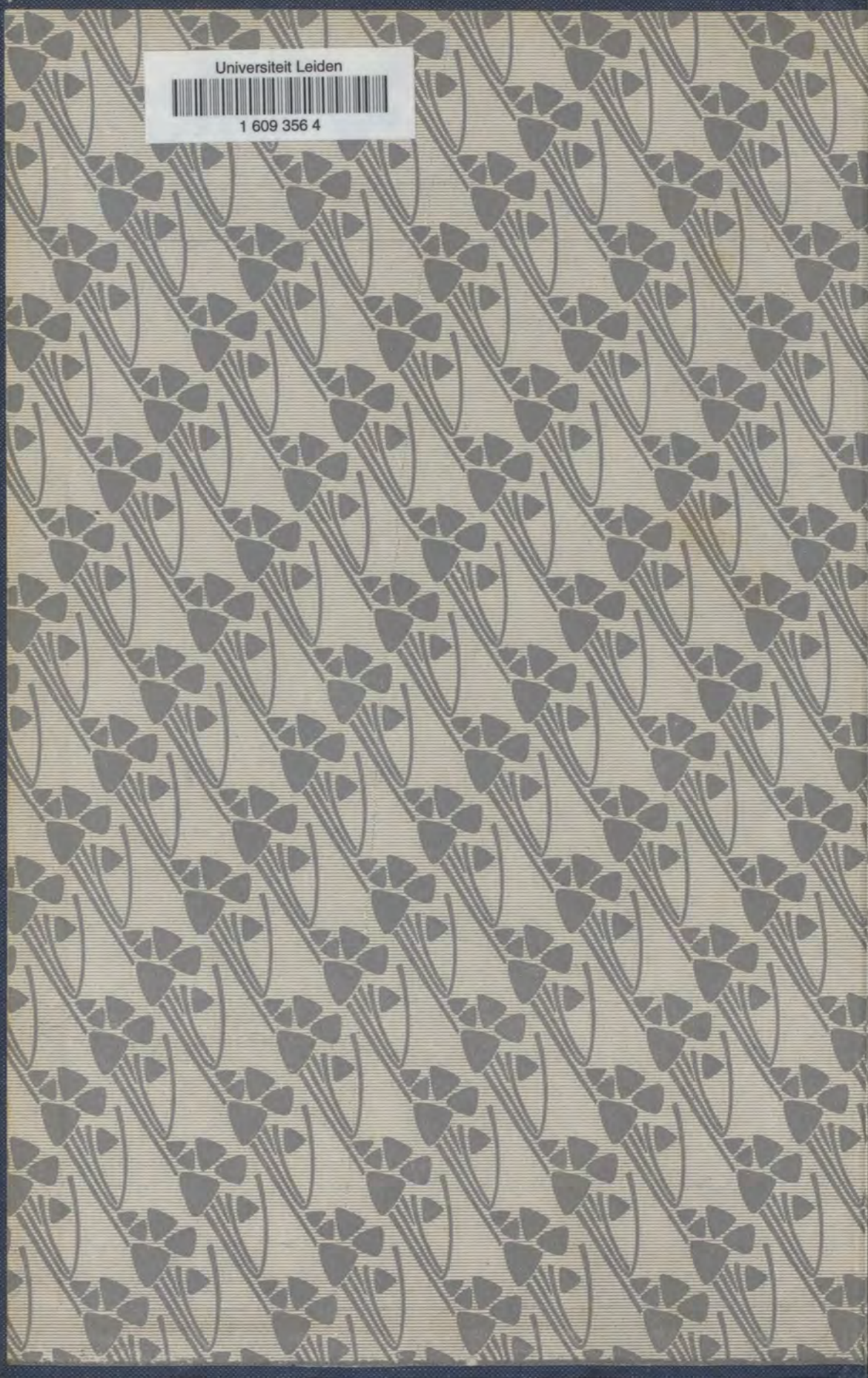
Diss Leiden

1910 nr 25

Universiteit Leiden

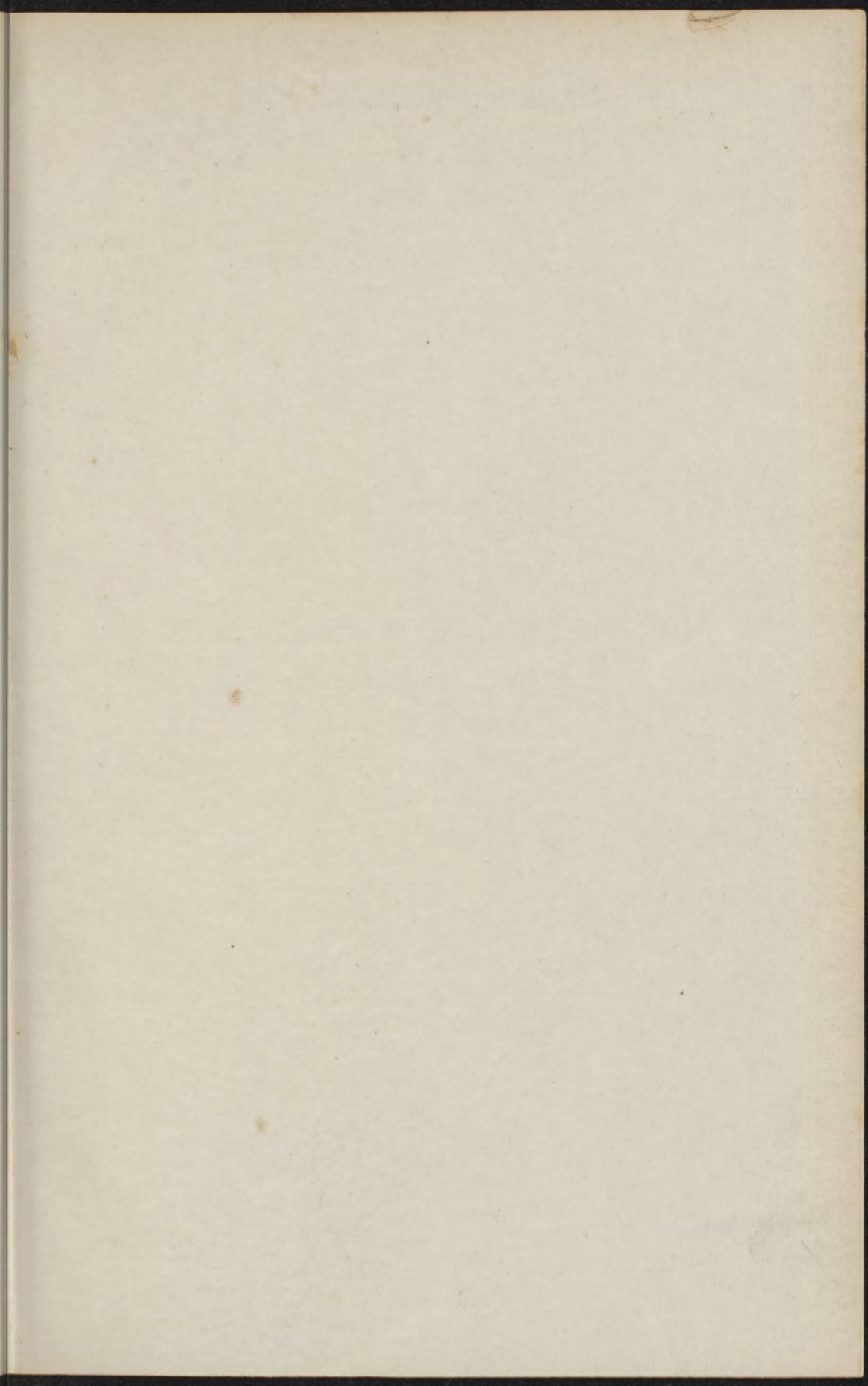


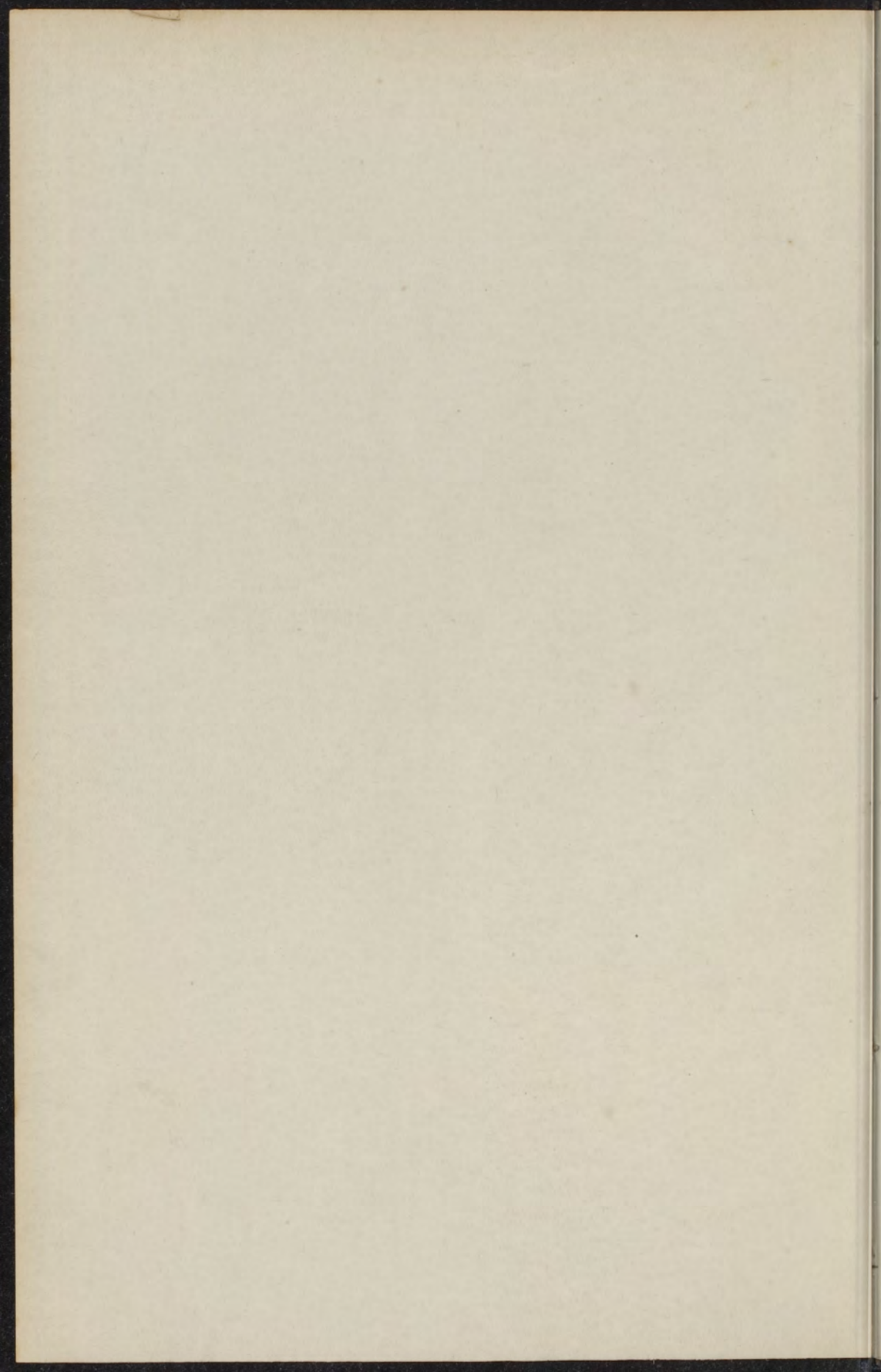
1 609 356 4





Dir.
Keidy
1910: 25.





METINGEN BETREFFENDE DE TOESTANDSVERGELIJKING
VAN ARGON.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO, LMDEN.

389³⁴.

Metingen betreffende de toestandsvergelijking van argon.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. P. J. BLOK,

HOOGKERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

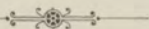
TE VERDEDIGEN

op Woensdag 21 December 1910, des namiddags te 4 uur,

DOOR

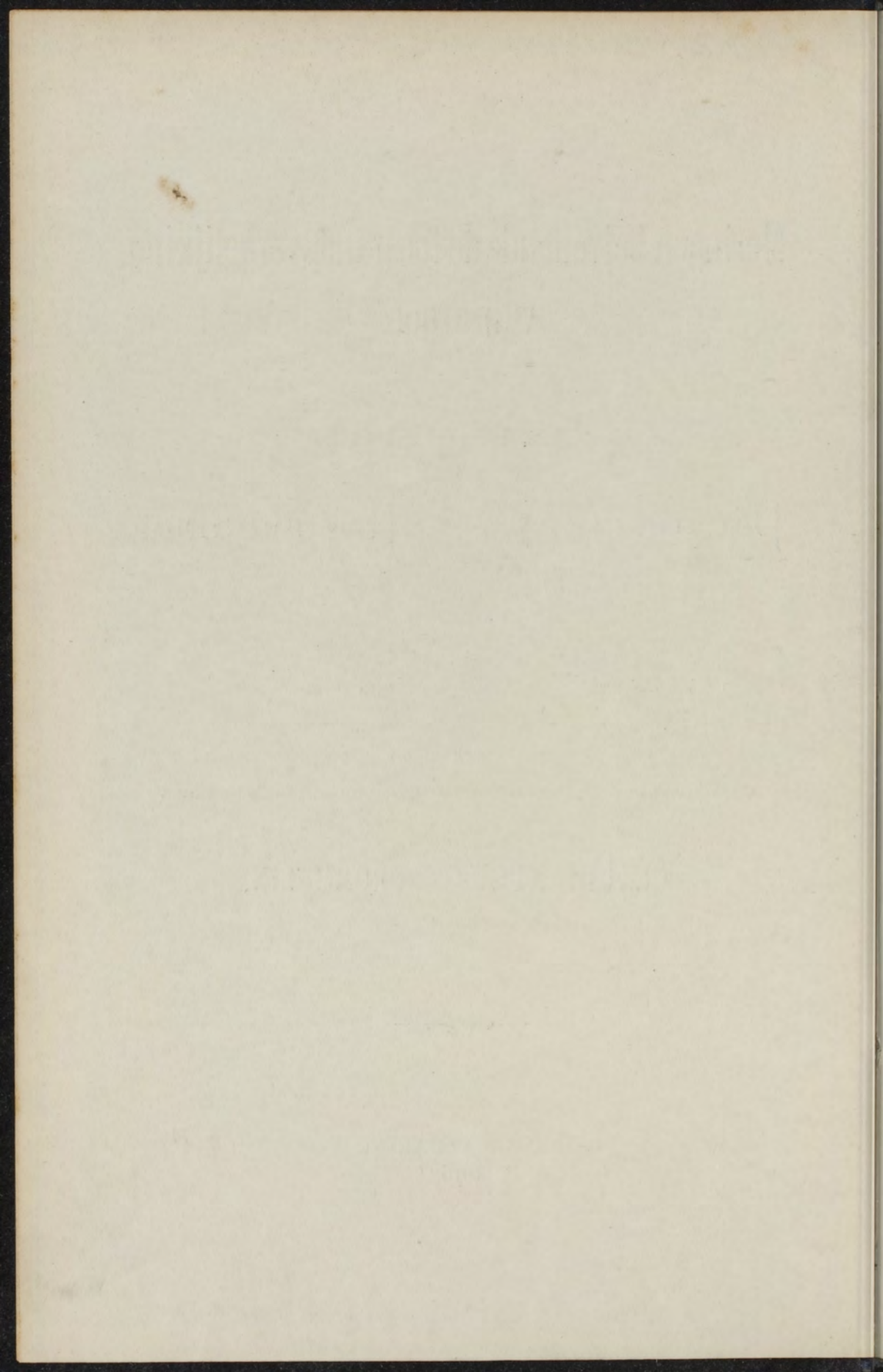
CLAUDE AUGUSTE CROMMELIN,

GEBOREN TE NIEUWER-AMSTEL.

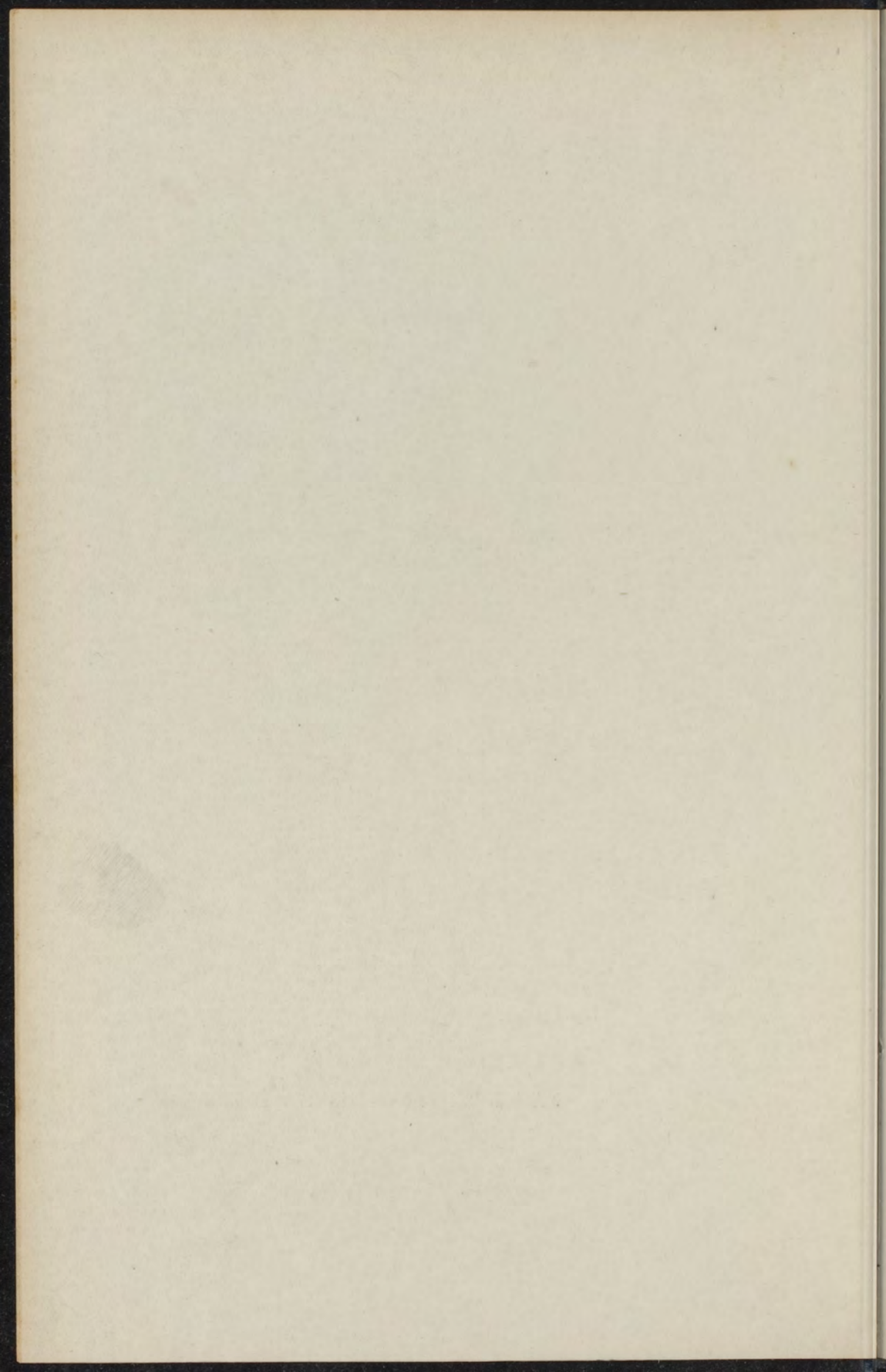


LEIDEN. — EDUARD IJDO.
1910.





AAN MIJNE MOEDER EN AAN DE
NAGEDACHTENIS MIJNS VADERS.



Bij het voltooien van dit proefschrift is het mij een aangename plicht U, hoogleeraren en oud-hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit, mijn hartelijken dank te betuigen voor het vele, dat Gij tot mijne wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen en voor de welwillendheid, die Gij mij gedurende mijn studietijd steeds hebt betoond.

Ik zal het steeds als een onschatbaar voorrecht beschouwen, Hooggeleerde LORENTZ, dat ik onder Uwe leiding en aan de hand van Uwe colleges de theoretische natuurkunde heb mogen bestudeeren. De tijd, dien ik als Uw practicum-assistent werkzaam heb mogen zijn, zal mij in de aangenaamste herinnering blijven.

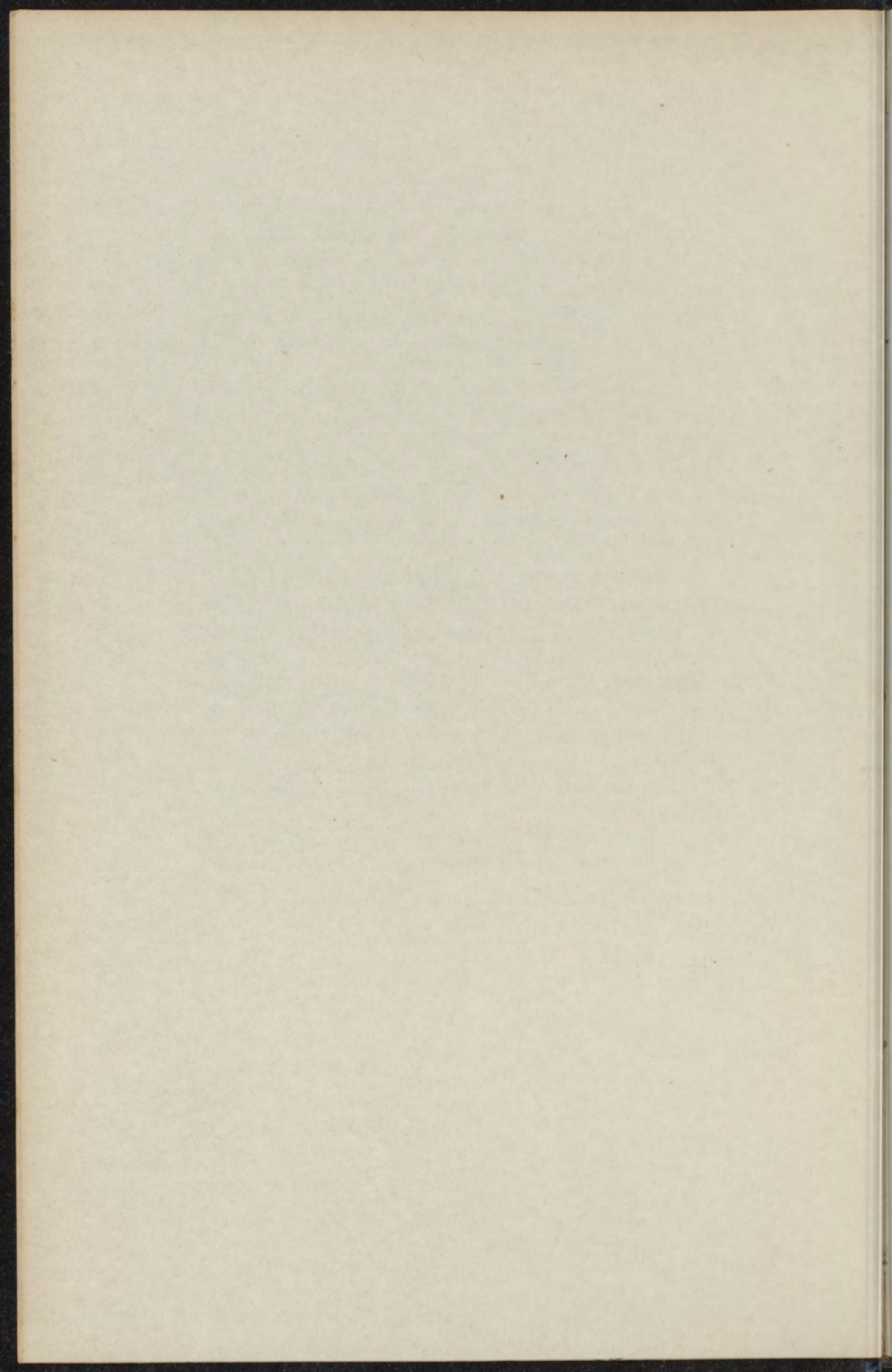
Aan U, Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, Hooggeschatte Promotor, ben ik zeer veel verschuldigd, meer dan ik hier in een paar zinnen kan doen uitkomen. Het was onder Uwe leiding, dat ik mijne studien in de experimenteele natuurkunde ben begonnen, dank zij Uwe voorlichting, aangespoord door Uw voorbeeld en gesteund door Uwe hulp, heb ik de uitkomsten, die in dit proefschrift zijn neergelegd, mogen verkrijgen. Voor alles wat ik aan U verplicht ben, in 't bijzonder voor Uwe nimmer verflauwende belangstelling bij de samenstelling van deze dissertatie, zeg ik U mijn hartelijken dank. En laat mij trachten U tevens een indruk van mijne gevoelens van hooge waardeering voor U en Uw werk te geven, door U te verzekeren, dat het mijn innige wensch is, nog lang in de gelegenheid te mogen zijn de experimenteele natuurkunde in de door U aangewezen richting te beoefenen.

Gaarne neem ik deze gelegenheid te baat ook U, hooggeleerde BOLLAND, mijne diepgevoelde erkentelijkheid uit te spreken voor het zeer belangrijke aandeel dat Gij zoowel door Uwe colleges als door Uwen persoonlijken omgang tot mijne wetenschappelijke en algemeene ontwikkeling hebt bijgedragen.

Mij rest nog, mijne erkentelijkheid te betuigen aan hen, die mij door hulp of raadgevingen bij de bewerking van mijn proefschrift hebben ter zijde gestaan. Zoo betuig ik bij dezen gaarne mijn hartelijken dank aan den heer H. FILIPPO voor zijne hulp bij de argonbereiding en voor zijne talrijke adviezen over allerlei chemische vraagstukken, aan Mej. G. L. LORENTZ en de heeren Dr. C. DORSMAN Jr., W. J. DE HAAS en G. HOLST voor hunne hulp bij de metingen, aan den heer Dr. W. H. KEESOM voor zijne raadgevingen over theoretische questies, aan den heer Dr. W. P. JORISSEN voor zijne adviezen op chemisch gebied, en ten slotte aan de heeren H. A. BLOM en J. M. G. SCHEFFER voor hunne adviezen op electrotechnisch gebied aangaande de constructie der vonktoestellen.

I N H O U D.

Inleiding	Bladz. 1
HOOFDSTUK I.	
Bereiding van argon	7
HOOFDSTUK II.	
Isothermen van argon tusschen -150° C. en 20° C. . .	45
HOOFDSTUK III.	
Dampspanningen, coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden boven -140° C., kritische temperatuur en kritische druk, benevens eene berekening van de kritische dichtheid.	
I. Dampspanningen, kritische temperatuur- en kritische druk	68
II. Coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden; berekening van de kritische dichtheid . . .	88
Alphabetische lijst van verhandelingen, betrekking hebbende op het argon	100
Stellingen	119



Inleiding.

Een der belangrijkste stoffen met het oog op de studie der toestandsvergelijking is het argon. Al dadelijk, toen men gezien had, dat vele stoffen afwijkingen van de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS vertoonden, vatte men het feit in het oog, dat het onderzoek van eene één-atomige stof wel het meest geschikt zou zijn om uit te maken in hoeverre de eenvoudige onderstellingen aangaande den aard der moleculen, waarop VAN DER WAALS zijne theorie had opgebouwd, aan de werkelijkheid beantwoordden.

Van kwik echter, van welker dampen men wist, dat zij één-atomig waren, lagen de kritische temperatuur ¹⁾ en de kritische druk te hoog om een experimenteel onderzoek van de toestandsvergelijking met vrucht te kunnen aanvatten. De ontdekking van RAYLEIGH en RAMSAY ²⁾, dat het argon één-atomig was, opende voor het eerst de mogelijkheid de toestandsvergelijking van eene één-atomige stof in een geschikt gedeelte

¹⁾ + 1370° volgens eene schatting van H. HAPPEL (Ann. d. Phys. (4). 13. 340. 1904) en + 1000° volgens eene van C. M. GULDBERG, (Ztschr. f. phys. Chem 1. 231. 1887).

²⁾ Lord RAYLEIGH en W. RAMSAY, Phil. Trans. R. S. 186. 187. 1895.

van haar gebied te onderzoeken. Vooral bleek argon voor dit onderzoek de aangewezen stof te zijn, toen OLSZEWSKI¹⁾ voor de kritische temperatuur en druk resp. — 121° en 50.6 atmosferen gevonden had; deze temperatuur toch ligt midden in het gebied, dat reeds voor 1890 in het Leidsche natuurkundig laboratorium door middel van vloeibaar ethyleen gemakkelijk te bereiken was²⁾, terwijl ook de druk geene buitengewone experimenteele moeilijkheden behoeft op te leveren.

Thans is het onderzoek van de toestandsvergelijking in deze buurt van nog meer belang geworden, aangezien het argon reeds in vele andere richtingen onderzocht is. Men kan deze onderzoekingen verdeelen in twee groepen: die van de eerste groep hebben betrekking op thermische en calorische grootheden, die voor de toestandsvergelijking van onmiddellijk belang zijn; zoo bepaalden b.v. RAYLEIGH en RAMSAY³⁾ de dichtheid en de verhouding der specifieke warmten, OLSZEWSKI⁴⁾ de kritische grootheden, dampspanningen, kookpunt, smeltpunt, dichtheid en de vloeistofdichtheid bij het kookpunt, RAMSAY en TRAVERS⁵⁾

¹⁾ K. OLSZEWSKI, Phil. Trans. R. S. 186. 253. 1895, (Proc. R. S. 57. 290. 1895, Ztschr. f. phys. Chem. 16. 380. 1895, Chem. News. 71. 59. 1895.)

²⁾ Zitt. versl. Dec. 1894. Comm. N°. 14.

³⁾ l. c.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ W. RAMSAY en M. W. TRAVERS, Phil. Trans. R. S. 197. 47. 1901, (Proc. R. S. 67. 329. 1901, Nature 63. 165. 1900, Chem. News. 82. 257. 1900); Proc. R. S. 64. 183. 1899, (Chem. News. 79, 37 en 49, 1899, Zeitschr. phys. Chem. 28. 241. 1899); Proc. R. S. 62. 226, 1897.

de dichtheid, dampspanningen en kritisch punt, atoomvolumen, kookpunt, smeltpunt en isothermen bij $11^{\circ}.2$ en $237^{\circ}.3$, RAYLEIGH ¹⁾ de viscositeit, LEDUC ²⁾ de dichtheid, BALY en DONNAN ³⁾ vloeistofdichtheden, W. DITTENBERGER ⁴⁾ de atoomwarmte, KUENEN en RANDALL ⁵⁾ den spanningscoëfficiënt, SCHULTZE ⁶⁾ en TÄNZLER ⁷⁾ de viscositeit, SCHWARZE ⁸⁾ en MEHLIS ⁹⁾ de warmtegeleiding, SCHMIDT ¹⁰⁾ de diffusie (met helium), DONNAN ¹¹⁾ de effusie, v. ANTROPOFF ¹²⁾ de oplosbaarheid in water, terwijl hierbij ook nauw aansluiten de bepalingen van het brekend vermogen door RAMSAY en TRAVERS ¹³⁾, RAYLEIGH ¹⁴⁾ en C. en M. CUTHBERSON ¹⁵⁾.

Tot de tweede groep zouden wij kunnen rekenen de onderzoekingen, die, hoewel vooralsnog niet van onmiddellijk belang voor de toestandsvergelijking, toch bij een dieper indringen in het verband van vele verschijnselen van nut kunnen worden. Zoo onderzochten RAYLEIGH en

¹⁾ Lord RAYLEIGH, Proc. R. S. 59. 198. 1896.

²⁾ A. LEDUC, C. R. 123. 805. 1896.

³⁾ E. C. C. BALY en F. G. DONNAN, Journ Chem. Soc. 81. 911. 1902.

⁴⁾ W. DITTENBERGER, Inaug. Diss. HALLE, 1897.

⁵⁾ J. P. KUENEN en W. RANDALL, Proc. R. S. 59. 60. 1895.

⁶⁾ H. SCHULTZE, Ann. d. Phys. (4) 5. 140. 1901 en (4) 6. 302. 1901.

⁷⁾ P. TÄNZLER, Ber. d. phys. Ges. 1906, pg. 222.

⁸⁾ W. SCHWARZE, Ann. d. phys. (4) 11. 303. 1903.

⁹⁾ O. MEHLIS, Inaug. Diss. HALLE, 1909.

¹⁰⁾ R. SCHMIDT, Ann. d. Phys. (4) 14. 801. 1904.

¹¹⁾ F. G. DONNAN, Phil. Mag. (5) 49. 423. 1900.

¹²⁾ A. v. ANTROPOFF, Proc. R. S. 83. 474. 1910.

¹³⁾ I. c.

¹⁴⁾ I. c.

¹⁵⁾ C. en M. CUTHBERSON, Proc. R. S. 84. 13. 1910.

RAMSAY ¹⁾, HARTLEY ²⁾, KAYSER ³⁾, CROOKES ⁴⁾, EDER en VALENTA ⁵⁾, RYDBERG ⁶⁾ en LADENBERG en KRUEGEL ⁷⁾ de beide spectra, SCHLOESING FILS ⁸⁾ en LEDUC ⁹⁾ bepaalden het percentage in de licht, DEWAR ¹⁰⁾ de hoeveelheid argon, die door cocosnootkool geabsorbeerd wordt, STRUTT ¹¹⁾ den potentiaalsprong aan de kathode.

Zooals men uit dit overzicht kan opmaken zijn RAMSAY en TRAVERS de eenige onderzoekers, die bepalingen van isothermen van argon hebben ter hand genomen. Hunne isothermen hebben echter voor de kennis der toestandsvergelijking weinig waarde, aangezien de temperaturen, waarbij waargenomen werd, ver van de kritische temperatuur verwijderd zijn en de nauwkeurigheid, vereischt om aan zulke isothermen waarde te geven, niet is bereikt.

Uit het voorgaande blijkt wel, dat van de bepaling van nauwkeurige isothermen van argon, in 't bijzonder in de buurt van het kritisch punt, belangrijke uitkomsten waren te verwachten. Met het oog op de wet

¹⁾ l. c.

²⁾ W. H. HARTLEY, Proc. R. S. 57. 293. 1895.

³⁾ H. KAYSER, Astrophys. Journ. 4. 1. 1896.

⁴⁾ W. CROOKES Ztschr. f. phys. Chem. 16. 369. 1895.

⁵⁾ J. M. EDER en E. VALENTA, Anzeiger Akad. Wien Vol. 21. 1895 en Wiener Denkschr. Vol. 64. 1896.

⁶⁾ J. F. RYDBERG, Astrophys. Journ. 6. 338. 1897.

⁷⁾ A. LADENBURG en C. KRUEGEL, Sitzber. Ak. Berlin 1900 (en Chem. News 81. 205. 1900).

⁸⁾ TH. SCHLOESING FILS, C. R. 121. 525 en 604. 1895 en 123. 696. 1896.

⁹⁾ l. c.

¹⁰⁾ J. DEWAR, Ann. de chim. et de phys. (8). 3. 5. 1904

¹¹⁾ HON. H. J. STRUTT, Phil. mag. (5). 49. 293. 1900.

der overeenstemmende toestanden beloofde ook eene vergelijking van argon met stoffen als isopentaaan, ether, koolzuur enz., die in hetzelfde gereduceerde gebied, waarin ik mijne metingen zou verrichten, min of meer volledig onderzocht zijn, interessante resultaten ¹⁾. Op aansporing van Prof. KAMERLINGH ONNES besloot ik deze metingen te ondernemen, hoewel daaraan eerst de bereiding van eene voldoende hoeveelheid zeer zuiver gas moest vooraf gaan.

Aan isothermen van één-atomige stoffen is in het Leidsche natuurkundig laboratorium reeds meer gewerkt ²⁾, in het bijzonder met het oog op de voortgaande verandering van de toestandsvergelijking, naarmate de kritische temperatuur van de onderzochte stof lager wordt. Het plan bestaat dan ook om later de na argon ontdekte één-atomige gassen eveneens aan een onderzoek in de nabijheid van de kritische temperatuur en niet al te ver er van af (zooals thans met argon is geschied) te onderwerpen, en eenige voorloopige metingen in die richting zijn reeds gedaan ³⁾. De moeilijkheden, aan de bereiding van die gassen verbonden, zijn echter veel grooter, dan die welke men bij argon ontmoet.

¹⁾ Hoewel dit tijdroovende onderzoek reeds vrij ver gevorderd is, kon het toch vóór het afdrukken van dit proefschrift niet tot een, zij het dan ook voorloopig, afgesloten geheel bewerkt worden. Ik hoop echter, dat binnen niet al te langen tijd dienaangaande mededeelingen aan de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam zullen kunnen gedaan worden.

²⁾ Zitt.versl. Dec. 1907, Comm. N^o. 102a, Zitt.versl. Maart 1908, Comm. N^o. 102c.

³⁾ Zitt.versl. Juni 1909. Comm. N^o. 112.

Immers, argon is in de atmospheer verreweg het rijkelijkst vertegenwoordigd, n.l. in eene hoeveelheid van bijna 1%, wat een niet te onderschatten voordeel is boven neon, krypton of xenon, daar men voor isothermbepalingen bij lage temperaturen toch allicht over een paar liter gas moet kunnen beschikken. Helium is wel is waar, betrekkelijk gesproken, gemakkelijk in vrij groote hoeveelheden door stoken uit mineralen te verkrijgen en heeft bovendien het groote voordeel van door fractioneering zeer volledig van alle mogelijke verontreinigingen gezuiverd te kunnen worden; voor onderzoekingen in de nabijheid van den kritischen toestand kan echter voorloopig nog geen sprake zijn, gelijk wel daaruit blijkt, dat deze zelfs voor waterstof nog niet verricht zijn.

HOOFDSTUK I.

Bereiding van argon ¹⁾.

§ 1. *Algemeene opmerkingen.* Bij de bereiding van argon dient men uit te gaan van de atmosferische lucht, die, voor zoover thans bekend, bestaat uit een mengsel van zuurstof, stikstof, koolzuur, argon, neon, helium, xenon en krypton, wanneer wij ten minste afzien van den waterdamp en van verontreinigingen, die van toevallige omstandigheden afhankelijk zijn. Verwijdert men uit de lucht op de een of andere wijze de zuurstof, de stikstof en het koolzuur, dan houdt men dus een mengsel van de laatstgenoemde 5 gassen over, waarin echter het percentage van argon verreweg het grootste zal zijn. Aan neon zal dit mengsel volgens de opgave van RAMSAY ²⁾ nog 0.1 à 0.2 % bevatten. De hoeveelheden xenon, krypton en helium daarentegen zullen zóó gering zijn, dat het

¹⁾ In dit hoofdstuk is opgenomen het eerste gedeelte van de mededeeling aan de Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam, Zitting van April 1910 (comm. No. 115).

²⁾ W. RAMSAY, Proc. R. S. 16 Maart 1905 en Chem. News. 91. 203. 1895.

voor verreweg de meeste natuurkundige metingen (uitgezonderd wellicht eene scherpe bepaling van de kritische constanten) overbodig zal zijn ze te verwijderen.

In het volgende zullen wij dus te beschouwen hebben methoden ter verwijdering van de zuurstof, de stikstof, het koolzuur en het neon.

Zuurstof levert weinig moeilijkheden op. In koper, verhit in een chemischen verbrandingsoven, hebben wij al aanstonds een middel, de zuurstof te binden. De overige methoden om zuurstof uit een gasmengsel te verwijderen, kan ik hier gevoegelijk met stilzwijgen voorbijgaan; ze zijn algemeen bekend, en bovendien heb ik ze niet toegepast. Wel heb ik voor de verwijdering van zuurstof nog gebruik gemaakt van een mengsel van calciumcarbied en chloorcalcium, dat de eigenschap heeft zuurstof en stikstof tegelijkertijd te binden. Deze methode zal in § 2 van dit hoofdstuk uitvoerig ter sprake komen.

Wat het koolzuur aangaat, kunnen wij volstaan met de opmerking, dat het gemakkelijk en zeker door de bekende reagentia te verwijderen is.

Het neon is natuurlijk alleen door fractioneering van argon te scheiden. In § 5 van dit hoofdstuk zal daarover gehandeld worden.

Wij komen nu tot het moeilijkste vraagstuk bij de argonbereiding, n.l. de verwijdering van de stikstof. Men kan daarbij in hoofdzaak 2 groepen van methoden onderscheiden:

1^o. methoden tot binding van stikstof aan waterstof (tot ammoniak) of metalen (tot metaalnitruren);

2°. methoden tot binding van stikstof aan zuurstof (tot nitreuse verbindingen).

Daar vooral de eerste groep methoden voor de bereiding van ruw argon in aanmerking komt, zullen wij met de bespreking daarvan aanvangen.

§ 2. *Bereiding van ruw argon door binding van de stikstof aan waterstof of metalen.* Wij kunnen beginnen met op te merken, dat de methode om stikstof met waterstof onder den invloed van electriche ont-ladingen tot ammoniak te vereenigen, voor de argon-bereiding niet van practische waarde is, aangezien dit proces te langzaam verloopt.

Er zijn echter vele metalen, die zich bij de temperaturen, die min of meer gemakkelijk in een chemischen verbrandingsoven zijn te bereiken, met stikstof verbinden. Maar aan het gebruik van alle zijn bezwaren verbonden en deze omstandigheid heeft het bereiden van zuiver argon zoo buitengewoon moeilijk gemaakt. RAYLEIGH en RAMSAY geven in de verhandeling, waarin zij hunne ontdekking aankondigen ¹⁾, een overzicht van de voor-naamste metalen, waarmede stikstof zich tot nitruren verbindt ²⁾.

Boor en silicum vereischen te hooge temperatuur en werken zeer onvolkomen. Titanium absorbeert (volgens

¹⁾ LORD RAYLEIGH en W. RAMSAY, Phil. Trans. R. S. 186, 187, 1895, uittreksel in Proc. R. S. 57, 265, 1895, Ztschr. f. phys. Chem. 16, 344, 1895, Chem. News 71, 51, 1895.

²⁾ Er bestaan nog vele andere metalen waarmede stikstof zich synthetisch, gewoonlijk bij zéér hooge temperatuur kan vereenigen; zie L. SPIEGEL, Der Stickstoff, Braunschweig, Vieweg, 1903.

mondelinge mededeeling van MOISSAN aan RAYLEIGH en RAMSAY) bij 800° stikstof allerheftigst, lithium, strontium en baryum doen het reeds bij lager temperatuur. Lithium bleek wel het doelmatigst te zijn (zooals ook door GUNTZ beweerd is ¹⁾), doch al deze stoffen zijn zóó duur, dat het gebruik van eenigszins groote hoeveelheden uitgesloten is. Aluminium vereischt een véél te hooge temperatuur, kwik vormt met stikstof een explosieve stof. Mangaan, ook alweer duur, werkt onvolkomen. Magnesium wordt ten slotte door RAYLEIGH en RAMSAY het meest geschikt geacht; het is goedkoop en verbindt zich bij een niet al te hooge temperatuur gretig met stikstof tot magnesiumnitruur, $Mg_3 N_2$.

Ik zelf heb het ook eenige malen gebruikt, na de onbevredigende resultaten met het calcium, zooals later vermeld zal worden. Een bezwaar aan het gebruik van magnesium verbonden is, dat glazen en porceleinen buizen na afloop der bewerking onvermijdelijkerwijze springen, zoodat men b.v. een ijzeren buis moet gebruiken.

MOISSAN en RIGAUT ²⁾ vestigden het eerst de aandacht op calcium. Sinds de uitvinding van een goedkope bereidingswijze van dit metaal, n.l. electrolytisch uit gesmolten chloorcalcium, was het bezwaar van den hoogen prijs vervallen. MOISSAN en RIGAUT nu beweren, dat calcium reeds bij donkerrood-gloeihitte stikstof bijzonder krachtig absorbeert. Zij gebruiken het voor de absorptie

¹⁾ GUNTZ, C. R. 120, 777, 1895 en 117, 732, 1893.

²⁾ H. MOISSAN en A. RIGAUT, Ann. de chim et de phys., (8), 2, 433, 1904.

van de allerlaatste sporen en verklaren nu een gas verkregen te hebben, in welks spectrum de stikstof niet meer te zien was. SODDY heeft naderhand een stuk gepubliceerd ¹⁾, waarin resultaten vermeld staan, in lijnrechten strijd met die van MOISSAN en RIGAUT. SODDY verklaart nl. dat door hem proefondervindelijk is uitgemaakt, dat calcium zich met stikstof eerst verbindt bij temperaturen, boven diegene, die in een verbrandingsoven voorkomen en die hij in speciaal voor zijn doel door hem geconstrueerde elektrische ovens bereikt.

Afgaande op mijne eigen ervaringen ben ik geneigd te gelooven, dat de waarheid hier in 't midden ligt.

Nog voor de publicatie van SODDY's verhandeling heb ik eenigen tijd met calcium gewerkt, zonder dat dit reagens mij echter tot bevredigende resultaten gevoerd heeft. Ik gebruikte ²⁾ calcium (van ARMBRECHT, NELSON en Co. te Londen of van MERCK te Darmstadt) in krullen, die onder droge benzine bewaard werden; de absorptie was, zelfs bij lichte roodgloei-hitte steeds traag en nam langzaam af. Een einde der absorptie heb ik nooit afgewacht, daar dit te tijdroovend zou zijn geweest. Dat er werkelijk stikstof vastgelegd was, bleek overtuigend uit het gele (niet bruine, zooals in sommige chemische leerboeken staat) aan vochtige lucht sterk naar ammoniak riekende calciumnitruur, dat na de proef uit de buis te voorschijn kwam. Ten onrechte beweert

¹⁾ F. SODDY, Proc. R. S. 78, 429, 1906, uittreksel in Nature, 24 Jan. 1907.

²⁾ De toestel waarin deze proeven genomen werden, zal in § 3 van dit hoofdstuk beschreven worden.

SODDY dus, dat er bij die temperaturen in 't geheel geen vorming van calciumnitrur zou plaats hebben, hoewel het natuurlijk is, dat de reactie bij hooger temperatuur veel vollediger en sneller verloopt. Aan den anderen kant is het met mijne proeven ook moeilijk te rijmen, hoe MOISSAN en RIGAUT spectraal analytisch zuiver argon hebben verkregen na zuivering over calcium. Zij bewijzen echter geenszins, dat zij juist door het calcium het argon zoo zuiver hebben verkregen en wellicht moet in deze richting de oplossing van de moeilijkheid gezocht worden. Maar vreemd blijft hun uitkomst, waar, zooals RAMSAY en COLLIE ¹⁾ opgeven, $\frac{1}{1250}$ deel stikstof in argon spectraal-analytisch te ontdekken valt ²⁾.

In 1895, kort na de ontdekking van het argon, heeft MAQUENNE ³⁾ een mengsel van versch gebrande kalk en fijn gepoederd magnesium aanbevolen als middel om stikstof vast te leggen. Dit mengsel, het *mengsel van MAQUENNE*, heeft inderdaad getoond den voorkeur te verdienen boven magnesium of calcium, aangezien het sneller en vollediger werkt dan de beide laatstgenoemde stoffen. HEMPEL ⁴⁾ heeft als resultaat van de vergelijking van verschillende mengsels eene wijziging in het mengsel van MAQUENNE voorgesteld. Aangezien dit gewijzigde mengsel, dat wij het *mengsel van HEMPEL* zullen

¹⁾ W. RAMSAY en J. N. COLLIE, Proc. R. S. 59, 257, 1896.

²⁾ Onder het afdrukken bemerk ik, dat F. FISCHER en O. HÄHNEL (Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1435, 1910.) metallisch calcium voor eene laatste zuivering van argon gebruiken.

³⁾ L. MAQUENNE, C. R. 121, 1147, 1895.

⁴⁾ W. HEMPEL, Gasanalyse, 3^{de} druk, pg. 149.

noemen, mij bij de zuivering van ruw argon de beste diensten heeft bewezen, zal deze methode later uitvoerig besproken worden.

Een uitstekende methode, voor de bereiding van eenigszins groote hoeveelheden ruw argon is uitgewerkt door FISCHER en RINGE ¹⁾. Bij deze methode wordt een mengsel van 90 % calciumcarbied en 10 % chloorcalcium als absorbens zoowel voor zuurstof als voor stikstof gebruikt, en het groote voordeel boven andere chemische methoden bestaat 1^o. in het feit dat het mengsel beide hoofdbestanddeelen der lucht zéér gretig absorbeert; 2^o. in de goedkoopte van het mengsel, waardoor deze methode bij uitstek geschikt is voor het verwerken van groote hoeveelheden lucht. Een bezwaar zou kunnen zijn de bereiding van een fijn poedervormig mengsel uit het calciumcarbied en chloorcalcium, zooals dit in den handel voorkomt, vooral omdat beide stoffen gretig de vochtigheid van de atmosfeer aantrekken. Daar echter de *Fabrik für Stickstoffdünger te Westerregeln* het mengsel kant en klaar voor 24 Pf. per KG. levert, vervalt dit bezwaar.

Door den Heer H. FILIPPO op deze methode opmerkzaam gemaakt, ondernam ik, nadat genoemde heer de bruikbaarheid der methode in het anorganisch-chemisch laboratorium te Leiden op kleine schaal op de proef had gesteld, in samenwerking met hem de constructie van een toestel.

¹⁾ F. FISCHER en R. RINGE, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2017, 1908.

Deze toestel wijkt zoo geheel af van die van FISCHER en RINGE, dat eene afzonderlijke beschrijving gewettigd schijnt. Men vindt den toestel afgebeeld op plaat I, fig. 1.

Het onderdeel van den toestel, waarin het mengsel werd verhit, was indertijd reeds geconstrueerd door KAMERLINGH ONNES voor de bereiding van helium¹⁾. In een smidsvuur met Root-blower werden 3 of 4 met het mengsel gevulde Mannesmannbuizen zonder naad (*C*), met een inwendigen diameter van 4 cM. en een uitwendigen van 5 cM. tot rood-gloeihitte gebracht.

Deze buizen zijn aan de beide uiteinden voorzien van met koper opgesoldeerde flenzen. De buitenste losse flenzen werden door middel van 4 bouten met moeren tegen de vaste aangedrukt (als pakking werden ringen van duriet gebruikt). De losse flenzen, in 't midden doorboord, waren voorzien van nauwe ijzeren buisjes waarmede zij, door middel van caoutchouc buisjes, onderling en aan de verdere geleidingen van den toestel konden verbonden worden.

De stalen buizen, wier constructie veroorloofde, dat zij, na in 't vuur gebracht te zijn, luchtledig konden worden gepompt, vormden een deel van een in zich zelf gesloten kringloop van geleidingen, die buitendien nog een in een gasoven verhitte porceleinen buis met koperoxyde (*D*), buizen met kali en phosphorpenoxyde (*E*) en een circulatiepomp (*F*)²⁾ bevatten. Deze kringloop had

¹⁾ Zitt. versl. Aug. 1908, bijvoegsel, Comm N°. 108.

²⁾ Voor de beschrijving van deze pomp zie men § 3 van dit hoofdstuk.

bovendien 2 zijleidingen, één om door een drogen gasmeter (*A*) en 2 groote droogtorens met kali (*B*) de lucht in den toestel toe te laten stroomen, en één om na afloop der bewerking het in den toestel aanwezige min of meer zuivere argon door middel van een Töplerpomp (*G*) in een oliegashoudertje van ± 40 L. inhoud af te pompen. Nadat de lucht door de toevoerleiding in den toestel gestroomd was, doorliep zij eerst de absorptiebuizen met het calciumcarbied-mengsel, vervolgens de buis met koperoxyde, ter opname van de mogelijkerwijze nog aanwezige koolwaterstoffen (waarschijnlijk hoofdzakelijk acetyleen door sporen van vocht in het toegelaten gas, en benzine uit de caoutchoucplanning, waarmede de caoutchouc buisjes sluitend gemaakt werden), daarna de buizen *E*, om koolzuur en waterdamp op te nemen, om ten slotte door de circulatiepomp weer naar de absorptiebuizen terug gevoerd te worden.

De geheele bewerking geschiedde nu als volgt. De ijzeren buizen werden ieder met 1.2 à 1.3 KG. van het mengsel gevuld en aan beide zijden van asbestproppen (om het stuiven te voorkomen) en stampers (om de uiteinden die niet in het vuur kwamen, vrij te houden) voorzien. Daarna werden de flenzen met 4 bouten met moeren opgeschroefd en beide einden onder water met een handpompje geperst om lekken op te sporen. Door rollen en kloppen werd er voor gezorgd dat de buizen niet verstopt waren en vervolgens werden zij in het vuur aan een vacuumpompje van BURCKHARDT (Basel), gedurende minstens een kwartier verhit en geëvacueerd. Nadat wij er ons van overtuigd hadden, dat de gasontwikkeling,

die in den beginne vrij aanzienlijk was, nagenoeg of geheel had opgehouden, werden de buizen in de circulatie geschakeld en de pomp bij open kraan C_1 in werking gezet. De absorptie ging dan in den beginne zeer snel, en de eerste 200 L. werden gewoonlijk in 10 à 15 min. opgenomen. Daarna ging de reactie reeds langzamer, zoodat wij met eene vulling gewoonlijk niet meer dan 500 à 600 L. lucht konden verwerken. Eenige malen gedurende de bewerking werd de inhoud van den toestel in het gashoudertje overgepompt, wat bij den betrekkelijk geringen inhoud van onzen toestel noodzakelijk was. Het aldus verkregen gas werd dan gewoonlijk den volgenden dag, voor den aanvang van de verwerking van de lucht, nog eens in de versche buizen gezuiverd en in een tweede gashoudertje voor zuiverder argon overgepompt. Op deze wijze bereidden wij ongeveer 55 L. ruw argon.

Aangaande het rendement valt het volgende op te merken. Theoretisch absorbeert een K.G. mengsel ongeveer 370 L. lucht. Ieder der buizen bevatte ruim een K.G., zoodat wij, in aanmerking nemende, dat bij het ledigen der buizen steeds een geringe hoeveelheid onaangetast mengsel te voorschijn kwam, zullen stellen dat \pm 3 K.G. mengsel aan de reactie konden deelnemen. Dit zou dan eene absorptie van \pm 1110 L. lucht moeten geven. Aangezien wij het nu echter op onzen voorspoedigsten dag slechts tot \pm 650 L. konden brengen, moet men wel aannemen, dat door het tot een harde massa samenbakken van het mengsel een groot gedeelte daarvan niet aan de reactie kon deelnemen.

In ieder geval is dit rendement echter nog gunstiger dan dat van FISCHER en RINGE, die het met 7 K.G. mengsel slechts tot 1265 L. lucht brachten.

§ 3. *Zuivering van het ruwe argon door binding van de stikstof aan metalen.* Het op de wijze, beschreven in de vorige paragraaph, verkregen ruwe argon werd gedurende de bewerking verzameld in 2 olie-gashoudertjes. Dit gasmengsel bevatte echter nog aanzienlijke hoeveelheden verontreinigingen, voornamelijk stikstof en koolwaterstoffen. Immers de geheele circulatietoestel was op eenigszins primitieve wijze opgebouwd en de constructie beoogde dan ook uitsluitend de snelle bereiding van een aanzienlijke hoeveelheid ruw gas. Het verkregen gas diende nu derhalve aan eene zorgvuldige zuivering in een voor dit doel meer geschikt toestel onderworpen te worden. Als reagens voor deze zuivering kozen wij het in § 1 genoemde mengsel van HEMPEL, op de bereiding waarvan ik straks terugkom. De toestel, waarin ik gemeenschappelijk met den heer FILIPPO deze reiniging volvoerde, was nagenoeg dezelfde, waarin ik mijne eerste vergelijkende proeven met calcium en magnesium volbracht en die mij tevens gediend heeft om een mengsel van argon en zuurstof zooals de in § 4 te beschrijven vonktoestellen dit afleveren, door middel van koper van zuurstof te bevrijden, op welke laatste bewerking ik in de volgende paragraaph nog terugkom; een universeele toestel dus om eenigszins groote hoeveelheden gasmengsels van éénatomige gassen van bijmengsels te ontdoen. Men vindt

hem afgebeeld op plaat I, fig. 2. Deze toestel is geconstrueerd in navolging van dien van RAYLEIGH en RAMSAY ¹⁾; er zijn echter eenige belangrijke verbeteringen aan aangebracht. Bij het werken met calcium of koper gebruikte ik in de circulatie een porceleinen buis (uit de *Königliche Porzellan Manufaktur te Berlijn*), die door middel van slijpstukken aan de glazen buizen verbonden is. Zoo'n porceleinen buis heeft het groote voordeel, dat men haar bij oordeelkundige behandeling een onbepaald aantal malen kan gebruiken, zonder dat zij in qualiteit achteruitgaat. Van overwegend belang is het ook bij de laatste, definitieve zuivering van gevonkt argon over koper een porceleinen buis te kunnen gebruiken, aangezien men bij een glazen buis steeds aan breken bij de afkoeling bloot staat. Bij het gebruik van een porceleinen buis is het gebruik van caoutchoucslang ook geheel te vermijden, wat bij het gebruik van glazen buizen niet zonder groot bezwaar gaat. Niet dat men glazen buizen niet met slijpstukken kan verbinden; maar een glazen buis kan men in den regel maar éénmaal gebruiken, zoodat deze slijpstukken voor elke proef opnieuw aan den toestel moeten worden vastgeblazen, wat zeer belemmerend werkt op een geregeld bedrijf. Bij het werken met magnesium of een mengsel van MAQUENNE of HEMPEL kan men echter geen porceleinen buis gebruiken aangezien het glazuur door magnesium aangetast wordt, onder vorming van magnesiumsilicide, en de buis bij afkoeling onvermijdelijk breekt. Bij die reagentia verdienen ijzeren buizen de

¹⁾ l. c. pg 212.

meeste aanbeveling. Men zou ijzeren buizen ook wel door middel van slijpstukken aan de glazen buizen van den toestel kunnen verbinden. Het gebruik van dikwandige caoutchoucslang van zeer goede kwaliteit leverde echter geen bezwaar op en was wel zoo gemakkelijk.

Voor de verwijdering van de stikstof, die nog in het ruwe argon aanwezig was, gebruikte ik een zeer wijde ijzeren buis (A), aan den eenen kant van een, met koper aangesoldeerden verloopsocket, aan den anderen kant van een goed sluitende flens met duriet-pakking voorzien, welke buis 3 à 4 kilo van het mengsel van HEMPEL kon bevatten. Deze buis werd in een chemischen verbrandingsoven verhit.

Bij mijn eerste proeven met den circulatietoestel heb ik gebruik gemaakt van een pomp, vrijwel gelijk aan het model van COLLIE, waarbij het kwik, volgens de methode van KAHLBAUM, door een luchtstroom naar boven wordt geslingerd (door RAYLEIGH en RAMSAY op pag. 212 van hunne eerste verhandeling afgebeeld). De beide kranen, waardoor het kwik moet stroomen, had ik echter van eene kwiksluiting laten voorzien, zoodat deze kranen droog gebruikt konden worden en het kranenvet, dat het kwik steeds sterk verontreinigt, achterwege kon blijven. Hoe grondig het kwik echter ook gezuiverd was, de stijgbuis werd binnen korten tijd door een zwarten aanslag erg vuil. Een groote verbetering bestond nu in het invoeren van de PRYTZ-pomp ¹⁾ (een onschatbaar hulpmiddel voor allerlei doeleinden in een natuurkundig

¹⁾ K. PRYTZ, Ztschr. für Instrumentenkunde, 25, 193, 1905.

laboratorium) voor het opdrijven van het kwik. De vorm, dien ik ten slotte aan de circulatie-pomp gaf, is afgebeeld op pl. I, fig. 2 (*D.*) Deze pomp heeft, boven de zoeven beschrevene, nog bovendien de groote voordeelen, 1^e. dat ze geen enkele kraan heeft, 2^e. dat ze bij alle drukken in den toestel beneden atmospherischen druk werkt, 3^e. dat er, wanneer de slang van de PRYTZ-pomp (*D*₁) lek wordt (wat onvermijdelijk van tijd tot tijd gebeurt) geen argon verloren kan gaan en ook geen lucht in den toestel kan dringen. Dat dit alles zoo is, zal, evenals de werkingswijze, uit de figuur wel voldoende duidelijk zijn ¹⁾.

Ter toelichting van de schematische tekening van den toestel diene nog het volgende. De beide ballonnen (*G*) dienen er voor, den toestel een grooter volume te geven; de buisjes *E* dienen voor toevoer van onzuiver gas gedurende de zuivering; *B* is een hard-glazen buisje met koperoxyde, *C* zijn 2 droogtorens met kali en phosphor-pentoxyde, *H* is een droogbuisje met phosphor-pentoxyde om te zorgen, dat het gas niet anders dan in volkomen drogen toestand het mengsel van HEMPEL bereikt, door *I* wordt het mengsel voor den aanvang aan de luchtpomp uitgegloeid en *J* dient voor afvoer van het zuivere gas.

Voordat de bewerkingen konden beginnen moest natuurlijk het mengsel van HEMPEL bereid worden, en daartoe is groote zorg vereischt. Alleen een geheel naar den eisch bereid mengsel levert goede uitkomsten. Het mengsel

¹⁾ Het kwikreservoirtje onder aan de valbuis is op de figuur te klein geteekend.

wordt samengesteld uit 1 gew. deel poedervormig magnesium, 5 gew. deelen ongebluschte kalk en $\frac{1}{4}$ gew. deel in kleine stukjes gesneden metallisch natrium.

Het moet onmiddellijk voor de proef bereid worden. De kalk werd gebrand uit geprecipiteerde koolzure kalk, in een kroes van HESSE van vuurvaste klei, die eerst gedurende 3 à 4 uur en vervolgens onmiddellijk vóór de proef $\frac{1}{2}$ uur in een cokes-vuur met geforceerden trek tot witgloei-hitte werd verhit. De gloeiende kalk liet ik nu in een, door kali en chloorcalcium van koolzuur en vocht bevrijde exsiccator afkoelen, om hem daarna met het vooraf eveneens goed in een droogstoof gedroogde uiterst fijn-poedervormige magnesium in een stopflesch te vermengen. Ten slotte werd dan de vooraf afgewogen hoeveelheid natrium zoo snel mogelijk in kleine stukjes gesneden en bij het mengsel gevoegd. Deze geheele bewerking moet, zooals van zelf spreekt, zeer snel geschieden en afwezigheid van vocht bij alle reagentia is een eerste vereischte. Een vochtig mengsel kan soms bij verhitting met groot geweld ontploffen, zooals bij mijne eerste proeven een paar maal is voorgekomen.

Nadat aldus onmiddellijk voor den aanvang der bewerking een geschikte hoeveelheid van het mengsel bereid was, werd de ijzeren buis er mede gevuld, in den oven gelegd, en door middel van dikwandige caoutchoucslang van zéér goede qualiteit aan den toestel verbonden. Vervolgens werd door het reeds in § 2 vermelde vacuumpompje van BURCKHARDT de buis door kraan *I* leeggepompt (2 m.m.) en bleef zij, onder verhitting, daaraan minstens een half uur staan.

Deze maatregel is absoluut noodzakelijk, aangezien zelfs het met de meeste zorg bereide mengsel in den aanvang gas afgeeft. Wanneer de gasontwikkeling dan geheel had opgehouden, werd de leiding naar de vacuum-pomp afgesloten, en liet ik het ruwe argon uit den olie-gashouder door een droogbuis en kraan toestroomen. De pomp werd in werking gezet en de zuivering nam een aanvang.

De temperatuur van den oven werd voorzichtig zoover opgevoerd, totdat eene behoorlijke reactie intrad; hooger verhitten is nadeelig aangezien dan het magnesium en calcium tegen den bovenwand van de buis gaan sublimeeren.

De voortgang der absorptie werd waargenomen door middel van een open manometer. Is er veel stikstof aanwezig, dan absorbeert het mengsel, zelfs wanneer het niet meer versch is, verbazend snel, bij een gering gehalte aan stikstof gaat het natuurlijk tenslotte veel langzamer. De bewerking werd niet geëindigd, voordat er gedurende minstens een uur in 't geheel geen terugloopen van den druk meer geconstateerd kon worden.

Aangezien mij geen voor dit doel geschikte compressiepomp ten dienste stond, maakte ik, om het gezuiverde argon onder druk in een stalen hoogedruk-busje van ± 1 L. inhoud te krijgen, gebruik van den volgende kunstgreep¹⁾. Aan den perskant (*H*)

¹⁾ Voor de afbeelding van deze inrichting zie men het onderste deel van fig. 3, plaat I.

van een Töplerpomp, waarvan de zuigkant *J* (fig. 2) door een zijbuisje met den circulatietoestel in verbinding stond, werd een koperen busje *I* voor hoogen druk van ± 12 c.m.³. inhoud bevestigd. Nadat dit busje in vloeibare lucht, zoo noodig kokende onder gereduceerden druk, was afgekoeld, liet ik onder een overdruk van ± 1 atm. daarin zooveel argon vast worden, als het busje kon bevatten. Was het busje vol, dan werd de toevoerkraan gesloten, de verbindingskraan met het vooraf zorgvuldig geëvacueerde en met argon omgespoelde stalen hooge-druk-busje *J* geopend, en het koperen busje *I* langzamerhand tot op kamertemperatuur verwarmd, zoodat het verdampende argon onder druk in het stalen busje *J* stroomde. Op deze wijze verkreeg ik ten slotte $\pm 27\frac{1}{2}$ L. argon in het hooge-druk-busje verzameld.

Een opmerking over de theoretische mogelijkheid, stikstof door middel van een der besproken reagentia volledig uit een gasmengsel te verwijderen, vinde hier hare plaats. Deze mogelijkheid bestaat alleen dan, wanneer de verbindingen, die bij de absorptie ontstaan, dus calcium-nitruur bij calcium, magnesium-nitruur bij magnesium, calcium-cyanimide bij calcium-carbied enz. bij de temperaturen, waarbij gewerkt wordt, geen noemenswaardige dissociatiespanning vertoonen.

Om zekerheid dienaangaande te verkrijgen, verrichtte ik de volgende proef. Ik trachtte van het residu van het mengsel van HEMPEL, dus vermoedelijk een mengsel van $\text{Ca}_3 \text{N}_2$ en $\text{Mg}_3 \text{N}_2$, de dissociatiespanning te meten met een kathetometer, waarop met zekerheid $\frac{1}{20}$ m. m. was af te lezen. Het residu bevond zich in een

porceleinen buis, door middel van slijpstukken aan de eene zijde met een z.g. verklikker, aan de andere zijde met een Töpler-pomp verbonden. Nadat de gasontwikkeling, die bij deze bepalingen zeer lastig is, geheel had opgehouden, kon met den kathetometer geen druktoename bij verhitting geconstateerd worden, zoodat als zeker mag worden aangenomen dat de dissociatiespanningen van $\text{Ca}_3 \text{N}_2$ zoowel als van $\text{Mg}_3 \text{N}_2$ beneden $\frac{1}{20}$ m. m. liggen. Dat wil dus zeggen, dat er onder de gunstigste omstandigheden niet meer dan $\frac{1}{15000} \text{N}_2$ in het gasmengsel behoeft over te blijven.

§ 4 *Zuivering van argon, door binding van de stikstof aan zuurstof.* Dat stikstof en zuurstof zich onder den invloed van elektrische ontladingen synthetisch tot nitreuse producten kunnen verbinden, is een in de chemie sinds lang bekend feit; een feit, dat echter in de laatste jaren, met het oog op de kunstmatige bereiding van salpeter en salpeterzuur uit de stikstof van de atmosfeer, voor 't eerst in 't groot toegepast door BIRKELAND en EYDE ¹⁾, vernieuwde belangstelling heeft gewekt. Dat deze methode om stikstof te binden zoo bij uitstek geschikt is, om uit een gasmengsel de laatste sporen stikstof te verwijderen, is eene omstandigheid, waarop eerst, sinds de groote ontdekking door RAYLEIGH en RAMSAY, door de onderzoekingen over argon de aandacht is gevestigd.

1) Zie o. a. Pharmacia, Tidskrift for kemi og farmaci, 1906 n^o. 2—5, (Chem. weekbl. 3. 253, 1906) en. Ztschr. f. Electrochem 11. 252, 1905.

Vele onderzoekers, die argon bereid hebben, vermelden dan ook dat zij deze methode voor de laatste zuivering van stikstof toegepast hebben; alleen RAYLEIGH en RAMSAY, ¹⁾ RAYLEIGH alleen ²⁾ en BECKER ³⁾ schijnen eene meer nauwkeurige studie gewijd te hebben aan het vraagstuk, onder welke omstandigheden men deze methode met het beste succes toepast. Ook ik zelf heb deze methode met goed gevolg toegepast; bij de beschrijving van mijne proeven dienaangaande zullen die van bovengenoemde onderzoekers ter sprake komen.

Gaan wij echter eerst de chemische werking na, die bij het proces plaats grijpt. Ten gevolge van de zéér hooge temperatuur van de electriche ontlading ontstaat in een mengsel van zuurstof en stikstof de sterk endotherme verbinding NO. Bij veel lager temperatuur kan deze verbinding zich niet vormen. Immers, onder 1800° is de evenwichtsconstante van NO uiterst gering; zij krijgt pas bij hooger temperaturen eenigszins belangrijker waarden, zoodat de vlamboog het NO kan doen ontstaan. Zoo spoedig echter deze verbinding de zone der hoogere temperatuur verlaat (en dit geschiedt met groote snelheid door den sterken gasstroom, die van onder naar boven door de electriche vlam of vonk blaast), geraakt het NO in een gebied van lagere temperatuur, waar de ontledings-snelheid zeer gering is, om vervolgens door de in overmaat aanwezige zuurstof tot NO₂ geoxydeerd te worden.

Men ziet hieruit, dat, althans in theorie, de gunstigste

¹⁾ l. c.

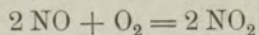
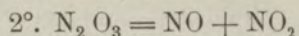
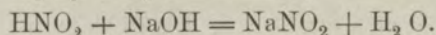
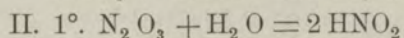
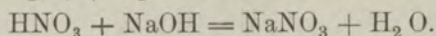
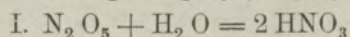
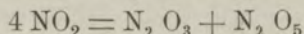
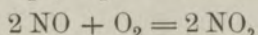
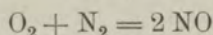
²⁾ LORD RAYLEIGH, Journ. Chem. Soc. (Trans) 71. 181. 1897.

³⁾ A. BECKER, Ztschr. f. Electrochemie. 9. 600. 1903.

wijze van werken is, die met lange dunne heete vonken, m. a. w. met een zoo scherp mogelijke grens tusschen het heete gebied en de afkoelingszone ¹⁾).

BERTHELOT ²⁾ heeft beweerd, dat er met minder zuurstof salpeterigzuur anhydried als tusschenproduct zou ontstaan, volgens MUTHMANN en HOFER ³⁾ echter ten onrechte ⁴⁾).

Van het verloop der verschillende reacties kunnen de volgende vergelijkingen een beeld geven:



Zorgde men er nu niet voor, dat het gevormde NO_2 gedurende de bewerking voortdurend uit het gasmengsel werd verwijderd, dan zou er een evenwichtstoestand ontstaan, doordat er evenveel NO_2 door de hitte van de vonk ontleed zou worden als er zou ontstaan. Door het aldus stationair worden van den toestand zou de stikstofabsorptie eindigen.

¹⁾ C. S. BRADLEY en R. LOVEJOY, Ztschr. f. Electrochemie 9. 600, 1903.

²⁾ M. BERTHELOT C. R. 129. 137.

³⁾ MUTHMANN en HOFER, Ber. d.d. chem. Ges. 36 438. 1903.

⁴⁾ Na proeven met 2 deelen N_2 en 5 deelen O_2 vond de Heer FILIPPO in de natron, die de nitreuse producten opgenomen had, naast groote hoeveelheden nitraat, toch ook sporen nitriet.

Derhalve dient men te zorgen voor een zoo snel mogelijke verwijdering van het gevormde NO_2 , wat men op zeer voldoende wijze kan bereiken door onder in de afgesloten ruimte, waarin de vonk overspringt, een absorptie-middel te brengen, b.v. een 10% à 15% oplossing van natron. Met deze voorzorg bereikt men tevens het voordeel, dat het gasmengsel vochtig wordt gehouden, iets wat op een gunstig en snel verloop der reactie van werkelijk voordeel schijnt te zijn ¹⁾.

In een aldus ingerichten toestel (een gesloten ruimte, in het midden de vonk, en op den bodem het absorptie-middel) zal eene krachtige circulatie van het gas plaats vinden. Immers, het gas zal door de vonk van onder naar boven stroomen, vervolgens langs de, met koelwater gekoelde wanden naar beneden, waar het langs de natron-oplossing strijkt en zodoende, voordat het wederom tot de vonk opstijgt, van de nitreuse producten ontdaan wordt.

Opmerking verdient het feit, dat de nuttige werking van het proces verhoogd wordt door vermeerdering van den druk, zooals RAYLEIGH ²⁾ en MUTHMANN en HOFER ³⁾ hebben opgemerkt. Daar men echter, om merkbaar voordeel te behalen, al spoedig den druk op 2 à 3 atm. moet brengen, heb ik met het oog op de complicatie der toestellen, van het aanbrengen van deze verbetering afgezien.

¹⁾ Natron verdient voor de absorptie van nitreuse dampen de voorkeur boven kali, 1^o omdat salpeterzuur natrium gemakkelijker oplosbaar is dan salpeterzuur kalium, 2^o omdat het goedkooper is.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

In navolging van CROOKES, RAYLEIGH en BECKER heb ik gewerkt met een vonk of vlamboog van hooge spanning. Tot het verkrijgen van deze ontlading maakt men natuurlijk gebruik van een transformator. Men kan dan nog op 2 verschillende wijzen te werk gaan: men kan n.l. of een intermitterenden gelijkstroom of een wisselstroom in de primaire windingen gebruiken. Werkend met gelijkstroom en interruptor zal men gewoonlijk een inductieklos, met wisselstroom een wisselstroom-transformator ter hand nemen. Hoofdzaak voor een behoorlijke werking is een vonk met eene zoo groot mogelijke energie, aangenomen ten minste, dat het alleen de warmtewerking in den vonk is, die een rol speelt bij de chemische binding van de stikstof, zooals b. v. MUTHMANN en HOFER beweren. De absorptie blijkt n.l. ongeveer evenredig te zijn met het aantal watts in de secundaire keten.

Aangezien het nuttig effect, d.w.z. de verhouding van het aantal watts in de secundaire keten tot dat in de primaire keten, bij een wisselstroom-transformator van normaal type b. v. bij volle belasting 90 % bedraagt en bij een inductieklos van de orde van 5 % is, verdient het gebruik van eerstgenoemden toestel verreweg de voorkeur boven dat van laatstgenoemden, hoewel er van den op de primaire keten van den transformator verrichten arbeid bij mijne vonkproeven maar ongeveer 44 % in de vonk terecht kwam. Wij komen hierop nog nader terug.

Bij den aanvang van mijne proeven met de vonk-methode stond mij geen wisselstroom-transformator ten

dienste, zoodat ik genoodzaakt was mijn toevlucht te nemen tot een inductie-klos van groot model uit de werkplaats van RHUMKORFF zelf, een voortreffelijke toestel, waarvan echter vermoedelijk gedeelten der secundaire scheiding waren doorgeslagen, zoodat hij niet meer de vereischte vonkengte gaf. Op deze omstandigheid, kwam het gelukkig voor mijne proeven, met het oog op de afmetingen van de toestellen, niet zoo heel veel aan. Bij de voorbereidende proeven, waarvoor een toestel, bijna volkomen gelijk aan dien van RAYLEIGH en RAMSAY, afgebeeld op pg. 216 van hunne verhandeling, werd ineengezet, deed zich reeds de moeilijkheid gevoelen een geschikten interruptor te vinden. Het was natuurlijk wenschelijk om, met de 110 Volt gelijkstroom, die mij ten dienste stond, de stroomsterkte zoo hoog op te voeren, als de Rhumkorff-klos verdragen kon. Dit was 10 à 12 Ampère. Voor *continu bedrijf* — en daarop moest steeds het oog gericht blijven — was bij deze stroomsterkte alleen te gebruiken de electrolytische interruptor van WEHNELT. De contactplaatsen van alle mij bekende mechanische interruptoren, zij mogen al van platina vervaardigd zijn, worden door de vonken aangetast, wat het gevolg heeft, dat de overgangsweerstand daar zoo groot wordt, dat de interruptor na betrekkelijk korten tijd geheel weigert.

Ik was dus wel genoodzaakt allereerst mijn aandacht te concentreeren op de constructie van een Wehnelt-interruptor voor continu-bedrijf, een probleem waarover ik in de geheele litteratuur over dit onderwerp niets heb kunnen vinden. Een electrolytische interrup-

tor wordt tegenwoordig in talloze gevallen met goed gevolg gebruikt; de algemeene klacht is echter, dat, wanneer men er al in slaagt hem een kwartier of half uur regelmatig te laten werken -- en ook dat kost nog moeite genoeg -- hij dan ook onherroepelijk den dienst weigert. Mijn interruptor moest echter minstens 4 à 5 uur zonder stoornis en liefst ook zonder toezicht kunnen werken. Aangezien de handelsmodellen, waarvan er sommige als voor continu bedrijf geschikt worden aangeprezen, mij weinig vertrouwen inboezemden, besloot ik zelf de constructie te beproeven. De beschrijving volgt hier.

Een oude accumulatorbak is tot een centimeter onder den rand gevuld met zwavelzuur van een soortelijk gewicht van 1.18 (22° Beaumé) en bedekt met een op verscheidene plaatsen doorboord deksel van eboniet. Als kathode dient een dikke looden plaat, als anode een platinadraad van 2 m.m., waaraan een scherpe punt gevijld is, en die omhuld wordt door een zoo nauw mogelijk aansluitend dikwandig glazen buisje ¹⁾. Dit glazen buisje gaat over in een wijder stuk, dat van boven gesloten wordt door een caoutchoucstop, waardoor de aan de platinadraad gesoldeerde koperdraad naar buiten uitsteekt. Het heeft bovendien een zijbuis, die dient om het tusschen glaswand en platinadraad steeds opstijgende zwavelzuur in den toestel terug te voeren. Het geheel is omgeven door een zinken

¹⁾ Een dikwandig porceleinen buisje zou vermoedelijk nog beter voldoen.

koelbak, waardoor koelwater stroomt. De vulling met zwavelzuur bijna tot aan den rand van den bak verbetert de werking van den toestel volstrekt niet boven eene b. v. halve vulling van den bak; zij is echter noodzakelijk om te voorkomen, dat zich boven de vloeistof een aanzienlijke hoeveelheid knalgas verzamelt, dat door hier en daar optredende kleine vonkjes — de isolatie der electroden door middel van het steeds met zwavelzuur bevochtigd ebonieten deksel is steeds gebrekkig — gemakkelijk tot ontploffing zou kunnen gebracht worden. Eenmaal had op deze wijze bij slechts half gevulden bak een ontploffing van zoo groote heftigheid plaats, dat de geheele toestel verbrijzeld werd. Ten overvloede heb ik later steeds het zich ontwikkelende gas door een waterstraalpompe laten wegzuigen.

De anode is het onderdeel, dat de meeste zorg vereischt. Het buisje moet nauwsluitend zijn, en de platinapunt goed spits afgevild. Practisch komt de werking op 't zelfde neer alsof de platinadraad in glas is ingesmolten, nl. de stroom gaat zoo goed als uitsluitend door het oppervlak van de platinaspits, die buiten het buisje uitsteekt en daar wordt de vereischte groote stroomdichtheid bereikt. Bij een ingesmolten platinadraad springt door de groote hitte het glas bij de insmeltplaats echter onvermijdelijk na korten tijd, waarom ik aan de boven beschreven constructie de voorkeur gaf. De regeling van de stroomsterkte geschiedt uitsluitend door op en neer schuiven van de anode door de caoutchoucstop; het gebruik van een

weerstand in de primaire keten benadeelt de goede regelmatige werking.

De koelinrichting stelde mij in staat de temperatuur bij continu-bedrijf steeds beneden 55° te houden. Een matige temperatuurverhoging b. v. tot 40° is voor eene goede werking gunstig.

Zooals bekend is, vereischt een regelmatige werking van een Wehnelt-interruptor eene zelfinductie van bepaalde, van allerlei uitwendige omstandigheden afhankelijke, grootte in de keten. Soms is de zelfinductie van de primaire windingen van den inductie-klos reeds voldoende; in mijn geval echter niet, zoodat ik bovendien nog een draadklos in de keten inschakelde.

Zooals ik reeds opmerkte, gebruikte ik den interruptor met eene spanning van 110 volt gelijkstroom, en eene stroomsterkte van 10 à 12 Amp. Bij veel kleinere stroomsterkte weigert hij den dienst, bij grootere stroomsterkte zou de inductie-klos spoedig te warm worden.

Daar de interruptor veelal zonder toezicht moest werken, waren nog een paar veiligheidsmaatregelen noodzakelijk. Het kan n.l. voorkomen, dat het glazen buisje, dat de anode omgeeft, onderaan door de groote hitte een barst krijgt, en dat er een stukje afvalt, waardoor dan plotseling de stroomsterkte tot b.v. 20 à 25 Amp. stijgt. Om de schadelijke gevolgen van zulk een voorval te voorkomen, is een zilveren smeltdraad, die bij 15 Amp. doorsmelt, in de keten geschakeld. Ook kan het wel eens voorkomen, dat de Wehnelt-interruptor plotseling weigert, waarbij dan de stroomsterkte tot een zeer klein bedrag daalt. Ook dan is het wenschelijk, dat de stroom automatisch ver-

broken wordt, waarom een z.g. minimaal-uitschakelaar in de primaire keten geplaatst is.

Ten slotte zij nog vermeld, dat een Ampèremeter van KOHLRAUSCH eene contrôle op de stroomsterkte mogelijk maakte.

Nadat de Wehnelt-interruptor zijn definitieven vorm reeds verkregen had, verscheen er eene verhandeling van A. D. COLE ¹⁾, waarin de constructie van een interruptor beschreven wordt, die 2 uur aan een stuk regelmatig werkt. Deze constructie heeft zeer veel overeenkomst met de mijne.

De vonktoestel, die door dezen interruptor in werking wordt gebracht, is geconstrueerd naar het model van die van RAYLEIGH en RAMSAY, afgebeeld op pg. 218 van hunne reeds meermalen aangehaalde verhandeling. In vele opzichten werden echter verbeteringen aangebracht. De ballon heeft ± 4 L. inhoud, waarvan ongeveer $\frac{1}{4}$ wordt ingenomen door een natronoplossing van 10 à 15%, die door koken van lucht bevrijd is. De electroden, bestaande uit dikke platina draden, gesoldeerd aan even dikke koperdraden, zijn gekit in hardglazen buisjes, die zich vrij ver in den ballon voortzetten, om te voorkomen, dat de vonken op den vochtigen glaswand overspringen. Deze buisjes zijn opnieuw gekit in, aan weerskanten van den ballon centrisch aangeblazen zijbuisjes. Rood zegellak voldeed als kit niet, aangezien de natron langzamerhand tegen den glaswand

¹⁾ A. D. COLE, Phys. Rev. 23, 238, 1906 en Electrician 19 Oct. 1906.

opkruipt en de kitplaatsen bereikt, om aldaar het lak aan te tasten en in eene korrelige massa te veranderen. Dit proces gaat wel is waar langzaam — veelal kan de toestel maanden lang goed sluitend worden gehouden — maar voor een toestel, waarin zéér langdurige bewerkingen moeten worden uitgevoerd, was het lak toch niet bruikbaar. Na verloop van tijd traden steeds lekken op. Uitstekend daarentegen voldeed het, z. g. „piceïne” van de New-York-Hamburg Gummiwaren Compagnie te Hamburg, door B. WALTER ¹⁾ voor vacuum-werk aanbevolen. Deze kit wordt weliswaar bij veel lager temperatuur week dan zegellak; de vrij groote afstand van de piceïne van de vonk in aanmerking genomen, leverde dit bij geschikte afkoeling met koelwater geenerlei bezwaar op.

De hals van den ballon is geheel uit glas vervaardigd. De 3 aangeblazen glazen buizen dienen resp. voor evacueeren, toevoer van zuurstof en toe- en afvoer van het te verwerken gas en van de natron; vandaar dat een der buizen tot op den bodem van den ballon rijkt.

De inrichting van de toe- en afvoerinrichting der natron ²⁾ heeft bijzonder overleg vereischt, aangezien men kali niet ongestraft door eene, door middel van vet luchtdicht-sluitend gemaakte glazen kraan kan laten stroomen. Aangezien natron vet sterk aantast, begint zoo'n kraan na zéér korten tijd te lekken. Een volkomen bevredigende

¹⁾ B. WALTER, Ann. d. Phys. (4), 18, 860, 1905.

²⁾ Eene afbeelding van deze inrichting vindt men op plaat I, Fig. 4.

oplossing verkreeg ik door eene afsluiting met kwik ¹⁾. De hoogte der stijgbuizen veroorlooft 'den ballon luchtledig te pompen, zonder dat er vloeistof in den toestel dringen kan. Wenscht men natron af te tappen of bij te vullen, dan verzamelt men het kwik in het reservoir om dan bij een klein drukverschil (te bereiken door middel van een handpompje) de kali in of uit de syphon te pompen. Deze bewerkingen kunnen alle geschieden, zonder dat er argon verloren gaat of lucht bij kan lekken.

In den boven beschreven toestel heb ik een paar maal een portie van $1\frac{1}{2}$ à 2 L. chemisch gezuiverd argon van de laatste sporen stikstof bevrijd. De bewerking gaat echter zóó ontzettend langzaam, dat het geduld van den onderzoeker aan een ware vuurproef onderworpen wordt. Deze omstandigheid was trouwens te verwachten en zij is steeds als „het” bezwaar van de overigens zoo voortreffelijke en volledig werkende vonk-methode gesignaleerd. RAYLEIGH en RAMSAY ²⁾ wijzen erop en RAYLEIGH ³⁾ is na weken en nog eens weken vonken de wanhoop nabij geweest. Is men echter zeker van een volmaakt goed sluitenden toestel, dan komt er vroeg of laat onvermijdelijk een eind aan de absorptie. Vonkt men dan nog 4 à 5 uur door bij volmaakt constanten druk, dan kan men er zeker van zijn een mengsel van argon en zuurstof, zonder een aan te toonen spoor van een ander actief gas te hebben verkregen.

¹⁾ Reeds gebruikt aan den toestel voor de bereiding van zuivere waterstof, Zitt. versl. Mei 1896, Comm. N^o. 27.

²⁾ l. c

³⁾ LORD RAYLEIGH, Proc. R. S. 59. 198. 1896.

Toen het laboratorium de beschikking over een hoogspanningstransformator kreeg, heb ik nog een toestel met vlamboog van hoog-gespannen wisselstroom ingericht om in staat te zijn grootere hoeveelheden argon te zuiveren.

De afbeelding van dezen toestel vindt men op plaat I, fig. 4.

De ballon (A) heeft een inhoud van ± 35 L. Om den glazen hals is een koperen bus gekit, die voorzien is van een rand met inwendigen schroefdraad. Een aan den buitenkant van schroefdraad voorziene koperen ring drukt een koperen plaat op den bovenrand van den bus, zoodat door middel van een caoutchouc-pakking-ring (ingesmeerd met caoutchoucoplossing, en daarna met potloodpoeder) een volkomen luchtdichte afsluiting wordt verkregen. In dien koperen plaat zijn gaten geboord, die, na voorzien te zijn van op de plaat gesoldeerde overpijpjes, dienen tot het inkitten van glazen buizen. Door twee van die buizen worden de electroden ingevoerd. De constructie van deze electroden vereischte veel overleg, vooral wat betreft het materiaal. Voorloopige proeven deden mij zien, dat platinadraad van 2 m.m. dik al spoedig door de zéér hoge temperatuur der vlam, gepaard met het geringe warmtegeleidingsvermogen van platina, begon af te smelten. Koperdraad van 3 à 4 m.m. dik hield zich veel beter in dit opzicht, maar bleek geheel onbruikbaar te zijn door de oxydatie. Uitstekend voldeden mij ten slotte zeer dikke (3 à 4 m.m.) zilverdraden, voorzien van afgeronde platina uiteinden van dezelfde dikte en van 1 cm. lengte, gesoldeerd met hardzilver solder. Zilver

geleidt de warmte het best van alle metalen, en wordt zelfs bij hooge temperaturen niet door vrije zuurstof geoxydeerd. Een bezwaar zou zijn, dat het door de nitreuse dampen reeds bij kamertemperatuur wordt aangetast. De concentratie van deze dampen is echter in den regel zoo gering, dat deze omstandigheid geen schade bleek op te leveren. Om de verhitting van de electroden nog tot een minimum te beperken, werden zij voorzien van zilveren dwars-plaatjes (zooals uit de figuur te zien is) om het warmte-uitstralend oppervlak te vergrooten.

De tweede moeilijkheid was, dat de electroden beweegbaar moeten zijn, aangezien de vlam bij eene spanning van 8000 Volt, zooals door mij gebruikt werd pas ontstaat bij zeer geringen afstand van de electroden, doch men dan de electroden van elkaar moet verwijderen (tot b.v. .4 cM.) om een werkzame vlam te verkrijgen. De beweegbaarheid werd verkregen door de glazen buizen, waardoor de electroden in den toestel werden gevoerd, van dwarsstukken te voorzien en te laten draaien in glazen slijpstukken, welke draaiing dan van buiten door een isoleerend handvat was te bewerkstelligen.

Wat de verdere constructie betreft kan opgemerkt worden, dat de hooge-drukbus B met de veiligheid C dienden voor toevoer van zuurstof. Door de leiding D met de beide droogtorens E werd het gezuiverde gas afgevoerd of het te zuiveren gas toegevoerd. Het zilveren plaatje F was aangebracht om het bovenste deel van den glazen ballon tegen al te groote hitte te beschermen. G stelt voor de inrichting voor toe- en afvoer van

de natron, zooals die bij den kleinen vonktoestel beschreven is. Deze inrichting dient tevens als manometer. H is het schakel-schema, dat wel geene nadere verklaring zal behoeven. Verdere constructieve bijzonderheden kunnen uit de figuur worden afgelezen.

Het spreekt van zelf, dat bij het werken met wisselstroom van 8000 Volt spanning de grootst mogelijke voorzichtigheid vereischt, en ook inachtgenomen is; immers eene aanraking van een der onder spanning staande deelen van den toestel is steeds hoogst gevaarlijk en in vele gevallen doodelijk. De in de electrotechniek voorgeschreven veiligheidsmaatregelen werden dan ook met de grootste nauwgezetheid toegepast. Alles wat door een gebrek aan de isolatie onder spanning zou kunnen komen te staan (zooals kern van den transformator, koperen kap van den ballon, koelwater, enz.) was op zorgvuldige wijze naar de aarde afgeleid. De draaiing der electroden werd bewerkstelligd door middel van een metalen ring, voorzien van een lange porceleinen buis, waarvan het door een groote plaat fiber beschermde handvat naar de aarde werd afgeleid. Bovendien werd steeds gebruik gemaakt van drooge gummihandschoenen.

De éénphasen-wisselstroom van 85 V. en 50 Amp. max werd geleverd door een kleinen convertor van ± 4 K.W., hetzij aangedreven door de stoommachine, hetzij loopende op de accumulatorenbatterij van het laboratorium, of door het stedelijk net der gemeente Leiden. Het stedelijk draaistroomnet heeft echter eene bedrijfsspanning van 216 Volt tusschen de fasen onderling, zoodat er nog een afzonderlijke transformator

gebruikt moest worden om deze spanning tot 85 Volt te reduceeren.

Het scheen mij van belang toe eenige metingen te doen om de verhouding van het aantal Volt-Ampères tot het aantal verbruikte Watts in de laagspanningsketen van den transformator te bepalen. Zooals bekend is, is deze verhouding bij een goed geconstrueerden modernen transformator in beide ketens nagenoeg gelijk.

Deze metingen werden verricht met een Volt-, een Ampère- en een Wattmeter voor wisselstroom; de laatste was door middel van een nauwkeurigheds-stroomtransformator in de keten geschakeld. Alle instrumenten waren uit de fabriek van HARTMANN en BRAUN te Frankfort a. M. Bovendien werden ter contrôle spanning en stroomsterkte in de hoogspanningsketen gemeten, de eerste door middel van een electrostatischen Voltmeter voor hoge spanningen volgens KELVIN (mij vriendelijkerwijze door den hoogleeraar-directeur van het laboratorium voor toegepaste natuurkunde en electrotechniek der T. H. te Delft ter beschikking gesteld), de laatste met een goed geïsoleerd opgestellten wisselstroom-Ampèremeter van HARTMANN en BRAUN.

Het resultaat van deze metingen was als volgt:

	Hooge spanning.		Lage spanning.		
	V.	A.	V.	A.	W.
1°. Open transformator	8000	—	85	—	
2°. Met vonk	2400	± 0.4	25	44	480

Uit deze getallen kan men het gezochte nuttige effect van den transformator afleiden. Dit is n.l.

$$\frac{480}{25 \times 44} = 0.44$$

Waarvan deze ongunstige uitkomst te wijten is, moest ik in 't midden laten, aangezien mij geen oscillograaf ten dienste stond.

Uit de tabel ziet men tevens dat, zooals te verwachten was, bij het sluiten van de hoogspanningsketen door de vonk de spanningen in beide ketens sterk dalen. Dat zal geen verbazing wekken, wanneer men bedenkt, dat de vonk slechts een zeer geringen weerstand kan hebben, zoodat wij hier practisch met een kort-gesloten transformator te doen hebben, terwijl de hooge spanning zich regelt naar de lage spanning.

Zonder met den boven medegedeelden factor rekening te houden, was het rendement van mijn toestel eene absorptie van 11.8 L. per Kilo-Volt-Ampère-uur, van een mengsel van stikstof en zuurstof in de juiste verhouding om salpeterzuur te vormen. RAYLEIGH ¹⁾ vermeldt met zijnen toestel met den kalifontein eene absorptie van 17 L per Kilo-Volt-Ampèreuur bereikt te hebben.

Uit de zoeven medegedeelde bepalingen ziet men gemakkelijk, dat de transformator bij vonkbedrijf niet vol belast kan worden. De transformator was, evenals mijn stroombron, gebouwd voor 85 V. en 50 A., dus 4.25 K.W. bij volle belasting. Sloot ik nu de hoogspanningsketen

¹⁾ l. c.

met de vonk, dan steeg, tengevolge van den te geringen weerstand van de vonk, de stroom, in beide ketens tot een veel te hoog bedrag, terwijl de spanning dienovereenkomstig tot een klein bedrag daalde. Ik was dus van den beginne af genoodzaakt in een van beide ketens (wat op 't zelfde neerkomt) een weerstand in te schakelen. Gewoonlijk werkte ik met een weerstand van $\pm 0.8 \Omega$. in de laagspanningsketen, wat mij op een belangrijk bedrag aan energie kwam te staan. Zooals uit de cijfers blijkt, werkte ik gewoonlijk met 1.1 K. V. A., terwijl mij 4.25 K. V. A. ten dienste stonden.

De zooeven beschreven groote toestel werd nu door middel van een kwiksluiting voor gering drukverschil verbonden hetzij met een kleinen gashouder (± 40 L.) met chemisch gezuiverd argon, hetzij met een grooten van bijna $\frac{1}{2}$ M³. met een mengsel van zuurstof en lucht in de juiste verhouding om salpeterzuur te vormen. Zij kon dan geheel zonder toezicht werken, wat, behalve de ongeveer 20 maal snellere werking, een groot voordeel was boven den kleinen toestel, die van wege den Wehnelt-interruptor toch steeds eenig toezicht behoefde. Herhaaldelijk heeft hij dan ook b.v. 4 dagen en nachten achtereen zonder ophouden gewerkt. Hij werd ten slotte alleen voor zuivering gebruikt. Boven de methode van RAYLEIGH, om argon te bereiden door bij het vonken van een mengsel van lucht en zuurstof uit te gaan, verdienen de tegenwoordige chemische methoden, vooral die met het calciumcarbied of het mengsel van HEMPEL, verre de voorkeur.

De vonktoestellen leveren na afloop der bewerking een mengsel van uitsluitend zuurstof en argon met de overige zeldzame gassen als verontreinigingen af. De verwijdering van de zuurstof uit dit mengsel geschiedde met koper in den vorm van gereduceerde koperspiralen in een van slijpstukken voorziene porceleinen buis, in den circulatietoestel beschreven in de vorige paragraaph. Deze zuivering levert in 't geheel geene moeilijkheden op. Als oxydatie-product verkrijgt men ten slotte violet cupro-oxyde (Cu_2O). Aanvankelijk zal zich wel zwart cupri-oxyde (CuO) vormen, dat dan, aangezien het ten slotte volkomen van zuurstof bevrijdde argon er nog geruimen tijd over circuleert, bij de overmaat van koper in de hoogere koperverbinding overgaat.

§ 5. *Scheiding van argon en neon door fractioneering.*
 Het volgens een der nu beschreven methoden verkregen argon is nog steeds verontreinigd met de overige in de atmosfeer voorkomende zeldzame gassen, te weten neon, xenon, krypton en helium. Volgens de opgaven van TRAVERS ¹⁾ zouden dan in dit mengsel voorkomen ongeveer 0.1 à 0.2 % neon, 0.01 % krypton, 0.01 à 0.02 % helium, en 0.0055 % xenon. Mag het nu al voor eene scherpe bepaling van de kritische constanten noodig zijn, het argon zoo volledig mogelijk van al deze bijmengselen te zuiveren, voor mijn doel, isotherme-bepalingen, was het voldoende het neon te verwijderen.

Aangezien gelukkigerwijze argon en neon aanmerkelijk

¹⁾ M. W. TRAVERS, Experimental Studies of gases.

in vluchtigheid verschillen, waren van deze fractioneering weinig moeilijkheden te vreezen. Het geschikste zou ongetwijfeld zijn het argon vast te maken bij een temperatuur, weinig boven het smeltpunt van neon. Dit smeltpunt ligt echter in het vooralsnog in het Leidsche laboratorium niet gemakkelijk toegankelijke temperatuurgebied van -217° (laagste temperatuur van O_2) en -253° (hoogste temp. van H_2), zoodat ik mij met eene fractioneering bij -217° moest tevreden stellen ¹⁾. De vraag was nu echter of vast argon bij die temperatuur bijgeval nog een hinderlijke groote dampspanning had. Zuurstof en argon verschillen zéér weinig in kritische temperatuur en kritischen druk; en aangezien zuurstof bij -217° onder een druk van slechts ± 2 m.m. kookt, was voor de dampspanning van vast argon bij die temperatuur ook iets van de orde van 2 m.m. te verwachten. Ter verkrijging van eenige meerdere zekerheid trachtte ik echter nog eene schatting te verkrijgen door middel van eene formule van den vorm

$$\log p = A + \frac{B}{T}$$

Extrapolatie van de door RAMSAY en TRAVERS ²⁾ bepaalde dampspanningen van vast argon leidde mij aldus tot een schatting van ongeveer 3 m.m., eene uitkomst zooals die te verwachten was en die door de proeven bevestigd werd.

¹⁾ Doelmatig zou ook zijn fractioneeren in vloeibare waterstof, dus bij -253° , waar het dan vaste neon nog eene zeer merkbare dampspanning heeft, terwijl die van argon practisch nul is.

²⁾ W. RAMSAY en M. W. TRAVERS, Phil. Trans. R. S. 197, 47, 1901.

De bewerking geschiedde in een uiterst eenvoudig toestelletje, afgebeeld op pl I, fig. 3. Van uit het hoogedrukbusje A, van 1 L. inhoud, waarin ik, zooals in § 3 beschreven is, mijn argon opgeborgen had, liet ik het argon distilleeren en vast worden in het zijbusje C, afgekoeld in vloeibare zuurstof, kokend onder sterk gereduceerden druk. Was dit busje nagenoeg vol met vast argon, dan werd de toevoer afgesloten en het gasvormig aanwezige neon langs de leiding D door middel van de pipet E in den ballon F afgepompt. Bleef nu de druk, ondanks herhaaldelijk pompen, standvastig op het bedrag van een paar m.m., dan werd de zijleiding afgesloten, het busje C langzaam verwarmd, en het verdampende argon op de in § 3 beschreven wijze in het busje J verzameld.

Nemen wij nu aan, dat de druk boven het vaste argon na het afpompen van het neon nog 4 m.m. heeft bedragen (de druk is stellig wel iets lager geweest, maar ik had geen gelegenheid die meer nauwkeurig waar te nemen), dan zal er dus nog 0.0005 à 0.001% neon in het argon zijn achtergebleven, over welke hoeveelheid wij ons niet verder ongerust behoeven te maken.

Het zal wel geen betoog behoeven dat verreweg het grootste deel van de kleine hoeveelheid aanwezig helium tegelijkertijd met het neon verwijderd werd.

HOOFDSTUK II.

Isothermen van argon tusschen — 150° C. en 20° C. ¹⁾

§ 1. De voor de bepalingen der isothermen gebruikte *toestellen* waren die, welke geruimen tijd geleden in het Natuurkundig Laboratorium te Leiden voor dat doel ontworpen, geconstrueerd ²⁾ en ook reeds gebruikt ³⁾ zijn. Eene afbeelding van deze toestellen vindt men op plaat II, waarop fig. 1 den piëzometer in de persbus, fig. 2 een schema van alle apparaten gezamenlijk en fig. 3 de persbus afzonderlijk voorstelt. De piëzometer bestaat, zooals men ziet, uit een z.g. Cailletet-buis, van onderen van een U-buisje voorzien, om door middel van kwik het gas af te

¹⁾ In dit hoofdstuk is opgenomen de mededeeling, gedaan aan de Kon. Ak. van Wet te Amsterdam, zitting van Oct. 1910 (Comm. no 118b).

Voor uitvoerige bijzonderheden aangaande de toestellen, het calibreren daarvan enz. verwijs ik naar het proefschrift van Dr. C. BRAAK, Leiden 1908

²⁾ Zitt. versl. Maart 1901, Comm. No. 69. Zitt. versl. Dec. 1906, Comm. No. 97a.

³⁾ Zitt. versl. Maart 1902, Comm. No. 78. Zitt. versl. Dec. 1906, Comm. No. 97a. Zitt. versl. Juni 1907, Comm. No. 99a. Zitt. versl. Nov. 1907, Comm. 100a en 100b. Zitt. versl. Dec. 1907, Comm. No. 102a, Zitt. versl. Maart 1908, Comm. No. 102c

sluiten, en boven van een dikwandigen verdeelden steel, waaromheen een stalen overpijp gekit is, die dient om de glazen buis met behulp van een moer in de persbus vast te zetten. Aan het bovineind van den steel is door middel van eene moer-koppeling een stalen capillair verbonden, die eene buigzame verbinding vormt tusschen den steel en een van een langen glazen capillair voorzien dikwandig glazen reservoirtje, dat in het bad van lage temperatuur gedompeld wordt ¹⁾. De geheele piëzometer is zorgvuldig gecalibreerd. Op fig. 2 ziet men bij *A* de koppelingen van de persbus. Aan *C*₁ is een bus met samengeperste lucht gekoppeld, die door de droogbuis *F* en de kranen *C*₁, *C*₇ en *C*₁₁ den druk overbrengt op het kwik in het groote kwikreservoir. Van daar stroomt dan het kwik door kraan *C*₃ naar de persbus *A* om in den glazen piëzometer tot in den steel op te stijgen. De persbus met zijne verbindingen staat door de kranen *C*₈, *C*₁₂, *C*₁₃, *C*₁₄ enz. in verbinding met den gesloten waterstofmanometer *C*²⁾ waarvan de inrichting mutatis mutandis geheel overeenkomt met die van den piëzometer met persbus. Het groote reservoir *D* (een bus voor samengeperste gassen), dat in ijs geplaatst kan worden, dient om drukwijzigingen ten gevolge van temperatuurveranderingen der leidingen onschadelijk te maken. De beteekenis der verschillende leidingen en kranen zal uit

¹⁾ De hier afgebeelde toestel stelt voor een piëzometer met een groot reservoir van ± 2 L. Het model van $\frac{1}{2}$ L. vindt men afgebeeld op de platen I en II van Zitt. versl. Maart 1901, Comm. No 69.

²⁾ Zitt. versl. Maart 1902, Comm. No. 78, § 17 en Zitt. versl. Dec. 1906, Comm. No. 97a § 3.

de figuren zonder verdere beschrijving wel duidelijk zijn. De stelen van manometer en piëzometer werden op een constante temperatuur gehouden door middel van watermantels, waardoor water uit den door SCHALKWIJK¹⁾ beschreven thermostaat stroomde. Opmerking verdient verder, dat alle koppelingen en kranen, ook die aan de uiteinden van den stalen capillair, onder olie of petroleum gedompeld waren²⁾, een maatregel, die met het oog op het groote aantal verbindingen en de van tijd tot tijd onvermijdelijk optredende lekken volstrekt noodzakelijk mag genoemd worden en die herhaaldelijk groote diensten bewezen heeft.

Als manometer werd gebruikt voor drukkingen boven 20 atmosferen de boven vermelde gesloten waterstofmanometer, die door middel van den open manometer van KAMERLINGH ONNES³⁾ gecalibreerd was. De drukkingen beneden 20 atmosferen, waarvoor geen gesloten manometer beschikbaar was, werden met den open manometer bepaald.

Als cryostaat werd het door KAMERLINGH ONNES⁴⁾ in 1906 beschreven model gebruikt, oorspronkelijk geconstrueerd voor vloeibare waterstof. Deze cryostaat biedt echter, vooral wat betreft het constant houden van de temperatuur, zoovele voordeelen aan boven vroeger beschreven vormen, dat hij in de latere jaren bijna uitsluitend voor

¹⁾ Zittingsversl. Mei 1901, Comm. N^o. 70.

²⁾ Zittingsversl. Mei 1905, Comm. N^o. 94b.

³⁾ Zittingsversl, Oct. 1898, Comm. N^o. 44.

⁴⁾ Zittingsversl. Juni 1906, Comm. N^o. 94f.

alle metingen bij lage temperaturen, waarbij de toestellen niet zichtbaar behoeven zijn, gebruikt is.

De temperaturen van -102° tot -150° werden verkregen door middel van vloeibaar ethyleen, die tusschen 0° en -102° , met vloeibaar chloormethyl, terwijl de temperatuur constant werd gehouden door voortdurende waarneming van den weerstand van een platina-weerstandsthermometer ¹⁾.

De temperatuurbepalingen werden verricht met een platina-weerstandsthermometer geconstrueerd uitsluitend uit platina en glas, zooals aangegeven door KAMERLINGH ONNES en CLAY ²⁾. Deze thermometer was bij een groot aantal temperaturen vergeleken met een standaardweerstandsthermometer, welke laatste weer zeer zorgvuldig aan den waterstofthermometer was aangesloten.

§ 2. De *vulling* van de piëzometers geschiedde door de U-buis onder aan het groote reservoir. Het omgebogen uiteinde werd door middel van een buisje met een kraan in 't midden en slijpstukken aan de uiteinden verbonden met een glazen buis, die eenerzijds met een TÖPLER- of GÆEDE-pomp, anderzijds met het busje met den voorraad samengeperst argon in verbinding stond. In den horizontaal op statieven rustenden piëzometer was van te voren zooveel kwik gebracht, als noodig was om door verticaal plaatsen van de buis na de vulling het gas van de buitenlucht af te sluiten. Waren de beide koppelingen goed sluitend bevonden, dan werd de toestel tweemaal hoog geëvacueerd, met argon omge-

¹⁾ Zitt. versl. Dec. 1902 en Febr. 1903, Comm. N^o 83, § 5.

²⁾ Zitt. versl. Juni 1907, Comm. N^o. 995.

spoeld en ten slotte tot op ongeveer atmospherischen druk gevuld. Veelal werd de piëzometer, na hem voor 't omspoelen voor een deel met argon gevuld te hebben, 24 uren aan zich zelf overgelaten, om de aan de wanden vastklevende lucht gelegenheid te geven in het argon te diffundeeren; een maatregel, genomen met het oog op de onmogelijkheid den geheelen toestel eenigszins hoog (b.v. tot 300°) te verhitten. Ten einde van mogelijk aanwezige sporen vocht bevrijd te worden, stroomde het uit het busje komende argon, alvorens den piëzometer te bereiken, door een glazen spiraal gedompeld in vast koolzuur met alcohol of in alcohol door vloeibare lucht tot dicht boven het vriespunt afgekoeld.

Nadat de piëzometer op de boven beschreven wijze gevuld was, werd de kraan in het verbindingsbuisje gesloten, het slijpstuk aan den kant van de pompleiding voorzichtig losgemaakt en de buis vervolgens overeind geplaatst, bij welke laatste bewerking het kwik in het U-buisje vloeide en het gas afsloot. Ten slotte werd het verbindingsbuisje van den piëzometer afgenomen en slijpstuk van vet gereinigd.

Het verdient wel nauwelijks vermelding, dat het voor het omspoelen gebruikte argon werd opgevangen en bewaard.

§ 3. Van het gas in den aldus gevulden piëzometer werd nu allereerst bepaald het *normaal volumen*, d.w.z. het volumen, dat het gas bij 0° en 1 atmosfeer zou innemen. Het groote reservoir van den piëzometer werd daartoe geplaatst in een cilindervormige koperen kast met dubbelen wand, terwijl steel, staalcapillair en

klein glazen reservoir er bovenuit staken ¹⁾). Het kleine glazen reservoir stond in een bekeerglas met water op kamertemperatuur. Door de ruimte tusschen beide wanden van de koperen kast stroomde water uit den bovengenoemden thermostaat, ten einde eene constante temperatuur binnen in den toestel te verkrijgen. Nadat men nu den toestel een paar uur aan zich zelf had overgelaten om een behoorlijk temperatuurevenwicht te verzekeren, werden eenige malen achtereen waargenomen:

1°. het verschil in hoogte der beide kwikmenisci in de U-buis onder aan den piëzometer;

2°. den barometerstand op een kwikbarometer, waarvan het open been door een buis verbonden was met het open been van de U-buis;

3°. de temperatuur van den geheelen piëzometer op een 8-tal thermometers, welke (evenals die, welke bij de straks te bespreken isothermbepalingen gebruikt werden) van tijd tot tijd zorgvuldig vergeleken werden met een standaardthermometer, die door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg gecalibreerd was.

De aflezing der kwikmenisci van piëzometer en barometer geschiedde met een kathetometer van de „Société Genèveise”. Steeds werden top en rand afgelezen om met behulp van de waarnemingen van MENDELEEFF en GUTKOWSKI ²⁾ de capillaire depressie te kunnen berekenen. Aangezien nu het volumen uit de calibratie en de druk en de temperatuur

¹⁾ Zitt.versl. Juni 1899 (Comm. N°. 50), waar men op plaat II, fig. 5 ook eene afbeelding van dezen toestel vindt.

²⁾ MENDELEEFF en GUTKOWSKI, Journ. d. phys. chem. Ges. Petersburg 8. 212. 1877 en Journ. de phys. 6. 197. 1877.

uit de waarnemingen bekend zijn, levert de berekening van het normaalvolumen weinig moeilijkheden op. De berekening van den druk uit de verschillen in hoogten der menisci in barometer en piëzometer stellen wij bekend¹⁾. De voor de herleiding van de volumina der verschillende deelen van den piëzometer op 0° noodige uitzettingscoëfficiënt van argon bij atmosferischen druk en kamertemperatuur werd gelijk gesteld aan den door KUENEN en RANDALL²⁾ bepaalden spannings-coëfficiënt, nl. 0.00367, aangezien het verschil tusschen deze beide grootheden eerst bij veel hoogerem druk experimenteel voor den dag komt³⁾. Voor de uitzetting van het glas werd op het volumen van het groote reservoir eene (zêér kleine) correctie aangebracht.

Zulk een bepaling van het normaalvolumen, gewoonlijk bestaande uit 2 aflezingen van den barometer, ingesloten door 3 van den piëzometer, werd verricht vóór zoowel als na de isotherm-bepalingen, om op die wijze vast te stellen, dat men steeds met dezelfde bekende hoeveelheid gas gewerkt had. Het verschil der aldus voor en na de metingen verkregen waarden bleef beneden $\frac{1}{1000}$ van de totale waarde.

§ 4. Nadat aldus het normaal volumen bepaald was, werd de buis voorzichtig uit de koperen kast genomen,

¹⁾ De correctie voor de temperatuur van het kwik in den barometer is zeer gemakkelijk aan te brengen met behulp van de tabel in LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEIJERHOFFER's Phys. chem. Tabellen, derde druk pg. 35.

²⁾ J. P. KUENEN en W. RANDALL. Proc. R. S. 59,60, 1895.

³⁾ Zie b v. J. D. VAN DER WAALS Cont. I, 2^{de} druk, pag. 82.

de moeren aan de beide zijden van den staalcapillair werden nog eens sterk aangezet — wanneer de piëzometer vast in de stalen persbus opgesteld is, is deze bewerking vooral voor de moer aan den glazen steel zéér gevaarlijk met het oog op het afbreken van het bovenste stukje van den glazen steel — en ten slotte werd de piëzometer in de persbus geplaatst. Hiertoe drijft men het kwik tot bijna aan den rand van de persbus op, men verwarmt het groote glazen reservoir met een Bunsenbrander, totdat het kwik in het U-buisje begint uit te stroomen, op welk oogenblik men dan snel het U-buisje en daarna langzaam de geheele buis in het kwik laat dalen, nadat men de afvoerkraan van het kwik heeft opengezet. Ten slotte wordt nu de moer van de persbus sterk aangezet, het kleine reservoir met de weerstandsthermometers in den cryostaat geplaatst, zoowel persbus als cryostaat met alle leidingen op lekken onderzocht, waarna dan alles gereed is, om de metingen te beginnen.

§ 5. Geruimen tijd (minstens 2 à 3 uur) voordat de waarnemingen zouden aanvangen, werden de 2 thermostaten, een voor den gesloten manometer en een voor den piëzometersteel in werking gesteld, en de toestel werd nog eens op druk gebracht om de zekerheid te verkrijgen, dat er geen enkel lekje was overgebleven.

Middelerwijl werd de cryostaat met vloeibaar ethyleen of chloormethyl gevuld en de vereischte druk in den cryostaat ingesteld. Waren nu de waterbaden goed constant, dan kon met de eigenlijke metingen een aanvang

gemaakt worden. De meting van het volumen bestond in het aflezen van den kwikmeniscus in den steel van den piëzometer, bij welke meting top en rand van den kwikmeniscus, benevens een paar nabij-liggende strepen van de schaalverdeeling op den steel, door middel van een kijker met oculair-micrometer van REPSOLD in hunne onderlinge ligging werden bepaald. Bovendien werden waargenomen de temperaturen van den steel en de (zorgvuldig in wol ingepakten) capillair.

De drukmeting geschiedde door aflezing met het bloote oog van den gesloten waterstofmanometer, benevens van de temperatuur van het waterbad.

De temperatuurbepaling werd, zooals reeds vermeld is, verricht met een zeer nauwkeurigen platina-weerstandsthermometer.

De bepaling van één punt bestond nu gewoonlijk in 2 aflezingen van den kwikmeniscus in den steel, ingesloten door 3 aflezingen van den manometer, terwijl weer tusschen deze 5 metingen in de stand der verschillende thermometers in bepaalde volgorde werd waargenomen. Ten slotte werden nog zoowel van manometer als van piëzometer afgelezen de peilglazen, die den stand van het kwik in de kwikreservoirs aangeven, om op die wijze den druk van de waterstof in den manometer te kunnen herleiden tot den druk van het argon in den piëzometer. Gedurende de meting van alle punten bij eenzelfde temperatuur (gewoonlijk 4 à 6 onmiddellijk achtereen) werd de temperatuur door waarneming van de schommelingen van den weerstand van een 2den platina-weerstandsthermometer constant gehouden, in dier voege

dat wanneer de waarnemer van dien 2^{den} weerstand eene afwijking van de temperatuur constateerde, hij daarvan door een bepaald sein kennis gaf aan den helper met de drukregeling in den cryostaat belast, zoodat deze door het aanbrengen van een zeer kleine drukverandering in staat was de temperatuur weer op hare oude waarde terug te brengen. In den regel werd op deze wijze verkregen, dat de afwijkingen beneden $\frac{1}{100}^{\circ}$ bleven.

§ 6. Aangaande de *berekeningen*¹⁾ valt het volgende op te merken.

De druk werd uitgerekend onder inachtneming der calibratie met behulp van de isotherme van waterstof van SCHALKWIJK²⁾, terwijl de noodige correcties voor de capillaire depressie in de buis en voor de temperatuur van het kwik werden aangebracht. Aangezien de isotherme van SCHALKWIJK voor 20° geldt, werd er bij de metingen voor gezorgd, dat de temperatuur van het waterbad van den manometer niet meer dan een paar tiende graad van 20° afweek.

Bij de berekening van het volumen uit de piëzometer-waarnemingen werden correcties aangebracht voor de volumenveranderingen van den steel en van het kleine glazen reservoir op lage temperatuur, 1°. door den inwendigen druk, 2°. doordat de temperatuur, waarop de calibratiegetallen betrekking hebben, anders is dan

1) Voor uitvoerige mededeelingen omtrent deze berekeningen, die hier slechts zeer in 't kort geschetst zullen worden, verwijs ik naar Zitt. versl. Maart 1902, Comm n°. 78, en Zitt. versl. Dec. 1906, Comm. n°. 97a.

2) J. C. SCHALKWIJK, Zitt. versl. Juni 1901, Comm N°. 70 (cont.).

die waarbij gemeten wordt. Het volumen van het gas in den steel werd dan verder berekend uit de calibratiegetallen van den steel, terwijl het volumen van den meniscus ontleend werd aan de desbetreffende tabel van SCHALKWIJK ¹⁾, door hem uit zijne waarnemingen berekend. Vervolgens worden alle op verschillende temperaturen waargenomen volumina (behalve dat van het gas in het kleine reservoir) herleid tot de volumina, die het gas bij eenzelfde temperatuur (20°) zouden innemen. De gegevens noodig voor de reductie van de volumina op kamertemperatuur konden ontleend worden aan de isothermen van 0° en 20°.39, die in dit hoofdstuk worden medegedeeld. Deze beide isothermen werden 't eerst berekend en wel met behulp van uitzettingscoëfficiënten van KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN ²⁾ voor zuurstof; zuurstof en argon toch hebben kritische grootheden, die zeer weinig van elkaar afwijken. Hierna werden de coëfficiënten AA en BA van de empirische toestandsvergelijking ³⁾ in eerste benadering berekend, terwijl voor CA met behulp der kritische grootheden ⁴⁾ uit het stel gereduceerde coëfficiënten VII. 1. ⁵⁾ een waarde werd berekend. Door middel van de zoo verkregen vergelijking werden de uitzettings-coëfficiënten bij verschillende dichtheden berekend, en hiermede de isothermenberekeningen herzien. Met deze isothermen in 2^{de} benadering werden de coëfficiënten in 2^{de} benadering overgerekend.

¹⁾ J. C. SCHALKWIJK, Zitt. versl. Mei 1901, Comm. N°. 70.

²⁾ Zitt. versl. Maart 1902, Comm. N°. 78.

³⁾ Zitt. versl. Juni 1901. Comm. N°. 71.

⁴⁾ Hoofdstuk III van dit proefschrift.

⁵⁾ Suppl. N°. 19 (Mei 1908).

Eene derde benadering bleek voor dit doel niet noodig te zijn.

Eenigszins omslachtiger waren de reducties voor het gas in de glazen capillair in den cryostaat boven het vloeibare gas. De temperaturen van de verschillende deelen van den capillair werden ontleend aan de waarnemingen van BRAAK ¹⁾. De uitzettingscoëfficiënten bij lage temperaturen, noodig voor deze (veel kleinere) correcties werden aanvankelijk met behulp van de wet der overeenstemmende toestanden ontleend aan de isothermen van koolzuur van AMAGAT ²⁾. Later, toen ons reeds een deel van het waarnemingsmateriaal ten dienste stond, werden de uitzettingscoëfficiënten, of liever de dichtheden, waarmede in dit geval gemakkelijker te werken is, langs graphischen weg afgeleid. De nauwkeurigheid, op deze wijze bereikt, bleek voor dit doel volkomen voldoende te zijn. Voor alle isothermen bleken de 2^{de} benaderingen voldoende.

Telt men nu de aldus op 20° en waarnemingsdruk gereduceerde volumina op en vermenigvuldigt men de uitkomst met de dichtheid bij 20° en bovengenoemden druk, dan verkrijgt men het volumen dat het gas, dat niet in het kleine reservoir is, zou innemen bij 0° en één atm. Deze uitkomst wordt van het normaalvolumen van al het gas afgetrokken, en het volumen van het kleine reservoir wordt door deze laatste uitkomst gedeeld, waarmede dan v_A gevonden is.

Van de isotherm bij + 11°.2 C. van RAMSAY en TRAVERS ³⁾

¹⁾ C. BRAAK, Diss. Leiden 1908, pg. 16.

²⁾ E. H. AMAGAT, Ann. d. chim. e. d. phys (6) 29. Juni en Aug. 1893.

³⁾ W. RAMSAY en M. W. TRAVERS Phil. Trans. 197. 47 1901.

is bij de berekeningen geen gebruik gemaakt, daar deze waarnemingen zonderlinge afwijkingen vertoonen.

§ 7. Bij de bepaling der isothermen van argon is evenals bij die van waterstof van KAMERLINGH ONNES en BRAAK gezorgd voor eene doelmatige verdeeling der bepaalde punten over elke isotherm en eveneens voor eene rationeele keuze van de temperaturen van deze. Doch de gedaante der isothermen maakte het wenschelijk, de te bepalen punten niet zoo sterk als bij de waterstof-isothermen geschied was, tot normaal-plaatsen samen te dringen.

De punten van elke isotherme zijn te verdeelen in groepen, aangezien men met éézelfde reservoirtje niet alle gewenschte dichtheden kon bereiken. De verschillende groepen, die later tot één enkele isotherm moesten vereenigd worden, werden, door instelling van den druk in den cryostaat, zooveel mogelijk bij dezelfde temperaturen waargenomen, om daarna met behulp van graphisch bepaalde waarden van $\frac{d(pv_A)}{dt}$ tot dezelfde temperatuur herleid te worden. Deze herleidingen konden bij de argon-isothermen niet met zoo groote zekerheid uitgevoerd worden als bij de waterstof-isothermen, aangezien bij deze laatste de temperatuur-verschillen beneden $0^\circ.2$ bleven, terwijl bij de argon-isothermen in enkele gevallen verschillen van ruim $0^\circ.4$ voorkwamen. Dat de punten, waargenomen bij zeer dicht bij elkaar liggende temperaturen, alle tot één temperatuur worden teruggebracht, is vooral daarom van veel belang, omdat dan zonder vereffening met

andere isothermen de individueele viraalcoëfficiënten voor elke isotherm berekend kunnen worden.

Nog een andere omstandigheid was oorzaak, dat de argon-isothermen in nauwkeurigheid onder de waterstof-isothermen zijn gebleven.

Reeds vroeger ¹⁾ is er op gewezen, dat met reservoirtjes beneden 5 cm³. de nauwkeurigheid, welke men voor verscheidene vraagstukken zou wenschen (nl. $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{2000}$) niet kan worden bereikt. Het feit, dat een vrij groot aantal punten bepaald zijn met een reservoirtje van 2 $\frac{1}{2}$ cm³., geeft dan ook eene verklaring van de minder groote nauwkeurigheid van vele punten.

Het volgend tabelletje geeft de ruwe waarden der volumina in cm³. van het groote reservoir in de persbus en van het reservoirtje op lage temperatuur bij de verschillende series.

Series.	Groot reservoir.	Klein reservoir.
I—XII	600	2.5
XIII—XVIII	2000	5
XIX—XXI	600	2.5
XXII—XXIII	600	5
XXIV—XXXV	600	15
XXXVI—XXXVIII	600	2.5

¹⁾ Zitt.versl. Dec. 1906. Comm. 97a, Juni 1907, Comm. No. 99a, Nov. 1907. Comm. No. 100.

§ 8. De *uitkomsten* zijn samengevat in de volgende tabellen. De eerste kolom bevat den datum van waarneming, de tweede de serie, de derde het nummer, de vierde de temperatuur gereduceerd op de Kelvinschaal ¹⁾ en verminderd met 273°.09, de vijfde den druk in atmosferen (p), de zesde de dichtheid uitgedrukt in de normale dichtheid (d_A), de zevende het product van p met het volumen uitgedrukt in het normaal-volumen (pv_A) en de achtste de waarden van v_A .

De waarnemingen waarvan op de een of andere wijze gebleken is, dat zij minder nauwkeurig zijn dan de overige, zijn tusschen vierkante haken geplaatst ¹⁾. De waarnemingen met * gemerkt zijn contrôle-waarnemingen verricht na afloop der metingen, toen de onzekere aanwijzingen van een der metaalmanometers mij een oogenblik deden vermoeden, dat er aan de drukmeting iets haperde. Uit de tabel der afwijkingen in de volgende § blijkt, dat deze vrees ongegrond is geweest.

¹⁾ Zitt.versl. Nov. 1907, Comm. No. 101b.

Isothermen van argon.

TABEL Ia.

Datum.	Serie.	N ^o .	θ	p	d_A	$p v_A$	v_A
11 Mei 1910	XXXV	1	+20°.39	21.783	20.499	1.0627	0.048783
" "	XXXV	2		27.320	25.759	606	38821
" "	XXXV	3		34.487	32.590	582	30684
2 Juli "	XXXVIII	1		*37.248	35.330	543	28305
23 Dec. 1909	X	1		37.673	35.759	535	27965
" "	X	2		49.604	47.319	483	21134
2 Juli 1910	XXXVIII	2		*61.697	59.134	434	16911
23 Dec. 1909	X	3		61.741	59.250	420	16878
23 Dec. 1909	IX	1	+18°.39	37.264	35.401	1.0526	0.028248
" "	IX	2		49.586	47.355	471	21117
" "	IX	3		62.489	60.060	405	16650
11 Mei 1910	XXXIV	1	0°.00	20.576	20.877	0.98560	0.047900
" "	XXXIV	2		26.070	26.581	98077	37621
" "	XXXIV	3		31.572	32.302	97740	30958
22 Dec. 1909	VIII	1		36.743	37.782	97250	26468
" "	VIII	2		49.871	51.840	96201	19290
" "	VIII	3		62.230	65.325	95261	15308
10 Mei 1910	XXXII	1	-57°.72	17.872	23.509	0.76023	0.042537
" "	XXXII	2		[21.488	28.575	75200	34996]
" "	XXXII	3		25.228	33.793	74654	29592
20 Dec 1909	VI	1		35.127	48.116	73004	20733
" "	VI	2		46.209	64.948	71148	15397
" "	VI	3		62.079	90.695	68448	11026
10 Mei 1910	XXXIII	1	-87°.05	16.178	25.152	0.64320	0.039758
" "	XXXIII	2		21.651	34.467	62816	29013
21 Dec. 1909	VII	1		33.296	55.822	59646	17914
" "	VII	2		41.094	71.444	57519	13997
" "	VII	3		51.533	94.625	54460	10568
" "	VII	4		61.830	119.84	51594	0.0083446

Isothermen van argon.

TABEL 1b.

Datum.	Serie.	No.	θ	ρ	d_A	ρv_A	v_A
6 Mei 1910	XXXI	1	-102°.51	14.864	25.571	0.58130	0.089107
" "	XXXI	2		19.790	35.077	56420	28509
6 Apr. "	XXII	1		[26.143	47.893	54587	20880]
" "	XXII	2		[28.840	53.752	53654	18604]
14 Dec. 1909	I	1		32.394	62.240	52047	16067
6 Apr. 1910	XXII	3		[35.784	69.954	51153	14295]
14 Dec. 1909	I	2	40.976	84.002	48780	11904	
" "	I	3	45.088	95.802	47063	10438	
" "	I	4	51.398	115.88	44354	0.0086296	
" "	I	5	56.882	135.65	41935	73722	
" "	I	6	62.239	158.01	39388	63286	
6 Mei 1910	XXX	1	-109°.88	14.443	26.242	0.55039	0.088107
" "	XXX	2		18.653	34.807	53589	28730
18 Dec. 1909	V	1		31.515	65.142	48379	15351
1 Juli 1910	XXXVII	1		*31.929	66.530	47993	15031
18 Dec. 1909	V	2		39.166	87.176	44927	11471
" "	V	3		43.718	102.76	42544	0.0097315
" "	V	4		49.515	125.56	39435	79642
" "	V	5		54.250	148.32	36577	67424
1 Juli 1910	XXXVII	2		*54.859	152.79	35929	65451
18 Dec. 1909	V	6		59.616	180.84	32966	55298
17 Dec. 1909	IV	1	-113°.80	31.001	67.078	0.46216	0.014908
" "	IV	2		38.005	88.889	42756	11250
" "	IV	3		42.682	106.68	40010	0.0093741
" "	V	4		47.655	129.17	36894	77420
4 Mrt. 1910	IV	1		51.752	152.71	33889	65483
17 Dec. 1909	IX	5		52.188	155.40	33583	64350
4 Mrt. 1910	XV	2		55.763	182.13	30617	54905
17 Dec. 1909	IV	6		55.991	184.82	30295	54107
4 Mrt. 1910	XV	3		58.898	212.99	27653	46950

Isothermen van argon.

TABEL Ic.

Datum.	Serie.	No.	θ	p	d_A	pv_A	v_A	
15 Dec. 1909	II	1	-115° 86	31.323	69.947	0.44781	0.014296	
" "	II	2		37.788	91.308	41385	10952	
" "	II	3		41.908	108.02	38796	0.0092574	
" "	II	4		46.648	131.51	35469	76037	
" "	II	5		50.324	155.12	32442	64464	
2 Mrt. 1910	XIV	1		53.204	179.94	29568	55575	
15 Dec 1909	II	6		[54.865	183.35	29923	54539]	
2 Mrt 1910	XIV	2		57.493	235.47	24416	42468	
" "	XIV	3		61.626	319.52	19287	31297	
4 Mei 1910	XXVIII	1	-116°.62	13.863	26.480	0.52353	0.037765	
" "	XXVIII	2		17.697	34.939	50650	28621	
16 Dec. 1909	III	1		30.681	68.630	44705	14571	
" "	III	2		37.250	90.563	41131	11042	
" "	III	3		41.943	110.19	38063	0.0090749	
" "	III	4		46.496	133.69	34779	74800	
" "	III	5		50.259	159.71	31468	62612	
2 Mrt. 1910	XIII	1		50.447	161.75	31189	61824	
16 Dec. 1909	III	6		[53.059	186.15	28503	53719]	
2 Mrt. 1910	XIII	2		54.922	210.02	26151	47615	
" "	XIII	3		[57.617	260.61	22108	33371]	
" "	XIII	4		60.669	331.29	18313	30185	
6 Mei 1910	XXIX	1		-119°.20	13.766	26.871	0.51230	0.037215
" "	XXIX	2			17.378	34.965	49700	28600
7 Jan "	XI	1			[30.376	70.314	43200	14222]
16 Mrt. "	XIX	1			30.303	70.481	42994	14188
1 Juli "	XXXVI	1	*30.365		70.580	43021	14168	
16 Mrt. "	XIX	2	34.052		83.257	40900	12011	
7 Jan. "	XI	2	37.641		96.834	38872	10327	
16 Mrt. "	XIX	3	37.923		98.863	38359	10115	
" "	XIX	4	43.006		124.97	34414	0.0080022	
7 Jan "	XI	3	[46.082		143.71	32065	69583]	
16 Mrt. "	XIX	5	47.272		156.36	30233	63955	
4 Mrt. "	XVI	1	[49.294		172.25	28617	58054]	
" "	XVI	2	51.679		222.69	23207	44906	
" "	XVI	3	53.044		275.02	19287	36361	
" "	XVI	4	54.244		336.89	16101	29683	

Isothermen van argon.

TABEL Id.

Datum.	Serie	N ^o .	θ	p	d_A	pv_A	v_A
16 Mrt. 1910	XX	1	-120°.24	30.809	72.627	0.42421	0.013769
" "	XX	2		33.776	82.816	40784	12075
" "	XX	3		37.836	99.243	38124	10076
" "	XX	4		41.668	118.51	35160	0.0084380
" "	XX	5		44.510	136.31	32654	73363
5 Mrt. "	XVII	1		47.705	165.79	28774	60317
" "	XVII	2		50.351	206.57	24375	48410
" "	XVII	3		52.253	280.25	18645	35682
" "	XVII	4		53.191	338.95	15693	29503
4 Mei 1910	XXVII	1	-121°.21	13.754	27.326	0.50333	0.036595
" "	XXVII	2		17.225	35.283	48818	28342
17 Mrt. "	XXI	1		30.122	71.459	42153	13994
" "	XXI	2		34.070	85.580	39811	11685
" "	XXI	3		37.465	100.33	37343	0.0099674
" "	XXI	4		[41.932	123.85	33856	80741]
" "	XXI	5		45.282	148.95	30402	67139
5 Mrt. "	XVIII	1		47.094	170.05	27693	58805
" "	XVIII	2		49.865	234.13	21298	42711
" "	XVIII	3		50.885	333.75	15247	29963
28 Apr. 1910	XXIV	1	-130°.33	12.773	27.594	0.46625	0.036504
" "	XXIV	2		[14.384]	31.583	45430	31663]
" "	XXIV	3		15.664	34.726	45108	28797
6 Apr. "	XXIII	1		22.861	55.807	40964	17919
" "	XXIII	2		25.519	65.125	39185	15355
7 Jan. "	XII	1		28.878	77.821	37108	12850
" "	XII	2		[32.993	101.71	32438	0.0098318]
30 Apr. 1910	XXV	1	-139°.62	11.986	28.122	0.42620	0.035559
" "	XXV	2		14.586	35.573	41003	28111
30 Apr. 1910	XXVI	1	-149°.60	11.150	29.183	0.38205	0.034266
" "	XXVI	2		12.788	34.646	36910	28863

§ 5. Ter verkrijging van eene overzichtelijke voorstelling van het gebied, dat nu door de in dit proefschrift medegedeelde isothermen en verdere gegevens als bekend mag worden beschouwd, is hierbij gevoegd eene graphische voorstelling in het pv_A -diagram van het grootste deel der waarnemingen ¹⁾. Hierin zijn de waargenomen punten der isothermen voorgesteld door cirkeltjes. Voor de constructie van de grenslijn verwijzen wij naar hoofdstuk III. De punten berekend uit de vloeistof- en dampdichtheden zijn door vierkantjes voorgesteld, de door middel van de isothermen geëxtrapoleerde punten door driehoekjes ²⁾.

Ten slotte is aan dit proefschrift nog toegevoegd eene graphische voorstelling der isothermen in het $\frac{pv_A}{T}d_A$ diagram ³⁾.

§ 6. *Individueele viriaal-coëfficiënten* ⁴⁾.

Door berekening van de individueele viriaalcoëfficiënten der empirische toestandvergelijking

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^3} + \frac{E_A}{v_A^6} + \frac{F_A}{v_A^8}$$

werd getracht de isothermen voor te stellen.

Aangezien mij niet zooals bij de waterstof-isothermen, metingen bij geringe dichtheid ten dienste stonden, en

¹⁾ Plaat III.

²⁾ Om de figuur niet noodeloos lang te maken zijn de volumina boven 0.040 weggelaten. De isothermen van + 20°.59 C 0°.00 C en - 57°.72 C. hadden dus tot de lijn $v_A = 0.040$ doorgetrokken moeten zijn.

³⁾ Plaat IV, fig 1

⁴⁾ Zitt.versl. Juni 1901, Comm. No. 71.

dus de waarden van A_A voor iedere isotherme afzonderlijk niet scherp genoeg uit de waarnemingen konden worden berekend, geschiedde deze berekening door middel van de formule

$$A_{A_T} = A_{A_0} (1 + 0.0036618 \theta)$$

nadat eerst A_{A_0} uit de isotherme van 0° zoo nauwkeurig mogelijk berekend was uit

$$A_{A_0} = 1 - B_{A_0} - C_{A_0}$$

aangezien $v_{A_0} = 1$ voor $p = 1$, terwijl D_{A_0} enz. = 0 gesteld mochten worden, en verder met

$$pv_{A_0} = 1 - B_{A_0} - C_{A_0} + \frac{B_{A_0}}{v_{A_0}} + \frac{C_{A_0}}{v_{A_0}^2}$$

Aangezien aan den anderen kant de dichtheden niet groot genoeg zijn om de laatste coëfficiënten te kunnen berekenen, werden voor E_A en F_A en soms ook voor D_A (voorzoover zij in aanmerking kwamen) waarden berekend uit het stel gereduceerde viriaalcoëfficiënten VII. 1., onder invoeging van de in hoofdstuk III medegedeelde kritische grootheden. De verdere coëfficiënten werden nu eerst uit een aantal doelmatig gekozen punten van elke isotherm opgelost en getoetst aan de waarnemingen.

Vervolgens werd de aansluiting verbeterd, hetzij volgens de methode der kleinste quadraten, hetzij volgens de methode van E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN ¹⁾.

Op deze wijze werden de individueele viriaalcoëfficiënten

¹⁾ Zitt. versl. Juni 1906, Comm N^o. 95a.

voor elke isotherme verkregen, die in tabel II zijn samengevat. De aan de gereduceerde coëfficiënten VII. 1. ontleende getallen zijn cursief gedrukt.

Individueele viriaalcoëfficiënten van argon.

TABEL II.

t	A_A	$10^3 B_A$	$10^6 C_A$	$10^{12} D_A$	$10^{18} E_A$	$10^{24} F_A$
+20°.39	+1.107545	-0.60271	+0.66360	<i>+4.32836</i>		
0°.00	+1.00074	-0.73969	+0.00487	<i>+3.09635</i>		
-57°.72	+0.78922	-1.30460	+1.64016	<i>-0.67139</i>		
-87°.05	+0.68174	-1.63902	+2.12711	<i>-2.83014</i>	<i>+10.5566</i>	
-102°.51	+0.62511	-1.81649	+2.28125	<i>-4.10121</i>	<i>+10.4013</i>	
-109°.88	+0.59810	-1.92881	+2.57060	<i>-4.76310</i>	<i>+10.3251</i>	
-113°.80	+0.58872	-1.97263	+2.36239	<i>+2.40001</i>	<i>+10.2947</i>	
-115°.86	+0.57617	-2.03892	+2.74407	<i>-2.15810</i>	<i>+10.2837</i>	<i>-2.35600</i>
-116°.62	+0.57340	-2.02273	+2.56235	<i>-1.20499</i>	<i>+10.2806</i>	<i>-2.31432</i>
-119°.20	+0.56393	-2.04406	+2.31445	<i>+0.65126</i>	<i>+10.2759</i>	<i>-2.17669</i>
-120°.24	+0.56012	-2.05472	+2.50248	<i>-0.67211</i>	<i>+10.2764</i>	<i>-2.12239</i>
-121°.21	+0.55658	-2.05084	+2.37741	<i>+0.13359</i>	<i>+10.2783</i>	<i>-2.07246</i>

Met de medegedeelde coëfficiënten worden de waarden $p v_A$ berekend; de percentsgewijze afwijkingen in percents van de berekende grootheid van de waargenomen grootheden zijn in tabel III samengevoegd.

In deze tabel hebben de [] en * de reeds vermelde beteekenis. De tusschen () geplaatste afwijkingen zijn daaraan toe te schrijven, dat de waarnemingen, waarbij zij behooren, bij de vereffening niet gebruikt zijn met het oog op de moeilijkheden, die de aansluiting van eene formule met slechts 3 aan de waarnemingen te ontleenen constanten in die buurt oplevert.

Afwijkingen van $p v_A$ in percenten van $p v_A (R)$.

TABEL III.

d_A	$W-R$ in %	d_A	$W-R$ in %	d_A	$W-R$ in %	d_A	$W-R$ in %	d_A	$W-R$ in %	d_A	$W-R$ in %
+20° 39		0° 00		-57° 72		-87° 05		-102° 51		-109° 88	
20.499	-0.07	20.877	+0.03	23.509	+0.10	25.152	+0.21	25.571	+0.20	26.242	+0.21
25.759	+0.02	26.581	-0.03	[28.575	-0.17]	34.467	+0.06	35.077	0.00	34.807	+0.34
32.590	+0.16	32.302	+0.06	33.793	-0.06	55.822	-0.06	[47.893	+0.47]	65.142	+0.11
*35.330	-0.07	37.782	-0.03	48.116	-0.03	71.444	-0.05	[53.752	+0.47]	*66.530	-0.24
35.759	-0.12	51.840	-0.04	64.948	+0.01	94.625	-0.16	62.240	+0.08	87.176	+0.01
47.319	-0.01	65.325	+0.02	90.695	+0.01	119.84	+0.12	[69.954	+0.48]	102.76	-0.25
*59.134	+0.12							84.002	-0.13	125.56	-0.24
59.250	+0.01							95.802	-0.22	148.32	-0.17
								115.88	-0.22	*152.79	-0.46
								135.65	0.00	180.84	+0.31
								158.01	+0.31		
-113° 80		-115° 86		-116° 62		-119° 20		-120° 24		-121° 21	
67.078	+0.02	69.947	-0.20	26.480	+0.36	26.871	+0.32	72.627	+0.03	27.326	+0.20
88.889	+0.09	91.308	+0.27	34.939	+0.13	34.965	+0.34	82.816	+0.18	35.283	+0.21
106.68	-0.09	108.02	+0.07	68.630	+0.10	[70.314	+0.08	99.246	+0.12	71.459	-0.15
129.17	-0.03	131.51	-0.06	90.563	+0.03	70.481	-0.33	118.51	-0.02	85.580	-0.10
152.71	-0.03	155.12	-0.12	110.19	-0.22	*70.580	-0.23	136.31	+0.05	100.33	-0.36
155.40	+0.02	179.94	-0.19	133.69	-0.19	83.257	-0.23	165.79	-0.07	[123.85	-0.16]
182.13	+0.11	[183.35	+2.24]	159.71	-0.13	96.834	+0.24	206.57	+0.72	148.95	0.00
184.82	-0.03	235.47	+0.35	161.75	-0.23	98.863	-0.25	280.25	(+2.71)	170.05	0.00
212.99	+0.04	319.52	-0.09	[186.15	+0.14]	124.97	-0.20	338.95	0.00	234.13	(+1.95)
				210.02	(+0.52)	[143.71	+0.72]			333.75	0.00
				[260.61	+1.44]	156.36	+0.26				
				331.29	-0.05	[172.25	+1.68]				
						222.69	(+2.47)				
						275.02	(+4.12)				
						336.89	-0.12				

HOOFDSTUK III.

Dampspanningen, coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden boven -140° C., kritische temperatuur en kritische druk, benevens eene berekening van de kritische dichtheid.

I. Dampspanningen, kritische temperatuur en kritische druk ¹⁾.

§ 1. In verband met de in het vorige hoofdstuk medegedeelde isothermen, scheen het mij wenschelijk toe het kritisch punt van argon te bepalen en tevens eenige dampspannings-bepalingen te verrichten. Deze bepalingen zouden een gewenschte contrôle opleveren op de metingen van OLSZEWSKI ²⁾ en van RAMSAY en TRAVERS ³⁾; bovendien stelde ik mij voor aan de hand van de theorie der condensatie van stoffen met kleine bijmengsels van KEESOM ⁴⁾, mij een oordeel te vormen aangaande de zuiverheid van het door mij bereide argon. Eene nauwkeurige

¹⁾ In het volgende is opgenomen het tweede gedeelte van mededeeling aan de Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam, Zitting van April 1910. (Comm. N^o. 115.)

²⁾ K. OLSZEWSKI, Phil. Trans. R. S. (A), 186. 253. 1895.

³⁾ W. RAMSAY en M. W. TRAVERS, Phil. Trans. R. S. (A), 197. 47. 1901.

⁴⁾ W. H. KEESOM, Zitt.versl. Maart 1902, Comm. N^o. 7^c.

bekendheid met de kritische temperatuur en druk is ten slotte volstrekt noodzakelijk om met gereduceerde grootheden te kunnen rekenen, zooals dit b. v. voorkomt bij eene vergelijking van verschillende stoffen volgens de wet der overeenstemmende toestanden.

§ 2. De *toestel* waarin de metingen verricht zijn was reeds vroeger voor niet gepubliceerde onderzoekingen over zuurstof door KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN ingericht en gebruikt en is toen ter tijde door hen reeds met een enkel woord ter sprake gebracht ¹⁾.

De *toestel* zelf heeft veel overeenkomst met de reeds in het vorige hoofdstuk beschreven piëzometer van veranderlijk volumen voor lage temperaturen ²⁾, waarmede de bepalingen der isothermen verricht zijn, alleen het glazen reservoirtje dat op lage temperatuur wordt gebracht en de daaraan verbonden glazen en stalen capillairen zijn anders. Dit reservoirtje is 8 cm. lang, heeft een inwendigen diameter van 3.4 mm. en bevat, meer bepaaldelijk voor waarneming van de kritische verschijnselen, een glazen roerder. Deze roerder is door middel van een glazen draad, die door de glazen capillair loopt, verbonden met een soortgelijken roerder, voorzien van een ingesmolten stukje week ijzer, dat zich door middel van een kleinen electromagneet in een reservoirtje van dezelfde afmetingen boven aan den capillair (waar deze boven den cryostaat uitsteekt) laat heen en

¹⁾ Zitt.versl. Maart 1902 Comm. N°. 78 pg. 11 en Zitt.versl. Dec. 1902, Comm. N°. 83, pg. 13.

²⁾ Zitt.versl. Maart 1901, Comm. N°. 69.

weer bewegen. Het onderste reservoirtje is van eene verdeling voorzien, om in staat te zijn den stand van den vloeistofmeniscus af te lezen en de beweging van den meniscus te volgen

Aangezien deze piëzometer niet voor volumenbepalingen bestemd is en men dus niet aan eene bepaalde bekende hoeveelheid stof (normaal volumen) gebonden is, is de stalen capillair voorzien van een stalen T-stuk, waaraan een tweede capillair gesoldeerd is. Deze capillair, in 't midden voorzien van een stalen kraantje voor hoogen druk, vormt de verbinding tusschen den piëzometer en een glazen reservoir met argon, waarin de druk door middel van kwik tot ± 1.5 atm. kan worden opgevoerd. Op deze wijze kan door toevoeging van gas, het gebied van dichtheden, waarvoor men eenzelfde piëzometer kan gebruiken, belangrijk worden uitgebreid.

De afmetingen van den piëzometer waren indertijd berekend voor zuurstof. Aangezien deze stof nagenoeg dezelfde kritische grootheden heeft als argon, kon de piëzometer zonder meer voor argon gebruikt worden.

Als cryostaat werd gebruikt de door KAMERLINGH ONNES ¹⁾ in 1902 geconstrueerden en ook reeds beschreven cryostaat voor apparaten van kleine afmetingen.

De vereischte temperaturen (nl van -140° tot -122° ongeveer) werden verkregen door middel van vloeibaar ethyleen, kokend onder verlaagden druk, terwijl de tem-

¹⁾ Zitt.versl. Dec. 1902, Comm. N^o. 83. Op plaat IV aldaar vindt men den cryostaat met den boven beschreven piëzometer afgebeeld.

peratuur constant werd gehouden met een platina-weerstandsthermometer ¹⁾).

Temperatuur- en drukmeting geschieden op volkomen dezelfde wijze als bij de isotherm-bepalingen, zoodat wij daar niet meer op terug behoeven te komen.

§ 3. De *metingen* hadden nu als volgt plaats. Nadat zich eene kleine hoeveelheid vloeistof gevormd had, werd de toestel eenigen tijd aan zichzelf overgelaten, teneinde temperatuur- en druk-evenwicht te verzekeren; vervolgens werden afgelezen de stand van den meniscus in het reservoirtje, de manometer en de stand van den meniscus in den glazen steel van den piëzometer. Daarna werd de druk eenigszins verhoogd totdat het reservoirtje zich bijna geheel met vloeistof had gevuld, waarop de zoo even vermelde waarneming opnieuw werd gedaan.

De kritische temperatuur werd als naar gewoonte langzamerhand en ten slotte met stapjes van 0.°1 ingesloten. Zoo een temperatuur beneden de kritische temperatuur lag, werd dit geconstateerd door bij uiterst langzame compressie (ten einde de adiabatische verwarming zoo gering mogelijk te maken en dus op de experimenteele isotherme te blijven) het optreden van condensatie waar te nemen. Was men boven de kritische temperatuur, dan toonde men dit aan door den druk eerst boven den kritischen druk op te voeren en vervolgens met kleine expansies (waarvan de adiabatische afkoeling slechts een paar honderste van een graad kon bedragen) den

¹⁾ Zitt, versl. Dec. 1902. Comm. N^o. 83, § 5.

druk te verlagen; trad er zodoende geen meniscus op, dan was men zeker, dat de temperatuur hooger dan de kritische temperatuur was.

Als kritische druk werd aangenomen de druk waarbij de meniscus ongeveer midden in het reservoirtje verdween.

Van eene eigenlijke bestudeering der kritische verschijnselen, alsmede van eene zeer scherpe bepaling van de kritische constanten heb ik om verschillende redenen afgezien. Vooreerst vermoedde ik ('t geen door de metingen later bevestigd werd), dat mijn argon daartoe niet zuiver genoeg was. Ten tweede mag, sinds de beschrijving van den toestel van KAMERLINGH ONNES en FABIUS ¹⁾ de door mij gebruikte inrichting voor dit doel verouderd genoemd worden. De cryostaat voldeed niet aan zulke hooge eischen wat betreft het constant houden van de temperatuur als bij dergelijke onderzoekingen thans gesteld moeten worden.

§ 4. *Berekeningen.* Nadat nu de drukken en temperaturen waren berekend, werd allereerst aan de hand van de formule van KEESOM ²⁾ betreffende de verandering van den condensatiedruk van stoffen met kleine bijmengsels een oordeel gevormd over de zuiverheid van het argon. Ik nam aan, dat de bijmengselen, die eene waarneembare drukverandering konden te weeg brengen voor verreweg het grootste deel uit stikstof

¹⁾ Zitt.versl. Mei 1907, Comm. N^o. 98, uitvoeriger in G. H. FABIUS, Diss. Leiden, 1908, alwaar ook de afbeeldingen te vinden zijn.

²⁾ Zitt.versl. Maart 1902, Comm. N^o. 79. In alle formules zullen de eenheden van VAN DER WAALS gebruikt worden.

moesten bestaan. De ervaringen opgedaan bij de bereiding van het argon rechtvaardigen deze onderstelling.

De formule van KEESOM luidt:

$$(v_2 - v_1) (p_1 - p_2) = MRT x (e^k + e^{-k} - 2) \quad (1).$$

waarin

$$k = \left\{ \alpha \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - \beta \right\} \frac{p (v_2 - v_1)}{MRT}.$$

p is de dampspanning van de zuivere stof bij de absolute temperatuur T ; p_1 en p_2 zijn de drukken resp. bij het einde en het begin condensatie, v_2 en v_1 zijn de moleculaire volumina resp. van damp en vloeistof, x is het gezochte moleculaire gehalte van het bijmengsel, terwijl ten slotte α en β de beide door KAMERLINGH ONNES ¹⁾ ingevoerde constanten zijn nl.:

$$\alpha = \frac{1}{T_k} \left(\frac{dT_{xk}}{dx} \right)_{x=0}$$

en

$$\beta = \frac{1}{p_k} \left(\frac{dp_{xk}}{dx} \right)_{x=0}.$$

KEESOM leidt deze formule (1) af door uit te gaan van de bekende betrekking:

$$\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x_1} \right)_{vT} = \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial x_2} \right)_{vT}.$$

Door in deze vergelijking in te voeren de uitdrukking voor de vrije energie van mengsels, nl.:

¹⁾ Zitt.versl. Nov. 1901, Comm. N^o. 75, pg. 6.

$$\psi = MRT \{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \} + \phi^1)$$

$$\text{waarin } \phi = - \int^v p \, dv,$$

vindt hij de volgende betrekking tusschen x_1 en x_2 :

$$x_1 = x_2 e^{\frac{\phi_2' - \phi_1'}{MRT}} \dots \dots \dots (2)$$

waarin

$$\phi_1' = \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} \right)_{vT} \text{ en } \phi_2' = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial x_2} \right)_{vT}$$

Gebruik makende van de wet der overeenstemmende toestanden benevens van het criterium van MAXWELL leidt KEESOM vervolgens af de volgende vergelijking voor stoffen met kleine bijmengsels:

$$\frac{\phi_2' - \phi_1'}{MRT} = \left\{ \alpha \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - \beta \right\} \frac{p(v_2 - v_1)}{MRT} \dots \dots (3)$$

welke vergelijking, gecombineerd met (2) eene betrekking geeft tusschen x_1 en x_2 , die in vele gevallen aan de waarnemingen getoetst kan worden. Eene zoodanige toetsing door KEESOM uitgevoerd leverde een bevredigend resultaat.

De bekende vergelijking van VAN DER WAALS²⁾:

$$\left\{ v_1 - v_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)_{pT} \right\} \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2} \right)_{pT}$$

gecombineerd met (2) en (3) levert dan verg. (1) op.

¹⁾ J. D. VAN DER WAALS, Cont. II, pg. 147.

²⁾ J. D. VAN DER WAALS, Cont. II, pg. 108.

Deze formule (1) geldt echter voor het begin en het einde der condensatie, dus voor 2 corresponderende punten op de grenslijn (pv diagram), terwijl ik het uit experimenteel oogpunt verkozen had, mijne waarnemingen te verrichten even na het begin en even vóór het einde der condensatie, dus op 2 punten op de experimenteële isotherme binnen de grenslijn.

Om nu eene formule te verkrijgen, die op mijne metingen van toepassing was, wijzigde ik, een vriendelijke aanwijzing van Dr. KEESOM volgend, formule (1) in dier voege, dat zij op mijne metingen kon toegepast worden.

Ik ging daartoe uit van de beide formules:

$$\left. \begin{aligned} (v_2 - v_1)(p_1 - p) &= MRT.x(e^{-k} - 1) \\ (v_2 - v_1)(p_2 - p) &= MRT.x(1 - e^k) \end{aligned} \right\} ^1) \quad (3a)$$

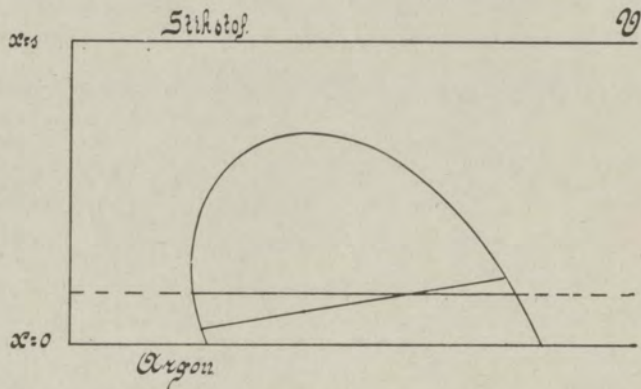
Bij de in het volgende ingevoerde notaties zullen de indices a en b betrekking hebben op toestanden resp. kort na den aanvang en kort voor het eind der condensatie, de indices 1 en 2 als naar gewoonte resp. op vloeistof en damp; v , zoo noodig voorzien van de indices a of b stelt voor het totale moleculaire volumen. B. v. x_{a_2} is het moleculaire gehalte (aan stikstof) van den damp kort na den aanvang der condensatie, v_{b_1} is het moleculaire volumen van de vloeistof kort voor het eind der condensatie, enz.

Beschouwen wij nu eerst toestand a . Noemen wij

$$\frac{v_{a_2} - v_a}{v_{a_2} - v_{a_1}} = y_a$$

¹⁾ W. H. KEESOM, Zitt.versl. Maart 1902, Comm. N^o. 79, (pg. 9).

dan lezen wij uit bijgaande schematische voorstelling



van het bekende v_x diagram van VAN DER WAALS gemakkelijk de volgende betrekkingen af:

$$\left. \begin{aligned} v_a &= (1 - y_a) v_{a_2} + y_a v_{a_1} \\ x &= (1 - y_a) x_{a_2} + y_a x_{a_1} \end{aligned} \right\} \dots \dots (4)$$

Bij de afleiding van (1) hebben wij reeds gezien dat

$$x_{a_1} = x_{a_2} e^k$$

(zie (2) en (3)). Substitueert men dit in de laatste formule van (4), dan komt er

$$x = (1 - y_a) x_{a_2} + y_a x_{a_2} e^k \quad \text{of}$$

$$x_{a_2} = \frac{x}{1 - y_a + y_a e^k} \dots \dots (5)$$

Hiermede hebben wij dus reeds eene betrekking gevonden tusschen x_{a_2} en het gezochte moleculaire gehalte x van het homogene mengsel.

Eene betrekking tusschen den waargenomen dampdruk van de zuivere stof p verkrijgt men op de volgende wijze.

In de onderstelling dat p_a en p weinig verschillen mag men schrijven

$$p_a = p + x_{a_2} \left(\frac{dp}{dx} \right)_{a_2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (6)$$

Stellen wij nu de gemiddelde waarde van $\frac{dp}{dx}$ van het eigenlijke begin der condensatie tot toestand a gelijk aan $\frac{dp}{dx}$ bij het begin der condensatie, dan is

$$\left(\frac{dp}{dx} \right)_{a_2} = \frac{p_a - p_2}{x_{a_2} - x} = \frac{p_2 - p}{x}$$

(waarin p_2 de dampspanning bij het begin der condensatie aanduidt.)

Dus volgens (3a):

$$\left(\frac{dp}{dx} \right)_{a_2} = \frac{MRT(1 - e^k)}{v_2 - v_1},$$

zoodat (6) wordt:

$$p_a = p + \frac{MRT x_{a_2} (1 - e^k)}{v_2 - v_1} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (7)$$

waarmede de betrekking tusschen p_a en p gevonden is.

Substitueert men nu nog in (7) de waarde van x_{a2} volgens (5), dan vindt men:

$$p_a = p + \frac{x}{1 - y_a + y_a e^k} \frac{MRT(1 - e^k)}{v_2 - v_1} \quad . \quad . \quad (8)$$

Een geheel analoge behandeling van den toestand b voert tot de formule

$$p_b = p + \frac{x}{1 + y_b - y_b e^{-k}} \frac{MRT(e^{-k} - 1)}{v_2 - v_1} \quad . \quad (9)$$

Trekt men ten slotte de formules (8) en (9) van elkaar af, dan vindt men:

$$p_b - p_a = \frac{MRT x}{v_2 - v_1} \left[\frac{e^{-k} - 1}{1 + y_b - y_b e^{-k}} - \frac{1 - e^k}{1 - y_a + y_a e^k} \right]$$

of:

$$x = \frac{(p_b - p_a)(v_2 - v_1)}{MRT \left[\frac{e^{-k} - 1}{1 - y_b(e^{-k} - 1)} + \frac{e^k - 1}{1 + y_a(e^k - 1)} \right]} \quad (10)$$

Ter betere vergelijking met de formule (1), kan men (10) ook nog schrijven in den vorm

$$(v_2 - v_1)(p_b - p_a) = MRT x (e^k + e^{-k} - 2) \frac{1 - y_a + y_b}{[1 - y_b(e^{-k} - 1)][1 + y_a(e^k - 1)]}$$

Formule (10) is ter berekening van x direct op mijn metingen toe te passen. Een bezwaar is echter, dat er verscheidene grootheden in voorkomen waarvan de waarde voorloopig niet met groote juistheid berekend kan worden, zoodat de hieronder vermelde uitkomsten voor x moeten beschouwd worden als vrij ruwe benaderingen, die echter zonder twijfel de orde van grootte van x aangeven.

De grootste onzekerheid bevatten de schattingen der constanten α en β , tot de juiste berekening waarvan metingen omtrent mengsels van argon en stikstof noodig zouden zijn. Aangezien zulke metingen nog niet verricht zijn, behielp ik mij overeenkomstig de methode door KEESOM ¹⁾ gevolgd met verschillende vereenvoudigende onderstellingen.

KEESOM's methode bestaat hierin, dat hij uitgaat van de coëfficiënten K_{11} , K_{12} enz., ingevoerd door KAMERLINGH ONNES en REINGANUM ²⁾.

Deze coëfficiënten komen voor in de \bar{v} toestandsvergelijking van CLAUSIUS, voor mengsels geschreven in den vorm:

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{K_x}{T_k (v_k + 1.461 b_x)^2}$$

waarin:

$$K_x = a_x T_{xk} \quad \text{en}$$

$$\begin{aligned} K_x &= K_{11} (1-x)^2 + 2 K_{12} x (1-x) + K_{22} x^2 \\ b_x &= b_{11} (1-x)^2 + 2 b_{12} x (1-x) + b_{22} x^2 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} K_x \\ b_x \end{aligned}} \right\}$$

De indices 11, 12 en 22 hebben betrekking resp. op de zuivere stof, het mengsel en het bijmengsel.

KAMERLINGH ONNES en REINGANUM stellen verder de kritische temperatuur en druk van het homogeen gedachte mengsel voor door

$$T_{xk} = C_1 \sqrt{\frac{\bar{k}_x}{b_x}} \quad \text{en} \quad p_{xk} = C_2 \sqrt{\frac{\bar{k}_x}{b_x^3}} \quad \cdot \quad (11)$$

¹⁾ W. H. KEESOM, Zitt.versl. Maart 1902, Comm. N^o. 79.

²⁾ Zitt.versl. Juni 1900, Comm. N^o. 59b.

Voor α en β vindt men dan :

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{K_{12}}{K_{11}} - \frac{b_{12}}{b_{11}} \\ \beta &= \frac{K_{12}}{K_{11}} - 3 \frac{b_{12}}{b_{11}} + 2 \end{aligned} \right\} \dots (11a)$$

Omtrent K_{12} en b_{12} is bij gebrek aan waarnemingen omtrent mengsels van argon en stikstof, niets bekend. Wij zullen ons dus behelpen met dezelfde onderstellingen die KEESOM maakt, nl.:

$$\left. \begin{aligned} K_{12} &= \sqrt{K_{11} K_{22}} \text{ en } \\ b_{12} &= \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \end{aligned} \right\} \dots (11b)$$

Ter berekening van $\frac{K_{22}}{K_{11}}$ en $\frac{b_{22}}{b_{11}}$ past men (11) toe op de enkelvoudige stoffen, elimineert C_1 en C_2 (deze constanten hebben voor alle corresponderende stoffen dezelfde waarden) en vindt dan

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_{22}}{K_{11}} &= \left(\frac{T_{k22}}{T_{k11}} \right)^2 \frac{p_{k11}}{p_{k22}} \text{ en } \\ \frac{b_{22}}{b_{11}} &= \frac{T_{k22} p_{k11}}{T_{k11} p_{k22}} \end{aligned} \right\} \dots (12)$$

α en β worden nu het gemakkelijkst berekend uit de uitdrukkingen die men krijgt, door substitutie van (11b) in (11a) nl.:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{K_{22}}{K_{11}}} - \frac{1}{2} \frac{b_{22}}{b_{11}} - \frac{1}{2} \\ \beta &= \sqrt{\frac{K_{22}}{K_{11}}} - \frac{3}{2} \frac{b_{22}}{b_{11}} + \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \dots (13)$$

Neemt men nu aan: ¹⁾

$$\left. \begin{aligned} b_{11} &= 0.001348 \\ T_{k11} &= 155^{\circ}.7 \\ p_{k11} &= 52.9 \text{ atm.} \end{aligned} \right\} (\text{RAMSAY EN TRAVERS } ^2).$$

$$\left. \begin{aligned} b_{22} &= 0.001709 \\ T_{k22} &= 126^{\circ}.9 \\ p_{k22} &= 34.0 \text{ atm.} \end{aligned} \right\} (\text{Gemiddelden van} \\ \text{VON WROBLEWSKI } ^3) \\ \text{en OLSZEWSKI } ^4).$$

dan vindt men uit (12) en (13):

$$\alpha = -0.216, \text{ en } \beta = -0.484^5).$$

De waarden van $\frac{T dp}{p dT}$ en die van de dampspanning van de zuivere stof werden ontleend aan de bepalingen van RAMSAY EN TRAVERS ⁶⁾.

Ik berekende daartoe de constante in de bekende dampspanningsformule van VAN DER WAALS ⁷⁾, zóó dat

¹⁾ Deze en ook de volgende berekeningen werden uitgevoerd, voordat ik beschikte over de in dit hoofdstuk medegedeelde gegevens van argon. Later bleek dat het geen invloed op de uitkomsten heeft, of ik de gegevens van de aangehaalde auteurs of die van mijzelve gebruikte.

²⁾ W. RAMSAY EN M. W. TRAVERS, Phil. Trans. (A) 197.47. 1901,

³⁾ S. VON WROBLEWSKI, Sitz.ber. Ak. Wien., 61, 696 en 709, 1885 en 97, 1378, 1888.

⁴⁾ K. OLSZEWSKI C. R. 98. 914. 1884.

De waarden van b_{11} en b_{22} zijn berekend door KOHNSTAMM, zie LANDOLT - BÖRNSTEIN - MEYERHOFER, Phys. Chem. Tabellen 3^{de} druk pg. 187. Deze waarden zijn evenredig aan de waarden die in (13) voorkomen. Daar slechts de verhouding $\frac{b_{22}}{b_{11}}$ in de berekening voorkomt, kan van een gemeenschappelijken factor afgezien worden.

⁵⁾ Voor verdere waarden van α en β , zie: J. E. VERSCHAFFELT Zitt.versl. Sept. 1904, Suppl. N^o. 10.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ J. D. VAN DER WAALS, Cont. I (2^{de} druk) pg. 158.

C.

de formule vrij wel aan de waarnemingen aansloot, berekende $\frac{dp}{dT}$ uit deze formule en interpoleerde dan verder graphisch.

v_2 en v_4 werden berekend met behulp van de formule van KEESOM¹⁾ voor coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden, waarbij ik eene schatting van de kritische dichtheid maakte uit de waarden voor de vloeistofdichtheden van argon van BALLY en DONNAN²⁾, met behulp van den rechtlijnigen diameter van CAILLETET en MATHIAS³⁾, en met den „loi du tiers” van MATHIAS⁴⁾, welke beide methoden een op bevredigende wijze overeenstemmend resultaat opleverden⁵⁾.

Streng genomen zijn de volumina, die in de grootheden y_a en y_b voorkomen, volumina van mengsels, en ons niet bekend. In aanmerking genomen echter de geringe waarde van x mag men daarvoor de volumina van de zuivere stof nemen.

Op deze wijze te werk gaande berekende ik uit 3 dampspanningswaarnemingen de volgende waarden van x :

x	Vol %
0.00066	0.066
58	58
72	72

¹⁾ I. c.

²⁾ E. C. C. BALLY en F. G. DONNAN, Chem. Soc. 81, 911. 1902.

³⁾ L. CAILLETET en E. MATHIAS, Journ. d. Phys. (2) 5, 549. 1886.

⁴⁾ E. MATHIAS, Ann. d. l. Fac. d. Sc. Toulouse (6). 1892.

⁵⁾ Deze schattingen bedragen met de kritische temperatuur van RAMSAY en TRAVERS 0.480, met mijne kritische temperatuur 0.496. De „loi du tiers” geeft 0.472. In het tweede deel van dit hoofdstuk geraak ik tot een andere, vermoedelijk juistere schatting. Welke waarde men aanneemt, heeft echter op deze berekeningen slechts geringen invloed.

In aanmerking genomen de wijze, waarop verschillende grootheden, die in formule (3) voorkomen, moesten worden benaderd, mag men met deze overeenstemming tevreden zijn, en als hoogst waarschijnlijk aannemen, dat het bijmengsel minder dan 0.1 % bedraagt.

Op de bepalingen van isothermen met de nauwkeurigheid zooals ik mij die voorstelde, nl. hoogstens ($1/2000$ à $1/1000$), zal (zooals men gemakkelijk kan nagaan) deze verontreiniging geen invloed doen gelden.

Met behulp van het gemiddelde van de gevonden waarden van x was ik nu in staat de gemeten dampspanningen te herleiden tot die voor de zuivere stof door middel van de formules (8) en (9). Deze correcties zijn zeer gering en vallen juist even buiten de nauwkeurigheidsgrenzen der waarnemingen.

De waargenomen kritische grootheden (eigenlijk plooi-
puntsgrootheden) werden gecorrigeerd met de beide volgende, door KEESOM ¹⁾ opgestelde vergelijkingen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_k} \frac{dT_{pl}}{dx} &= \alpha - \frac{\left(\beta - \alpha \frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{C_4 \frac{\partial^2 p}{\partial u \partial t}} \\ \frac{1}{p_k} \frac{dp_{pl}}{dx} &= \beta - \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\left(\beta - \alpha \frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{C_4 \frac{\partial^2 p}{\partial u \partial t}} \end{aligned} \right\} \dots \dots (14)$$

waarin $C_4 = \frac{MRT_k}{p_k v_k}$ en de Gothische letters als naar gewoonte de gereduceerde grootheden beduiden.

¹⁾ W. H. KEESOM, Zitt.versl. Nov. 1901, Comm. N^o. 75.

Wanneer wij nu, met VAN DER WAALS ¹⁾ aannemen, dat voor alle stoffen

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = 6.7$$

en met KEESOM ²⁾ dat

$$C_4 \frac{\partial^2 \mu}{\partial u \partial t} = -32.2$$

en verder dat wij mogen schrijven:

$$\frac{dT_{pl}}{dx} = \frac{T_{pl} - T_k}{x}$$

en

$$\frac{dp_{pl}}{dx} = \frac{p_{pl} - p_k}{x}$$

en ten slotte voor T_k en p_k in het eerste lid de waargenomen grootheden (dus eigenlijk T_{pl} en p_{pl}) wat tot de waarden der zéér kleine correcties $T_k - T_{pl}$ en $p_k - p_{pl}$ al heel weinig af zal doen, dan krijgen de formules (14) de gedaante

$$T_k - T_{pl} = -T_{pl} x \left[\alpha - \frac{\left(\beta - \alpha \frac{\partial \mu}{\partial t} \right)^2}{C_4 \frac{\partial^2 \mu}{\partial u \partial t}} \right]$$

$$p_k - p_{pl} = -p_{pl} x \left[\beta - \frac{\partial \mu}{\partial t} \frac{\left(\beta - \alpha \frac{\partial \mu}{\partial t} \right)^2}{C_4 \frac{\partial^2 \mu}{\partial u \partial t}} \right]$$

Uit deze formules berekende ik de (zéér kleine) correcties voor de kritische grootheden, (+ 0.002 en + 0.009 atm.)

¹⁾ J. D. VAN DER WAALS, Zitt.versl. April 1901.

²⁾ l. c.

§ 5 *Uitkomsten*. Nadat op de in § 4 aangegeven wijzen, de waarnemingsgrootheden tot die van de zuivere stof herleid waren, verkreeg ik de volgende uitkomsten.

Datum	Serie	t	p in atm.
1910 10 Febr.	VI	-140.80	22.185
10 „	V	-134.72	29.264
9 „	III en IV	-129.83	35.846
9 „	II	-125.49	42.457
12 „	VIII	-122.70	47.503
14 „	IX	-122.49	47.890
Kritische grootheden			
14 Febr.	X	122.44	47.996

Eene graphische voorstelling van deze waarnemingen vindt men op plaat IV, fig. 2, waarop ter vergelijking nog de dampspanningen en het kritisch punt van RAMSAY en TRAVERS ¹⁾ en het kritisch punt van OLSZEWSKI ¹⁾ zijn geteekend.

Vooraf het kritisch punt van RAMSAY en TRAVERS (— 117°.4 en 52.9 atm.) wijkt belangrijk van het mijne af, wat wellicht zijne verklaring kan vinden in de primitieve wijze waarop deze onderzoekers hun temperatuurbad hadden ingericht.

¹⁾ l. c.

§ 6. *Voorstelling der dampspanningslijn door empirische formules.* Ik heb getracht de in de vorige § medegedeelde uitkomsten voor te stellen door middel van de formules van RANKINE ¹⁾.

Eene formule met 2 constanten, nl.

$$\log p = A + \frac{B}{T},$$

identiek aan de bekende dampspanningsformule van VAN DER WAALS ²⁾ met één aan de dampspanningen te ontleenen constante, om te verkrijgen, dat de formule bij de waargenomen kritische temperatuur ook den waargenomen kritischen druk levert gaf geen zeer bevredigend resultaat zooals uit de volgende vergelijking van de waargenomen drukken $p(W)$ en de berekende drukken $p(R)$ blijkt:

Serie	$p(W)$	$p(R)$	$p(W) - p(R)$
VI	22.185	21.642	+ 0.543
V	29.264	28.841	+ 0.423
III en IV	35.846	35.697	+ 0.149
II	42.457	42.628	- 0.171
VIII	47.503	47.521	- 0.018
IX	47.890	47.903	- 0.013

¹⁾ W. J. M. RANKINE, Edinb. New. Phil. Journ. 1849 en Phil. Mag. 1854, Misc. Scient. Papers pg. 1 en 410.

²⁾ J. D. VAN DER WAALS Cont. I (2de druk) pg. 158.

Een veel betere aansluiting aan de waarnemingen leverde eene formule met 3 constanten nl.

$$\log p = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}, \dots \quad (15)$$

identiek aan de dampspanningsformule van KEESOM ¹⁾, met 2 uit de dampspanningen te bepalen constanten. Toen ik de constanten volgens de methode der kleinste quadraten had berekend en gevonden

$$\left. \begin{aligned} A &= + 4.661764 \\ B &= - 524.3169 \\ C &= + 11343.28 \end{aligned} \right\} \dots \quad (16)$$

bereikte ik de volgende aansluiting:

Serie	$p(W)$	$p(R)$	$p(W) - p(R)$
VI	22.185	22.210	- 0.025
V	29.264	29.172	+ 0.092
III en IV	35.846	35.856	- 0.010
II	42.457	42.674	- 0.217
VIII	47.503	47.526	- 0.023
IX	47.890	47.905	- 0.015

De berekening met eene formule met 4 constanten (3 uit de dampspanningen te bepalen) liet ik achterwege, omdat het waarnemingsmateriaal mij daartoe te gering toescheen.

¹⁾ W. H. KEESOM Zitt.versl. Oct. 1903, Comm. N^o. 88, pg. 53.

²⁾ Deze constanten gelden alleen voor het behandelde gebied.

Uit de formule (15) met de constanten (16) vind ik

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = 1.820,$$

en dus

$$\frac{T_k}{p_k} \left(\frac{dp}{dT}\right) = 5.712 \text{ } ^1)$$

grootheden, die ons in 't vervolg zullen te pas komen.

II. Coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden; berekening van de kritische dichtheid. ²⁾

§ 1. De inrichting der proeven ter bepaling van de dampspanningen van argon boven -140° , in het eerste deel van dit hoofdstuk beschreven, stelde mij in staat, bij dezelfde temperaturen, waarbij de dampspanningsbepalingen verricht werden, de waarden van het verschil van de coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden af te leiden. Zooals nl. in § 2 en 3 aldaar is vermeld, werd bij de beide metingen, die eene dampspanningsbepaling vormden, zoowel de stand van den argon-meniscus in het reservoirtje op lage temperatuur, als de stand van den kwikmeniscus in den steel van den piëzometer (die zich in een waterbad van $\pm 20^\circ$ bevond) afgelezen. Aangezien nu de doorsneden van reservoirtje en steel

¹⁾ Vergelijk H HAPPEL Ann. d. Phys (4), 21, 342. 1906, en Phys. Ztschr. 10. 1026. 1909.

G. VAN RIJ, Diss. Amsterdam 1908 pg. 13 sqq.

²⁾ In het hier volgende is opgenomen de mededeeling aan de Kon. Ak. van Wet. te Amsterdam, Zitting van Sept. 1910. (Comm. N^o 118a.)

bekend waren, de temperatuur van het waterbad afgelezen werd en bovendien uit de isothermen van argon ¹⁾ de dichtheid van het gasvormige argon in den steel berekend kon worden, waren alle gegevens aanwezig tot het berekenen van het verschil van vloeistof- en dampdichtheid. Immers, de massa van het gas, dat er bij het einde der condensatie minder in den steel is, dan bij den aanvang, is gelijk aan de massa van de tusschen de beide metingen gevormde vloeistof, verminderd met de massa van den verzadigden damp, die de bij het eind der condensatie door de vloeistof ingenomen ruimte bij den aanvang der condensatie vulde. Bij de berekening werd voor het volumen van den glazen roerder in het reservoirje eene correctie aangebracht.

§ 2. De *uitkomsten* maken geen aanspraak op een even groote nauwkeurigheid als die der overige quantitative gegevens in dit proefschrift. De nauwkeurigheid kan geschat worden op 1 à 1½ %. Het feit echter, dat er in het onderzochte gebied nog niets aangaande de vloeistof- en dampdichtheden van argon bekend is, scheen mij toe de publicatie te rechtvaardigen. De berekeningen (waarbij natuurlijk werd afgezien van de geringe verontreiniging van het argon) konden alleen uitgevoerd worden met de series VI, V, III en IV, en II der dampspanningsbepalingen, aangezien bij de beide series VIII en IX, waarbij de temperatuur zich reeds in de onmiddellijke nabijheid van de kritische temperatuur bevond,

¹⁾ Hoofdstuk II.

de meniscus te bewegelijk was om eene eenigszins scherpe aflezing toe te laten.

De verkregen resultaten zijn in de volgende tabel samengevat. De indices 1 en 2 hebben, als gewoonlijk, betrekking resp. op den vloeistof- en damptoestand; de dichtheden zijn opgegeven ten opzichte van water van 4°.

Datum	Serie	t	$p^1)$	d_1-d_2
1910. 10 Febr.	VI	-140.80	22.185	0.9195
10 „	V	-134.72	29.264	7718
9 „	III en IV	-129.83	35.846	6502
9 „	II	-125.49	42.457	4714

§ 3. *Afleiding der waarden van d_1 en d_2 .* De waarden van d_1 en d_2 kan men, daar d_1-d_2 gevonden is, afleiden door aan te nemen, dat de wet van den rechte lijnigen diameter van CAILLETET en MATHIAS ²⁾ voor argon geldt, eene onderstelling, waarvan hier, de niet zeer hooge nauwkeurigheid der waarnemingen in aanmerking genomen, wel van uitgegaan mag worden, te meer nu MATHIAS en KAMERLINGH ONNES ³⁾ door zeer nauwkeurige metingen hebben aangetoond, dat zuurstof aan die wet gehoorzaamt, en dus het feit, dat de kritische temperatuur van argon veel lager ligt dan die van de stoffen voor welke

¹⁾ Volledigheidshalve zijn hier de dampspanningen (reeds in het eerste gedeelte van dit hoofdstuk medegedeeld) in de tabel ingevoegd.

²⁾ L. CAILLETET en E. MATHIAS Journ. d. phys (2) 5, 549, 1886.

³⁾ Zitt. versl. Juni 1910. C. R. Ac. d. Sc. Paris 151. 213 en 474. 1910.

de geldigheid van de wet van den rechtlijnigen diameter experimenteel is aangetoond geen grond behoeft te worden gevonden, om aan de geldigheid van die wet voor argon te twijfelen.

Om deze wet echter voor ons doel te kunnen toepassen, moet men de gegevens van den diameter zeer nauwkeurig kennen. Uit de vloeistofdichtheden van Baly en DONNAN¹⁾, waarvan voor de bepaling van de kritische dichtheid met behulp van den diameter hierboven werd gebruik gemaakt, kunnen zij slechts zeer onnauwkeurig worden afgeleid. Immers deze bepalingen strekken zich uit over een temperatuurgebied van slechts 6°, nl. van -189° tot -183° op grooten afstand van de kritische temperatuur; een verschil in de fouten van hunne uiterste waarnemingen van 0.2% veroorzaakt een fout in de kritische dichtheid van ruim 3%. En eene geringe procentische afwijking in de kritische dichtheid gaat sterk vergroot op de dampvolumina over b.v. bij -130° ruim 4 maal, bij -134° ruim 7 maal en bij -140° 13.5 maal vergroot. Toen dan ook de waarden van d_1 en d_2 , berekend met de hierboven gebruikte schatting van d_k volgens Baly en DONNAN, (die 0,496 opleverde) en de daaruit afleide punten van den grenslijn in het pv -diagram der argon-isothermen werden uitgezet, en daarnaast geteekend werden de experimenteele waarden der dampvolumina uit de isothermen van -149.60 , -139.62 , en -130.38 verkregen door eene extrapolatie, die slechts

¹⁾ E. C. C. Baly en F. G. DONNAN, Journ. Chem. Soc. 81, 911. 1902.

zeer weinig buiten het onderzochte gebied reikte, bleken deze daarvan sterk af te wijken ¹⁾.

Ik heb dus op eene van BALY en DONNAN onafhankelijke wijze d_k trachten te bepalen ten einde met hunne vloeistofdichtheden, beschouwd als de bepaling van $d_1 + d_2$ voor een enkele temperatuur ver van de kritische temperatuur, de constanten van den diameter te vinden. Dit kan geschieden met behulp van de medegedeelde dampspanningen en isothermen.

Immers in 't kritische punt geldt de vergelijking

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} \dots \dots (A)$$

De waarden van $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ zijn bij groote benadering onafhankelijk van de temperatuur ³⁾ en werden voor eenige opeenvolgende dichtheden in de buurt van de kritische dichtheid afgelezen uit de graphische voorstelling in het pv -diagram der argon-isothermen ⁴⁾ dicht boven het kritisch punt. Deze waarden gelden dus ook voor de kritische temperatuur zelve. De waarde van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex,k}$ vonden wij reeds, nl.: 1.820 ⁵⁾. Door inter-

¹⁾ Zie plaat III.

²⁾ M. PLANCK, Ann. d. Phys. (4). 15. 457. 1882. KEESOM vermeldt Zitt. versl. Nov. 1901. Comm. 75 een drietal bewijzen van VAN DER WAALS afkomstig. Een daarvan wordt vermeld in VAN DER WAALS—KOHNSTAMM, Lehrbuch der Thermodynamik. I, pg. 35 en 36.

³⁾ cf. W. H. KEESOM, Zitt.versl. Oct. 1903. Comm, N^o. 88, (pg 54). Diss. Amsterdam 1904. pg 86.

⁴⁾ Plaat III.

⁵⁾ pg. 88.

polatie tusschen de waarden van $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ uit de isothermen werd aldus voor de dichtheid waarbij de betrekking (A) geldt 0.509 gevonden.

In verband met deze afleiding moet er echter op gewezen worden, dat reeds herhaaldelijk volgens de zooeven vermelde methode eene andere uitkomst voor d_k werd gevonden dan die, welke men met behulp van den diameter vindt en dat de uitkomsten volgens beide methoden verkregen zoover uiteenloopen, dat de afwijkingen niet uit fouten in de waarnemingen of berekeningen te verklaren zijn. De langs beide wegen verkregen waarden moeten dus als van elkander in 't algemeen verschillende, elk op eene bepaalde wijze te verkrijgen experimenteele gegevens beschouwd worden. KEESOM ¹⁾ vindt bijv. voor het experimenteele kritische volumen van koolzuur (uitgedrukt in het theoretische normaalvolumen) met behulp van den diameter 0.00418 en voor het volumen waarbij (A) geldt 0.00443. Verder vermelden KAMERLINGH ONNES en KEESOM ²⁾ dat BRINKMAN ³⁾ een dergelijk verschil vond voor koolzuur en voor chloormethyl, evenals MILLS ⁴⁾ voor ethyloxyde, isopentaaan en normale pentaan. Deze afwijkingen zijn steeds van dien aard, dat de methode van den diameter de kleinste waarde oplevert. Het zijn de afwijkingen tusschen de volgens beide methoden gevonden

¹⁾ l. c.

²⁾ Zitt.versl. Febr. 1908. Comm. N^o. 104a, vgl. ook H. KAMERLINGH ONNES en Mej. T. C. JOLLES. Zitt.versl. Januari 1907, Suppl. 14.

³⁾ C. H. BRINKMAN, Diss. Amsterdam 1904, pg. 43.

⁴⁾ J. E. MILLS, Journ. phys. chem. 8. 594 en 635, 1904.

waarden die KAMERLINGH ONNES en KEESOM¹⁾ mede ertoe gevoerd hebben, de studie der storingsfunctie ter hand te nemen, welke functie deze en dergelijke afwijkingen in onderlingen samenhang zal moeten beschrijven. Totdat van argon het tegendeel zal zijn gebleken en, wat niet onmogelijk is voor deze stof, blijkt dat beide waarden samenvallen, dienen wij aan te nemen dat de gevonden waarde ($d_k = 0.509$) kleiner is, dan die welke eene toepassing van de wet van den diameter op waarnemingen in de buurt van de kritische temperatuur zou opleveren. En deze laatste waarde is het die wij eigenlijk voor onze berekeningen noodig zouden hebben. Wij kunnen echter voorloopig niet anders doen, dan de berekeningen uitvoeren met de op de zoeven uiteengezette wijze gevonden waarde, nl.

$$d_k = 0.509.$$

Wij verwaarloozen bij deze handelwijze een verschil, dat aanmerkelijk grooter zou zijn dan het verschil van de nieuw gevonden waarde met de in 't eerste gedeelte van dit hoofdstuk gebruikte, nl. $d_k = 0.496$, wanneer dit verschil gelijk gesteld mocht worden aan de verschillen die de beide methoden om de kritische dichtheid te bepalen gewoonlijk opleveren. Daar zooals in het begin dezer § werd medegedeeld een klein verschil in de waarde van d_k voldoende is om eene sterke afwijking in de dampvolumina te weeg te brengen is het wel opmerkelijk, dat met de thans afgeleide waarde van d_k eene goede over-

¹⁾ l. c.

eenstemming tusschen berekening en waarneming verkregen wordt. Dit moet dus daaraan toegeschreven worden dat het gelukt is, voor d_k eene waarde te vinden, die voor de voorstelling van de coëxisterende vloeistof- en dampdichtheden met den diameter bijzonder geschikt is, op grond waarvan verder vermoed mag worden dat bij argon de beide methoden ter bepaling van de kritische dichtheid weinig uiteenloopende resultaten zullen geven.

De berekeningen geschieden nu als volgt. Met behulp van de boven medegedeelde waarde van d_k en t_k en de waarnemingen van Baly en Donnan in de nabijheid van het kookpunt van argon, werd de diameter geteekend. Hierop werden afgelezen de waarden van $\frac{1}{2}(d_1 + d_2)$ en ten slotte hieruit met behulp van de waargenomen waarden van $d_1 - d_2$ de grootheden d_1 en d_2 berekend. In de volgende tabel zijn de resultaten samengevat. Volledigheidshalve zijn er aan toegevoegd de dichtheden ten opzichte van de normale dichtheid nl. d_{A_1} en d_{A_2} (gewicht 1 L. argon onder normale omstandigheden = 1,782 Gr. volgens Ramsay en Travers¹⁾) en de volumina met betrekking tot het normaalvolumen, nl. v_{A_1} en v_{A_2} , welke laatste in verband met de reeds bekende dampspanningen dienden tot de constructie van de punten van de grenslijn in het pv -diagram.

¹⁾ W Ramsay en M. W. Travers, Proc. R. S. 67. 329. 1900.

Serie	d_1	d_2	d_{A_1}	d_{A_2}	v_{A_1}	v_{A_2}
VI	1.0268	0.1073	576.2	60.21	0.001735	0.01661
V	0.9339	1621	524.1	90.97	1908	1099
III en IV	8581	2079	481.6	116.67	2076	08571
II	7557	2843	424.1	159.54	2358	06268

Fig. 3 van plaat IV stelt voor de met behulp van de bovenvermelde waarden van d_c , d_1 en d_2 , de vloeistofdichtheden van BALY en DONNAN en de kritische temperatuur $-122^\circ.44$ geconstrueerde krommen voor de vloeistof- en dampdichtheden benevens den rechtlijnigen diameter.

De ongedwongen wijze waarop de krommen door de punten konden worden getrokken wijt er reeds op, dat geene groote afwijkingen van de wet van den rechtlijnigen diameter, die als grondslag voor de berekeningen gediend heeft, bij argon verwacht behoeven te worden. Alleen de punten van serie V ($-134^\circ.72$) sluiten blijkbaar niet goed aan de krommen aan, wat uit een waarnemingsfout te verklaren zal zijn.

§ 4. *Voorstelling der waarnemingen door formules.*

a. Hiervoor is het meest geschikt de zuiver empirische formule van KEESOM ¹⁾ die wij kunnen schrijven in de vormen:

¹⁾ W. H. KEESOM, Zittingsversl. Maart 1902, Comm. N^o. 79.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d_1}{d_k} &= 1 + A(1-t) + B(1-t)^\lambda \\ \frac{d_2}{d_k} &= 1 + A(1-t) - B(1-t)^\lambda \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

waarin A , B en λ constanten zijn en t de gereduceerde absolute temperatuur voorstelt.

Trekt men deze beide formules van elkaar af, dan vindt men de volgende eenvoudige uitdrukking voor de waargenomen grootheid $d_1 - d_2$:

$$d_1 - d_2 = 2d_k B(1-t)^\lambda.$$

Met de uit de waarnemingsgrootheden bepaalde constanten

$$\lambda = 0.3795 \text{ en } B = 1.999$$

levert deze formule de volgende aansluiting:

Serie	$d_1 - d_2 (W)$	$d_1 - d_2 (R)$	$W - R$ abs.	$W - R$ in %
VI	0.9195	09.172	+ 0.0023	+ 0.2
V	7718	7874	- 0.0156	- 2.0
III en IV	6502	6493	+ 0.0019	+ 0.3
II	4714	4641	+ 0.0073	+ 1.5

Berekent men nu uit de in § 3 afgeleide waarden van d_1 en d_2 de constante A in (1), dan vindt men met $A = 0.9758$ de volgende aansluiting van de waarden van d_1 en d_2 aan vorm (1).

C.

Serie	$d_1 (W)$	$d_1 (R)$	$W-R$ abs.	$W-R$ in %	$d_2 (W)$	$d_2 (R)$	$W-R$ abs	$W-R$ in %
VI	1.0268	1.0272	-0.0004	0.0	0.1073	0.1119	-0.0046	- 4.2
V	0.9339	0.9424	-0.0085	- 0.9	1621	1566	+0.0055	+ 3.4
III en IV	8581	8574	+0.0007	+ 0.1	2079	2094	-0.0015	- 0.7
II	7557	7506	+0.0051	+ 0.7	2843	2875	-0.0032	- 1.1

Deze formules geven dus, wat men redelijkerwijze, de nauwkeurigheid der waarnemingen in aanmerking genomen, mag verwachten. Door middel van de methode der kleinste quadraten zijn de aansluitingen natuurlijk nog wel te verbeteren.

Dat de afwijkingen van serie V over 't algemeen grooter zijn dan die van de overige series is reeds verklaard door de boven gemaakte opmerking, dat vermoedelijk in deze serie een waarnemingsfout schuilt.

c. De formule voor $d_1 - d_2$, die GOLDHAMMER ¹⁾ opgeeft is

$$d_1 - d_2 = m d_{lc} (1 - t)^{1/3} \text{ } ^2)$$

Met $m = 3.496$ vindt men de volgende aansluiting:

¹⁾ D. A. GOLDHAMMER. Ztschr. f. phys. Chem. 71. 577. 1910.

²⁾ Deze formule is bijna geheel gelijkwaardig aan die van KEESOM. KEESOM geeft nl. voor den exponent die ik λ genoemd heb, voor pentaan de waarde 0.3327 op. Om eene zoo goed mogelijke aansluiting te verkrijgen heb ik echter dezen exponent voor argon afzonderlijk uitgerekend.

Serie	d_1-d_2 (W)	d_1-d_2 (R)	$W-R$ abs.	$W-R$ in %
VI	0.9195	0.8840	+ 0.0355	+ 3.8
V	7718	7731	- 0.0013	- 0.2
III en IV	6502	6526	- 0.0024	- 0.4
II	4714	4859	- 0.0145	- 3.1

Deze aansluiting is, zooals wel te verwachten was, veel minder goed dan die aan de formule van KEESOM.

- M. Bamberger. Monatsh. f. Chem. 17. 604. 1896.
 " Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Liverpool
 1896, pg. 757.
 " en A. Landsiedl. Monatsh. f.
 Chem. 19. 114. 1898.
- C. E. Basevi. Nature. 52. 221. 1895.
- A. Becker. Ztschr. f. Electroch. 9. 600. 1903.
- Ph. Bedson en S. Shaw. Chem. News. 72. 49. 1895.
- G. Berndt. Ann. d. Phys. (4). 8. 625. 1902.
- D. Berthelot. Bull. Soc. franç. d. phys. 1901.
 pg. 195.
 " Journ. d. phys. (3). 10. 611. 1901.
- M. Berthelot. C. R. 120. 235. 1895.
 " C. R. 120. 581. 1895. }
 " Chem. News. 71. 151. 1895. }
 " C. R. 120. 662. 1895. }
 " Chem. News. 71. 176. 1895. }
 " C. R. 120. 797. 1895. }
 " Chem. News. 71. 212. 1895. }
 " Ann. d. chim. e. d. phys. (7). 7. 5. 1896.
 (samenvatting van de laatstgenoemde
 4 verhandelingen.)
 " C. R. 120. 1315. 1895.
 " C. R. 120. 1316. 1895. }
 " Chem. News. 72. 1. 1895. }
 " C. R. 120. 1386. 1895. }
 " Chem. News. 72. 13. 1895. }
 " C. R. 124. 113. 1897.
 " Ann. d. chim. e. d. phys. (7). 11.
 15. 1897.
 " C. R. 129. 378. 1899.
 " C. R. 129. 71. 1899. }
 " Chem. News. 80. 80. 1899. }

- M. Berthelot. Journ. de pharm. et de chim. (6) 10. }
 N^o. 8. 1900. }
 " Chem. News. 81. 46. 1900. }
 " Ann. d. chim. e. d. phys. 19. 66. 1900. }
 " Ann. d. chim. e. d. phys. 19. 89. }
 1900. }
- J. de Boissoudy. Rev. gén. d. Sc. 16. 728. 1905.
- Ch. Bouchard. C. R. 121. 392. 1895. }
 " Chem. News. 72. 152. 1895. }
 " C. R. 121. 800. 1895. }
 " en M. Desgrez. C. R. 123. 969. 1896. }
- E. Bouty. Journ. d. phys. (4). 3. 489 en 593. 1904. }
 " C. R. 138. 616. 1904. }
 " Bull. Séanc. Soc. franç. d. phys. pg. 134. }
 1904. }
 " C. R. 138. 1691. 1904. }
 " C. R. 150. 1643. 1910. }
- B. Brauner. Chem. News. 71. 79. 1895.
 " Chem. News. 71. 116. 1895.
 " Chem. News. 71. 271. 1895.
 " Chem. News. 71. 513. 1895.
 " Chem. News. 74. 223. 1896.
- Ch. F. Brush. Proc. Am. Ass. Adv. Sc. Aug. 1898.
 pg. 143.
- W. Burton. Proc. R. S. 80. 390. 1908.
- H. L. Callendar en N. N. Evanns. Nature 46.
 624. 1897.
 " en " Rep. Br.
 Ass. Adv. Sc. Toronto 1897. pg. 553.
- G. Claude. C. R. 151. 752. 1910.
- J. E. Coates. Proc. R. S. 78. 479. 1906. }
 " Chem. News. 95. 16. 1907. }
 " Nature. 75. 526. 1907. }
 " Ztschr. f. phys. Chem. 58. 625. }
 1907. }

- W. T. Cooke. Proc. R. S. 77. 148. 1905. }
 " Ztschr. f. phys. Chem 55. 537. 1906. }
 C. A. Crommelin. Zittingsversl. Kon. Ac. Amster- }
 dam, April 1910. }
 " Comm. phys. lab. Leiden N°. 115. }
 " Zittingsversl. Kon. Ac. Am- }
 sterdam, Sept. 1910. }
 " Comm. phys. lab. Leiden, }
 N°. 118a. }
- W. Crookes. Phil. Trans. R. S. (A) 186. 243. 1895. }
 " Chem. News. 72. 66. 1895. }
 " Nat. 51. 354. 1895. }
 " Proc. R. S. 57. 287. 1895. }
 " Chem. News. 71. 58. 1895. }
 " Ztschr. f. phys. Chem. 16. 369. 1895. }
 " Chem. News. 72. 99. 1895. }
 " Proc. R. S. 63. 408. 1898. }
 " Pres. Add. Chem. Soc. 28 Maart }
 1898. }
 " Proc. R. S. 63. 408. 1898. }
 " Chem. News. 78. 25. 1898. }
- C. Cuthberson. Nature 66. 607. 1902.
- C. Cuthberson en M. Cuthberson. Proc. }
 R. S. 84. 13. 1910. }
- C. Cuthberson en M. Cuthberson. Chem. }
 News 101. 190. 1910. }
- C. Cuthberson en M. Cuthberson. Nature }
 83. 238. 1910. }
- R. M. Deeley. Chem. News. 72. 297. 1895.
- H. Dember. Ann. d. Phys. (4). 20. 379. 1906. }
 " In. Diss. Berlin 1906. }
- H. Deslandres. C. R. 121. 886. 1895.
 " Ann. d. chim. e. d. phys. (7) 7. 18.
 1896.

- J. Dewar. Chem. News. 70. 87. 1894.
 " Proc. R. S. 64. 231. 1899.
 " Lecture R. Inst. 11 April 1902.
 " Ann. de chim. e. d. phys. (8). 3. 5. 1904. }
 " Proc. R. S. 73. 251. 1904. }
 " Chem. News. 90. 73. 1904. }
 " Ann. de chim. e. d. phys. (8). 3. 12. 1904. }
 " Proc. R. S. 74. 127. 1904. }
 " Chem. News. 90. 90. 1904. }
 " Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Cambridge 1904. }
 " Chem. News. 90. 141. 1904. }
 " Proc. R. S. 74. 122. 1904. }
 " C. R. 139. 261. 1904. }
 " Chem. News 90. 73. 1904. }
 " Sill. journ. 18. 295. 1904. }
 " Ann. d. chim. e. d. phys. 8. 5. 1904. }
 " C. R. 139. 421. 1904. }
 " Chem. News. 90. 145. 1904. }
 " Nature. 75. 126. 1906.
- W. Dittenberger. In. Diss. Halle. 1897.
- F. G. Donnan. Phil. mag. (5). 49. 423. 1900. }
 " Chem. News. 81. 116. 1900. }
 " Proc. phys. Soc. 17. 112. 1900. }
- E. Dorn. Phys. Zeitschr. 8. 589. 1907.
- " en H. Erdmann. Lieb. Ann. d. Chem. 287. 230. 1895.
- A. Doroschewsky. Journ. russ. phys. chem. Ges. 27. 257. 1895.
- W. R. Eaton Hodgkinson. Chem. News. 71. 248. 1895.
- J. M. Eder en E. Valenta. Monatsh. f. Chem. }
 " " " 16. 893. 1895. }
 " " " Anz. Ak. Wien. }
 " " " N°. 21, 1895. }

- J. M. Eder en E. Valenta, Anz. Ak. Wien. pg. 283. 1895.
- ” en ” Monatsh. f. Chem. 17. 50. 1896. }
 ” en ” Denkschr. Ak. Wien. 64. 39. 1896. }
 ” en ” Anz. Ak. Wien. pg. 161. 1896.
- T. Estreicher, Ztschr. f. phys. (Chem. 31. 176. 1899.
- P. Ewers. Habilit.schr. Techn. H. München 1905. }
 ” Phys. Ztschr. 6. 133. 1905. }
 ” Ann. d. Phys. (4). 17. 781. 1905.
 ” Phys. Ztschr. 7. 224. 1906.
 ” Natur und Kultur 4. Heft 1 en 2. 1907.
- Fr. Fischer, Chem. Ber. 40. 1110. 1907. }
 ” Ztschr. f. Electroch. 13. 107. 1907. }
 ” en O. Hähnel. Ber. d. d. chem. Ges. 43. 1435. 1910.
 ” en G. Iliovici. Ber. d. d. chem. Ges. 41. 3802. 1908.
 ” en ” Ber. d. d. chem. Ges. 41. 4449. 1908.
 ” en ” Ber. d. d. chem. Ges. 42. 527. 1910.
 ” en O. Ringe. Ber. d. d. chem. Ges. 41. 2017. 1908.
 ” en F. Schröter. Ber. d. d. chem. Ges. 43. 1442. 1910.
 ” en ” Ber. d. d. chem. Ges. 43. 1454. 1910.
 ” en ” Ber. d. d. chem. Ges. 43. 1465. 1910.
- W. J. Fischer. Phys. Rev. 24. 237. 1907. }
 ” Proc. phys. Soc. 27 Dec. 1906. }
 ” Phys. Rev. 24. 385. 1907.

- Foveau de Courmelles, Chem. News. 73. 85. }
 1896. }
- S. Friedländer, Die chemische Industrie. 19. 64.
 " Ztschr. f. phys. Chem. 19. 657. 1896. }
 " Chem. News. 74. 179. 1896. }
- G. Gehlhoff. Verh. d. phys. Gesellsch. 12. 411. 1910.
- E. Gehrcke en O. von Bayer. Ann. d. Phys. (4).
 20. 269. 1906.
- J. H. Gladstone. Nature. 51. 389. 1895.
 " Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Ipswich
 1895. pg. 609.
- E. Garbow. Chem. News. 72. 14. 1895.
- Ch. E. Guillaume. Rev. gén. d. Sc. 13. 278. 1902.
- Guntz. C. R. 120. 777. 1895.
 " C. R. 121. 886. 1895.
- Ph. A. Guye. C. R. 140. 1241. 1905.
 " Journ. d. chim. phys. 3. 321. 1905.
 " Journ. d. chim. phys. 5. 203. 1907.
- A. Hagenbach. Ann. d. Phys. (3). 60. 124. 1897.
- A. Hagenbach en H. Konen. Atlas der Emissions-
 spectra, Jena, 1905.
- H. Happel. Ann. d. Phys. (4). 13. 340. 1904.
 " Ann. d. Phys. (4). 21. 342. 1906. }
 " Gött. Nachr. 1905. pg. 282 }
 " Phys. Ztschr. 10. 484. 1909.
 " Ann. d. Phys. (4). 31. 841. 1910.
- W. N. Hartley. Proc. R. S. 57. 293. 1895.
 " Chem. News. 74. 209. 1896.
- F. Henrich, Ztschr. f. Electrochem. 15. 749. 1909.
- R. O. Herzog, Ztschr. f. Electrochem. 15. 345. 1909.
- E. A. Hill. Sill. journ. 49. 405. 1895.
 " Sill. journ. 50. 359. 1896.
- W. Hillers. Phys. Ztschr. 11. 133. 1910.

- Ida F. Homphrey. Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Leicester. 1907. }
 " Chem. News. 96. 93. 1907. }
 " Proc. R. S. 84. 99. 1910. }
- J. K. H. Inglis. Proc. R. S. 20. 152. 1906. }
 " Proc. phys. S. 26 Jan. 1906. }
 " Phil. Mag. (6). 11. 640. 1906. }
 " Chem. News. 93. 67. 1906. }
 " Nature. 73. 357. 1906. }
- J. H. Jeans, Phil. Mag. (6). 8. 692. 1904.
 H. v. Jüptner. Ztschr. f. phys. Chem. 55. 738. 1906.
 Kahlbaum. Verh. Naturf. Ges. Basel. 11. 151. 1895.
 H. Kayser. Chem. News. 72. 89. 1895.
 " Chem. News. 72. 99. 1895.
 " Chem. Ztg. 19. 1549. 1895.
 " Sitz. ber. Ak. Berlin. 1896 pg. 551. }
 " Astrophys. journ. 4. 1. 1896. }
 " Handbuch der Spectroskopie, Bd. V, pg. 61 sqq. 1910. }
- A. Keindorff. Die Zustandsgleichung der Dämpfe, Flüssigkeiten und Gasen. Teubner 1906.
 A. M. Kellas. Chem. News. 72. 308. 1895. }
 " Proc. R. S. 59. 66. 1895. }
- Lord Kelvin, Phil. Mag. (6). 4. 177. 1902.
 V. Kohlschütter en R. Müller. Ztschr. f. Electrochem. 12. 365. 1906.
 V. Kohlschütter en Th. Goldschmidt, Ztschr. f. Electrochem. 14. 221. 1908.
 W. Kopsch, Inaug. Diss. Halle. 1909.
 J. P. Kuenen en W. Randall. Proc. R. S. 59. 61. 1895. }
 " en " Chem. News. 72. 295. 1895. }

- A. Ladenburg en C. Krügel. Sitz ber. Ac. Berlin 1900. }
 " en " Chem. News. 81. 205. 1900. }
- Lecoq de Boisbaudran. C. R. 120. 361. 1895. }
 " Chem. News. 71. 116. 1895. }
 " C. R. 120. 1097. 1895. }
 " Chem. News. 71. 271. 1895. }
- A. Leduc. Ann. d. chim. e. d. phys. Sept. 1898.
 " C. R. 123. 806. 1896.
- J. E. Lilienfeld. Ann. d. Phys. (4) 16. 931. 1905. }
 " In. Diss. Berlin 1905. }
- C. Limb. C. R. 121. 887. 1895.
- G. D. Liveing. Cambr. Proc. 12. 87. 1903.
- G. D. Liveing en J. Dewar. Proc. R. S. 68. 389. 1901. }
 " en " Chem. News. 84. 37 en 51. 1901. }
 " en " Sill. journ. 12. 207. 1901. }
 " en " Nature 64. 294. 1901. }
- G. Macdonald en A. M. Kellas. Proc. R. S. 57. 490. 1895. }
 " en " Chem. News. 71. 169. 1895. }
- L. Maquenne. C. R. 121. 1147. 1895.
- G. Martin. Proc. Chem. Soc. 19 Dec. 1901.
 " Chem. News. 85. 9. 1902.
- O. Mehliis. In. Diss. Halle-Wittenberg 1902.

- D. Mendeleeff. Russ. phys. chem. Soc. pg. 17, 1895. }
 " Ztschr. f. anorg. Chem. 9. 236. 1895. }
 " Chem. News. 72. 14. 1895. }
- Menschutkin. Phys. Math. Jahrb. Moscou. 1. 208. 1901.
- E. Meyer. Verh. D. phys. Ges. 6. 362. 1904.
- A. A. Michelson, Nature, 59. 440. 1899.
- S. A. Mitchell. Astrophys. journ. 17. 224. 1903.
- H. Moissan. C. R. 120. 966. 1895. }
 " Chem. News. 71. 297. 1895. }
 " Ann. d. chim. e. d. phys. 8. 141. 1896.
 " C. R. 135. 1085 en 1278. 1902.
 " C. R. 137. 600. 1903.
 " C. R. 138. 936. 1904.
 " Bull. d.l. Soc. chim. 31/32. 729. 1904.
 " en H. Deslandres. C. R. 126, 1689. 1898.
- H. Moissan en A. Rigaut. Bull. d.l. Soc. chim. 31/32. 735. 1904. }
 " en " C. R. 137. 773. 1903. }
 " en " Ann. d. chim. e. d. phys.(8) 2. 433. 1904. }
- Ch. Moureu. C. R. 121. 819. 1895. }
 " Chem. News. 72. 310. 1895. }
 " C. R. 142. 1155. 1906.
 " en R. Biquard. C. R. 143. 795. 1906.
- M. Mugdan. Argon und Helium, (Sammlung chem. und chem. techn. Vorträge), Enke, Stuttgart 1896.
- R. Nasini. Gazz. chim. Ital. 25. 2^{de} deel, 37. 1895. }
 " Chem. Ztg. 19. 325. 1895. }
 " Chem. News. 72. 247. 1895. }
 " en F. Anderlini. Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) 4 II. 269. 1895.

- R. Nasini, F. Anderlini en R. Salvadori.
Mem. R. Acc. Lincei (5). 2, 375. 1895.
- R. Nasini, F. Anderlini en R. Salvadori.
Nature, 58. 269. 1898.
- R. Nasini, F. Anderlini en R. Salvadori.
Rendic. R. Acc. Lincei (5). 7. II. 73. 1898.
- R. Nasini, F. Anderlini en R. Salvadori.
Rendic. R. Acc. Lincei (5) 7 II. 269. 1899.
- O. Neovius. Ann. d. Phys. (3). 66. 162. 1898.
- W. Nernst. Gött. Nachr. 1906. pg. 1.
- H. F. Newall. Proc. R. S. 57. 346. 1895. }
" Chem. News. 71. 115. 1895. }
" Astrophys. journ. 1. 372. 1895. }
- O. Niemyer. In. Diss. Halle-Wittenberg 1902.
- P. G. Nutting. Astrophys. journ. 19. 239. 1904.
- P. G. Nutting en O. Tugman. Washington-
meeting Phys. Soc. April 1910. }
P. G. Nutting en O. Tugman Phys. Rev. 30. }
645. 1910. }
- K. Olszewski. Phil. Trans. R. S. 186. 253. 1895. }
" Proc. R. S. 57. 290. 1895. }
" Ztschr. f. phys. Chem. 16. 380. 1895. }
" Chem. News. 71. 59. 1895. }
- H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin. }
Zittingsversl. Kon. Ac. Amsterdam, Oct. 1910. }
H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin. }
Comm. phys. lab. Leiden, N^o. 118b. }
- F. Parmentier en A. Hurion. C. R. 130. 1190.
- F. Paschen, Ann. d. Phys. (4). 27. 537. 1908.
- E. Passily. L'atmosphère terrestre (Paris, Société
d'éditions scientifiques).
- T. L. Phipson. Chem. News. 71. 91. 1895.
" Journ. chem. soc. (Proc.) 20 Juni
1895.

- T. L. Phipson. Chem. News. 81. 231. 1900.
- A. Piccini. Gaz. chim. 28. (II). 169. 1898.
- „ Ztschr. f. anorg. Chem. 19. 295. 1899.
- M. Pier, Ztschr. f. Electrochem. 15. 536. 1909.
- W. Preyer. Chem. Ber. 29. 1040. 1896. }
- „ Chem. News. 73. 235. 1896. }
- K. Prytz. Verh. d. phys. Ges. 5. 206. 1903.
- K. Przibram. Wien. Anz. 1907. pg. 116.
- „ Wien. Ber. 116. (2a). 557. 1907.
- W. Ramsay. C. R. 120. 1049. 1895. }
- „ Chem. News. 71. 259. 1895. }
- „ Nature. 52. 224. 1895. }
- „ Proc. R. S. 57. 286. 1895.
- „ Chem. News. 72. 51, 53 en 72. 1895.
- „ Chem. News. 73. 283. 1896.
- „ Chem. News. 76. 91. 1897.
- „ Nature. 56. 378. 1897.
- „ Proc. R. S. 64. 181. 1898. }
- „ Chem. News. 79. 13. 1900. }
- „ Chem. Ber. 31. 3111. 1898.
- „ Proc. R. S. 64. 181. 1899.
- „ Arch. néerl. (2). 5. 356. 1900.
- „ Nature. 65. 161. 1901.
- „ Rev. gén. d. sc. 13. 804. 1902. }
- „ Bull. soc. chim. 27/28. 13. 1902. }
- „ Arch. d. sc. phys. e. nat. (Genève) (4). 14. 334. 1902.
- „ 75. Vers. d. Naturf. u. Ärzte. Kassel. 1903.
- „ Proc. R. S. 16 Maart 1905. }
- „ Chem. News. 91. 203. 1905. }
- „ Ztschr. f. angew. Chem. 21. 1303. 1908.

- W. Ramsay. The gases of the atmosphere. London, Macmillan 1906 (Deutsch von Max Huth, Halle a/d. S. W. Knapp. 1907).
- W. Ramsay en J. N. Collie. Chem. News. 71. 268. 1895.
- | | | | | |
|---|----|----------------|-----------------------------|---|
| " | en | " | Proc. R. S. 59. 257. 1896. | } |
| " | en | " | Chem. News. 73. 259. 1896. | |
| " | en | " | C. R. 123. 214. 1896. | } |
| " | en | " | Proc. R. S. 60. 206. 1896. | |
| " | en | " | Proc. R. S. 60. 53. 1896. | } |
| " | en | " | C. R. 123. 214. 1896. | |
| " | en | " | Chem. News. 74. 75. 1896. | } |
| " | en | " | Nature. 54. 406. 1896. | |
| " | en | " | Electrician. 36. 863. 1896. | } |
| " | en | A. Kellas. | Chem. News. 72. 295. 1895. | |
| " | en | " | Proc. R. S. 59. 68. 1896. | } |
| " | en | M. W. Travers. | Proc. R. S. 60. 442. 1897. | |
| " | en | " | Proc. R. S. 61. 267. 1897. | } |
| " | en | " | Proc. R. S. 14 Mei 1897. | |
| " | en | " | Chem. News. 75. 253. 1897. | } |
| " | en | " | Proc. R. S. 16 Juni 1898. | |
| " | en | " | Chem. News. 78. 1. 1898. | } |
| " | en | " | Chem. News. 78. 1. 1898. | |

- W. Ramsay en M. W. Travers. Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Bristol. 1898.
- ” en ” Chem. News. 78. 154. 1898.
- ” en ” Proc. R. S. 62. 226. 1898. }
- ” en ” Chem. News. 77. 1. 1898. }
- ” en ” Ztschr. f. phys. Chem. 25. 100. 1898. }
- ” en ” Proc. R. S. 64. 183. 1899. }
- ” en ” Chem. News. 79. 37 en 49. 1899. }
- ” en ” Ztschr. f. phys. Chem. 28. 241. 1899. }
- ” en ” Proc. R. S. 67. 329. 1901. }
- ” en ” Chem. News. 82. 257. 1900. }
- ” en ” Ztschr. f. phys. Chem. 38. 641. 1901. }
- ” en ” Nature. 63. 164. 1900. }
- ” en ” Rev. gén. d. sc. 11. 1259. 1900. }
- ” en S. Young. Phil. Trans. R. S. 186. 257. 1895.
- A. O. Rankine. Proc. R. S. 84. 181. 1910. }
- ” Nature 82. 508. 1910. }
- ” Chem. News. 101. 103. 1910. }
- ” Proc. R. S. 83. 516. 1910. }
- ” Proc. R. S. 9 Juni 1910. }
- ” Chem. News. 101. 295. 1910. }
- ” Nature. 83. 477. 1910. }
- ” Phys. Ztschr. 11. 745. 1910. }

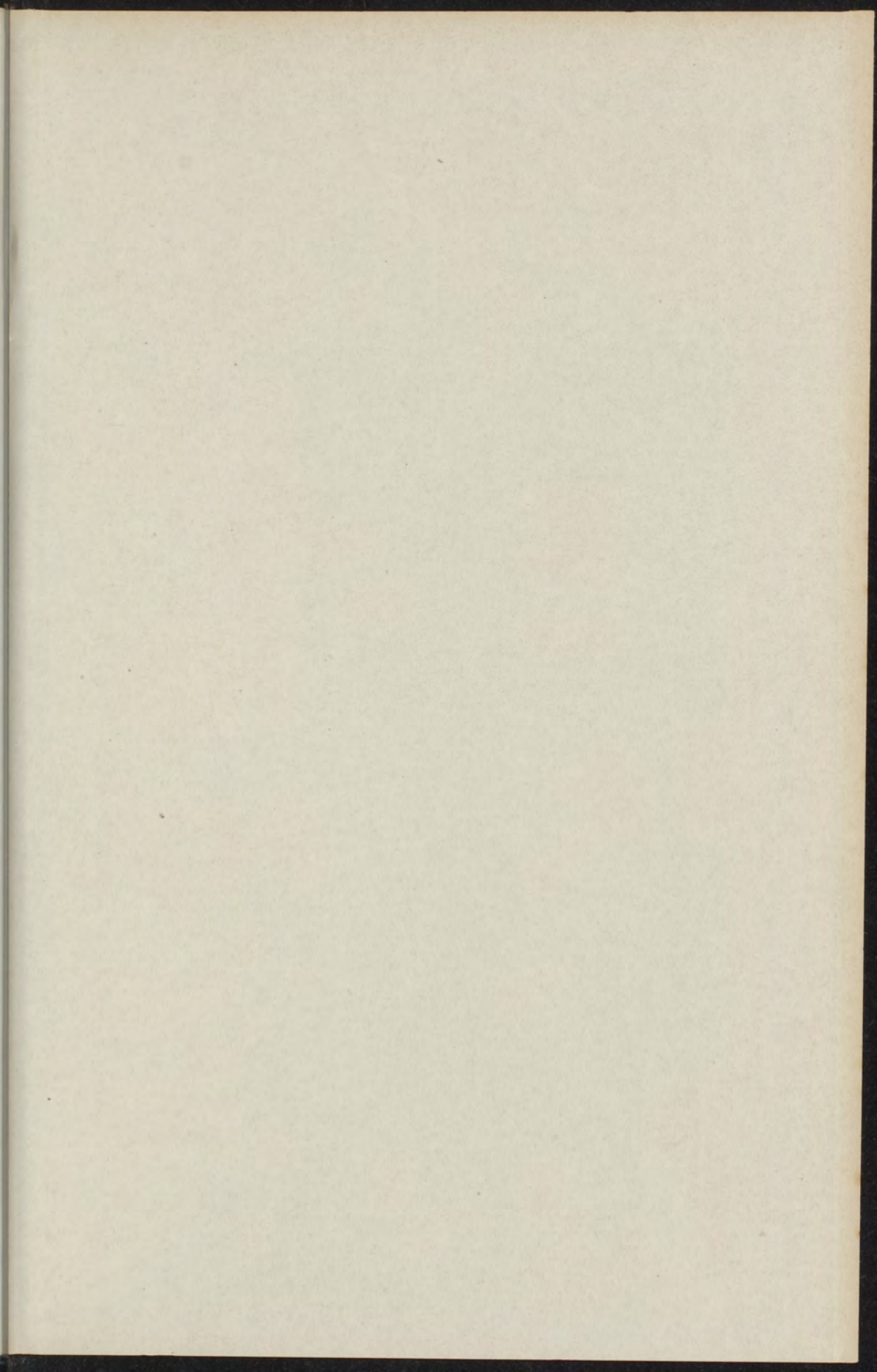
- A. O. Rankine. Phys. Ztschr. 11. 497. 1910.
- Lord Rayleigh. Nature. 46. 512. 1892.
- ” Nature. 52. 159. 1895.
- ” Chem. News. 71. 299 en 310. 1895. }
- ” Lect. R. I. 5 April 1895. }
- ” Chem. News. 72. 75. 1895. }
- ” Proc. R. S. 59. 206. 1896. }
- ” Chem. News. 72. 152. 1895. }
- ” Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Ipswich. }
- ” pg. 609. 1895. }
- ” Chem. News. 74. 260. 1896. }
- ” Proc. R. S. 59. 198. 1896. }
- ” Chem. News. 73. 75. 1896. }
- ” Ztschr. f. phys. Chem. 19. 364. 1896. }
- ” Proc. R. S. 60. 56. 1896. }
- ” Chem. News. 73. 247. 1896. }
- ” Lect. R. I. 17 Jan. 1896. }
- ” Journ. chem. Soc. (trans.) 71. 181. 1897. }
- ” Phil. Mag. (5). 49. 220. 1900. }
- ” Proc. R. S. 66. 68. 1900. }
- ” Chem. News. 81. 85. 1900. }
- ” Phil. Mag. (6). 1. 100. 1901. }
- ” Nat. wiss. Rundsch. 16. 203. 1901. }
- ” Phil. Mag. (6). 5. 677. 1903. }
- ” Lect. R. I. 20 Jan. 1905. }
- ” en W. Ramsay. Chem. News. 70. 87. 1894. }
- ” en ” Proc. R. S. 57. 265. 1895. }
- ” en ” Chem. News. 71. 51. 1895. }
- ” en ” Ztschr. f. phys. }
- Chem. 16. 344. 1895. }

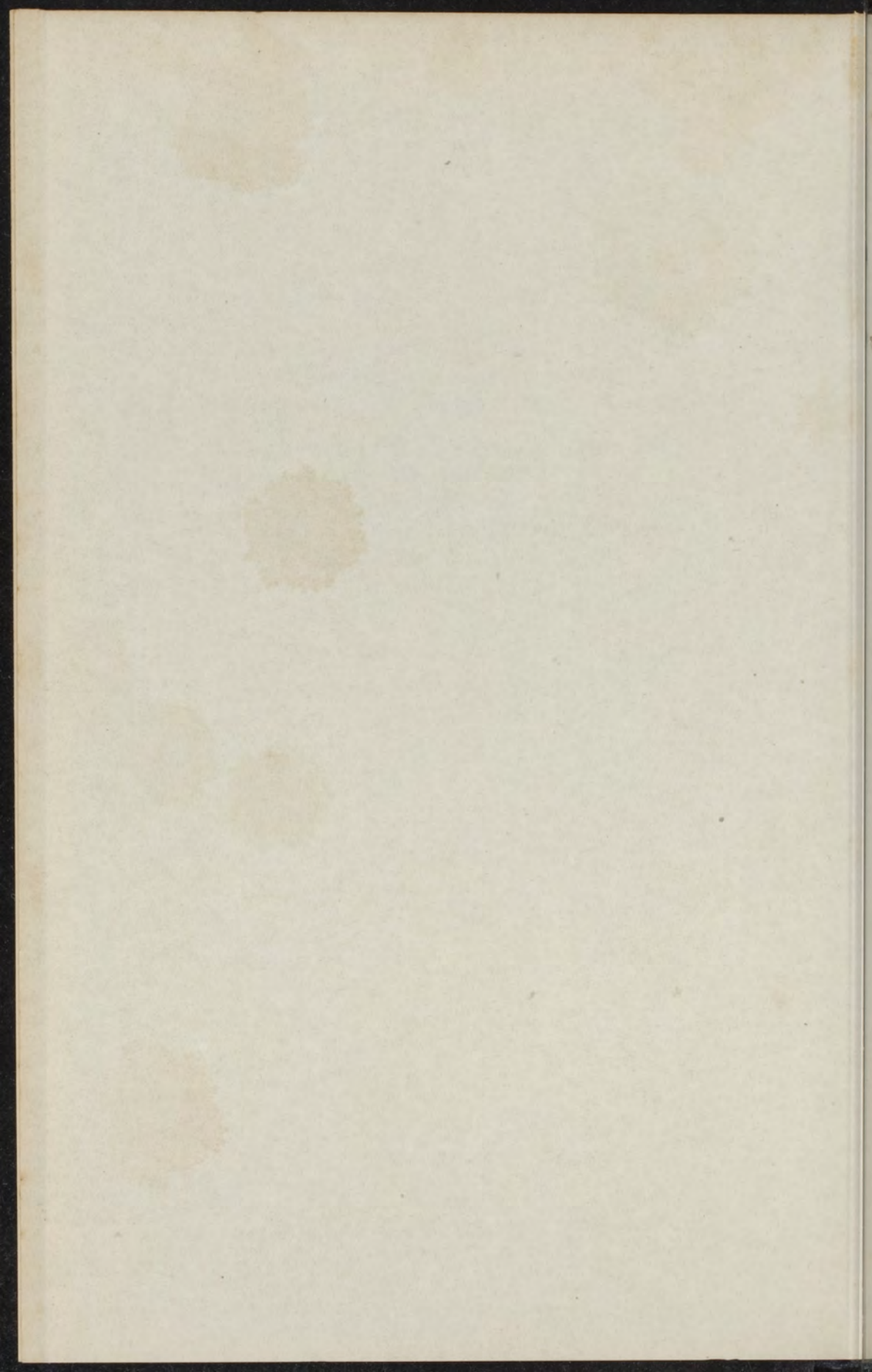
- Lord Rayleigh en W. Ramsay. Phil. Trans. }
 R. S. 186. 187. 1895. }
- Lord Rayleigh en W. Ramsay. Rep. Br. Ass. }
 Adv. Sc. Oxford 1894. }
- Lord Rayleigh en W. Ramsay. Smiths. Contr. t.
 knowledge 1896 N^o 1033.
- C. J. Reed. Chem. News. 71. 213. 1895.
- M. Reinganum. Phys. Ztschr. 11. 347. 1910.
- F. Richarz. Sitz.ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Nat.
 wiss. Marburg 1904. pg. 61.
- „ Sitz.ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Nat.
 wiss. Marburg 1905. pg. 93.
- G. van Rij. Diss. Amsterdam 1908.
- G. B. Rizzo. Atti R. Acc. d. Sc. Torino. 32. 830.
 1897.
- A. Rossel. C. R. 121. 941. 1895.
- G. Rudorf. Ann. d. Phys. (4). 29. 751. 1909.
 „ Phil. Mag. (6). 17. 795. 1909.
 „ Ztschr. f. Electrochem. 15. 746. 1909.
 „ Ztschr. f. Electrochem. 15. 748. 1909.
 „ Ann. d. Phys. (4). 31. 416. 1910.
- C. Runge. Astrophys. journ. 9. 281. 1899.
 „ en F. Paschen. Nature. 53. 245. 1896.
 „ „ „ Astrophys. journ. 8. 97.
 1898.
- J. R. Rydberg. Ann. d. Phys. (3). 58. 674. 1896.
 „ Astrophys. journ 6. 338. 1897.
- H. Schild. Chem. News. 71. 259. 1895. /
 „ Chem. Ztg. 19. 854. 1895. }
- Th. Schlösing fils. C. R. 121. 525. 1895. /
 „ Chem. News. 72. 211. 1895. /
 „ C. R. 121. 604. 1895. /
 „ Chem. News. 72. 247. 1895. /
 „ C. R. 123. 233. 1896. /
 „ Chem. News. 74. 100. 1896. }

- Th. Schlösing fils. C. R. 123. 302. 1896. }
 " Chem. News. 74. 87. 1896. }
 " C. R. 123. 696. 1896.
 " Ztschr. Glasinstr. Ind. 6. 55. 1896.
 " en P. Reynard. C. R. 124. 302. 1897.
 " en J. Richard. C. R. 122. 615. 1896.
- R. Schmidt. In. diss. Halle. 1904. }
 " Ann. d. Phys. (4). 14. 801. 1904. }
- H. Schultze. In. diss. Halle. 1901. }
 " Ann. d. Phys. (4). 5. 140. 1901. }
 " Ann. d. Phys. (4). 6. 302. 1901.
- A. Schuster en Lord Rayleigh. Rep. Br. Ass. Adv. Sc. Ipswich 1895.
- W. Schwarze. In. diss. Halle. 1902. }
 " Phys. Ztschr. 3. 264. 1902. }
 " Ann. d. Phys. (4). 11. 303. 1903.
 " Phys. Ztschr. 4. 229. 1903.
- W. Sedgwick. Chem. News. 71. 139. 1895.
 " Argon and Newton, a realisation. (Londen, Whittingham 1896.)
- Ch. Sheard. Phys. rev. 27. 258. 1908.
- H. Sirk. Ann. d. Phys. (4). 25. 894. 1908.
- C. A. Skinner. Phil. Mag. (6). 12. 481. 1906. }
 " Phys. rev. 23. 188. 1906. }
 " Ithaca-meeting phys. soc. 29 Juni 1906. }
- M. Smulochowski de Smolan. Nature. 59. 223. 1898.
- F. Soddy. Proc. R. S. 78. 429. 1907. }
 " Nature. 75. 304. 1907. }
 " Chem. News. 94. 305. 1906. }
 " Chem. News. 95. pg. 13. 25. 42 en 51. 1907. }

- F. Soddy en T. D. Mackenzie. Proc. R. S. 80. }
 92. 1907. }
- " en " Nature 77. 310. }
 1908. }
- J. Stoney. Chem. News. 71. 67. 1895.
- R. J. Strutt. Phil. Mag. (5). 49. 293. 1900.
- " Nature. 75. 271. 1907.
- P. Tänzler. In. diss. Halle 1906. }
- " Verh. d. phys. Ges. 8. 222. 1906. }
- " Ann. d. Phys. (4). 24. 931. 1907.
- R. Thomas. In. diss. Marburg 1905.
- J. Thomsen. Ztschr. f. anorg. Chem. 9. 283. 1895.
- " Chem. News. 77. 120. 1898.
- J. J. Thomson. Phil. Mag. (6). 13. 561 1907.
- M. W. Travers. Proc. R. S. 64. 130. 1898. }
- " Chem. News. 78. 306 en 317. 1898. }
- " Experimental studies in gases. Lon-
 don. Macmillan. (Deutsch von T. Estreicher, Braun-
 schweig, Vieweg, 1905).
- L. Troost en Ch. Bouchard. C. R. 121. 392. 1895.
- " en L. Ouvrard. C. R. 121. 394. 1895 }
 " en " Chem. News. 72. 153. }
 1895. }
- " en " C. R. 121. 798. 1895 }
 " en " Chem. News. 72. 309. }
 1895. }
- J. Trowbridge en Th. W. Richards. Phil.
 Mag. 43. 77. 1897. }
- J. Trowbridge en Th. W. Richards. Sill.
 journ. (4). 3. 15. 1897. }
- J. Trowbridge en Th. W. Richards. Phil.
 Mag. (5). 43. 135. 1897. }
- J. Trowbridge en Th. W. Richards. Sill.
 journ. (4). 3. 117. 1897. }

- P. Villard. C. R. 123. 377. 1896.
J. Wachsmuth. Phys. Ztschr. 9. 235. 1908.
P. Walden. Ztschr. f. phys. Chem. 65. 129 en 257.
1909
E. Warburg Sitzber. Ac. Berlin. 1904, pg. 1196
H. N. Warren. Chem News. 74. 6. 1896.
V. Wartenberg. Ztschr. f. anorg. Chem 56. 334.
1908
E. W. Wetherell. Chem. News. 90. 260. 1904
H. Wilde. C. R. 125 649. 1897.
" C. R. 134. 770. 1902.
Cl. Winkler. Ber. d. d. chem. Ges. 30 6. 1897.
L. W. Winkler. Ztschr. f. phys. Chem. 55. 344 1906.
J. Zaleski. Ber. d. d. chem. Ges. 30. 965. 1897.
-





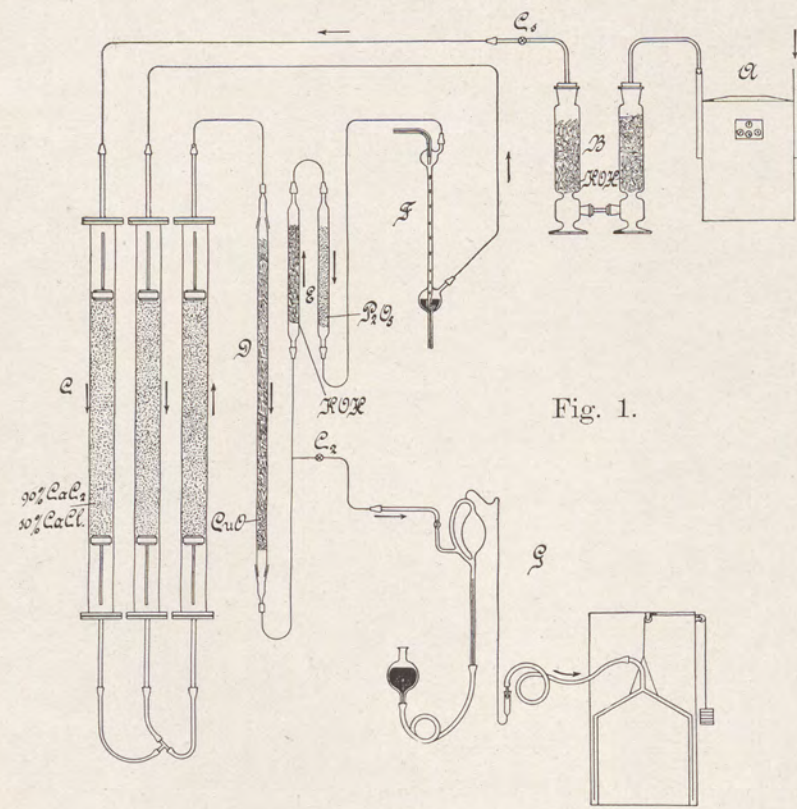


Fig. 1.

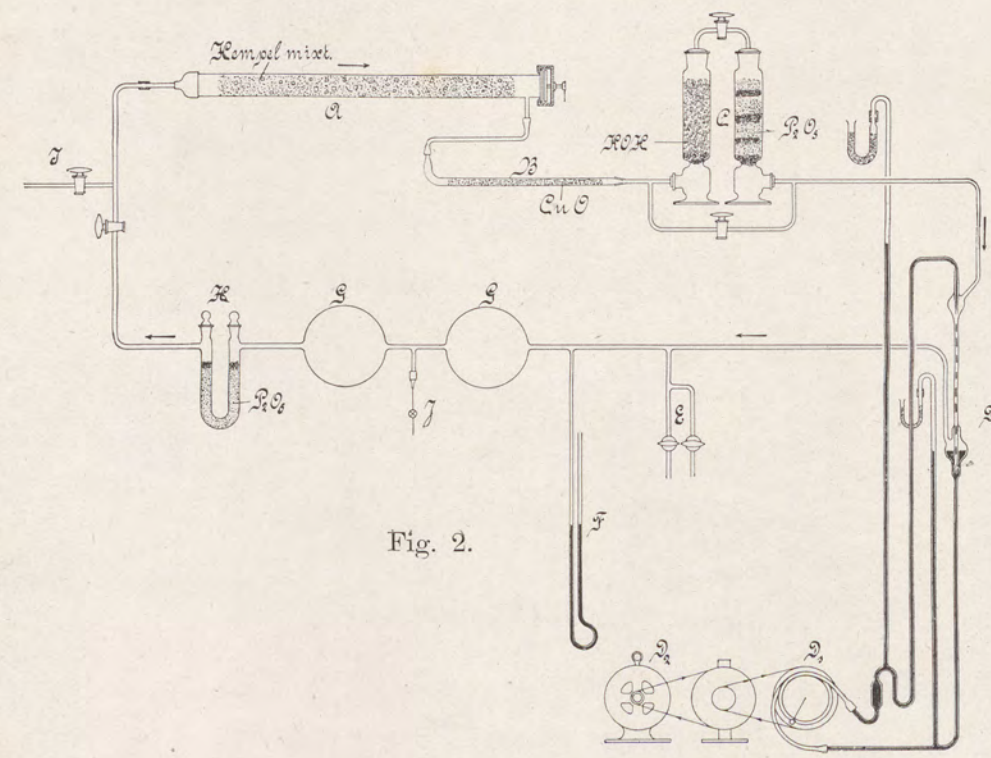


Fig. 2.

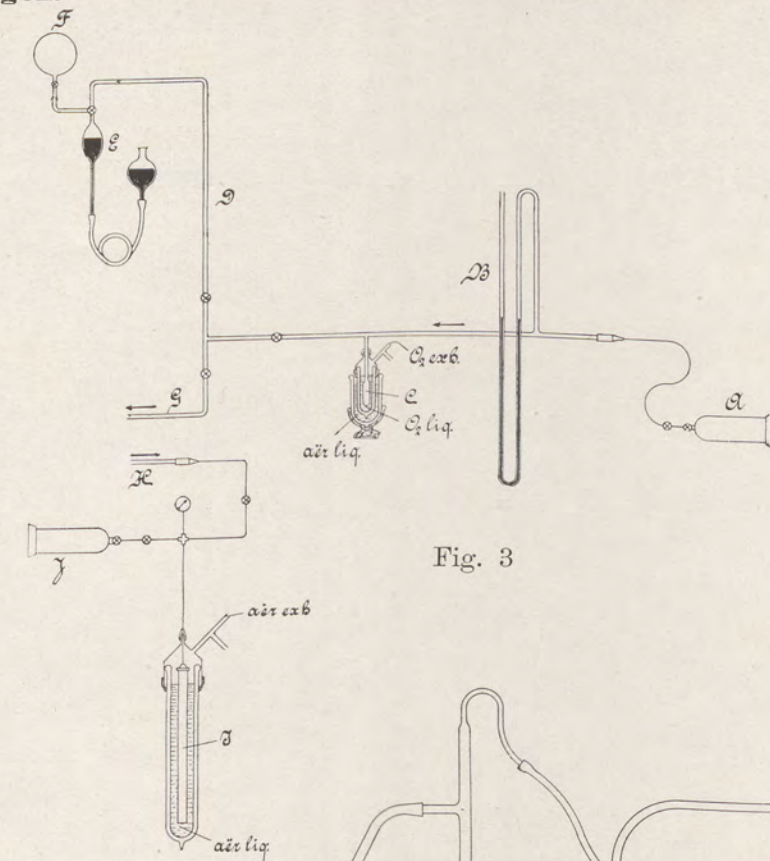


Fig. 3.

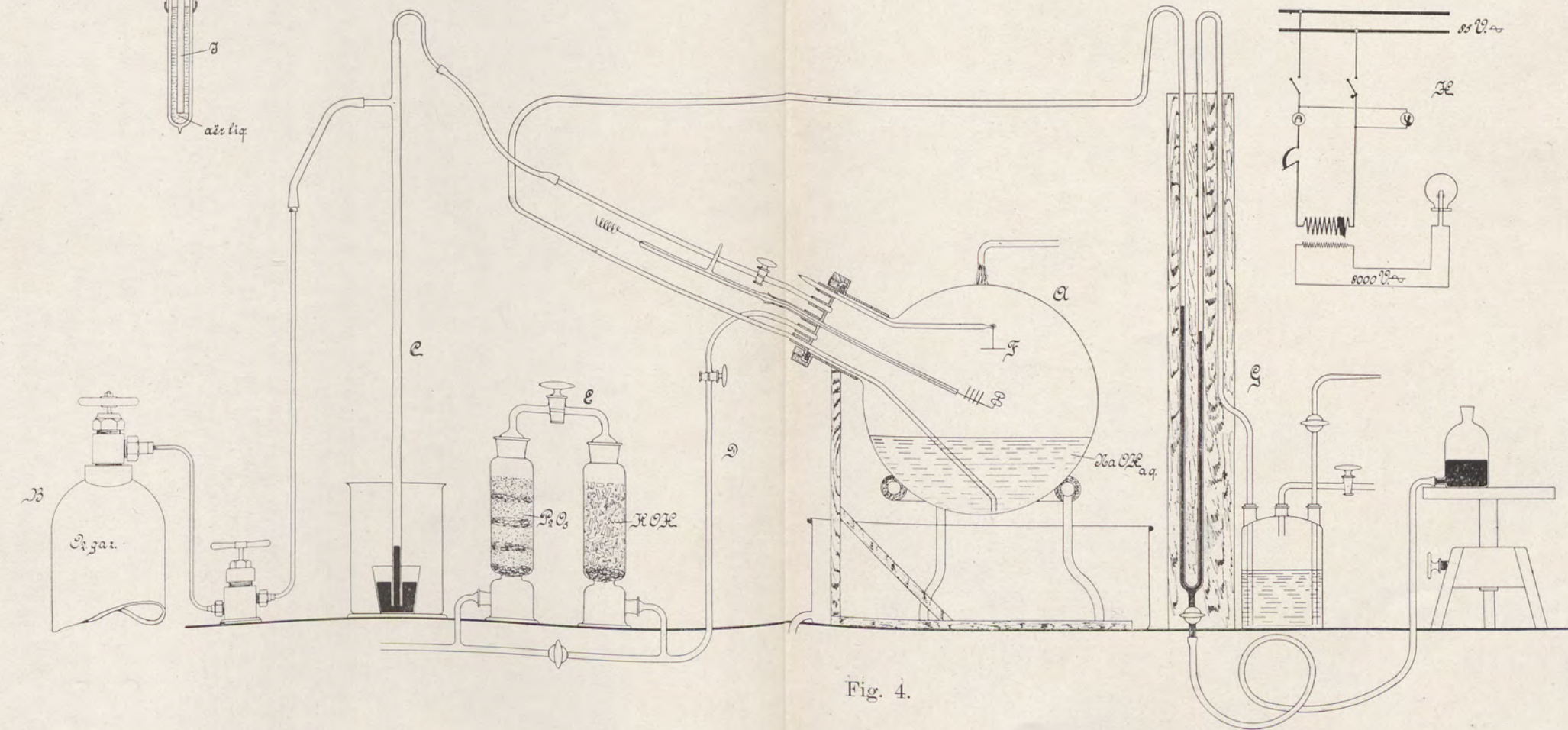
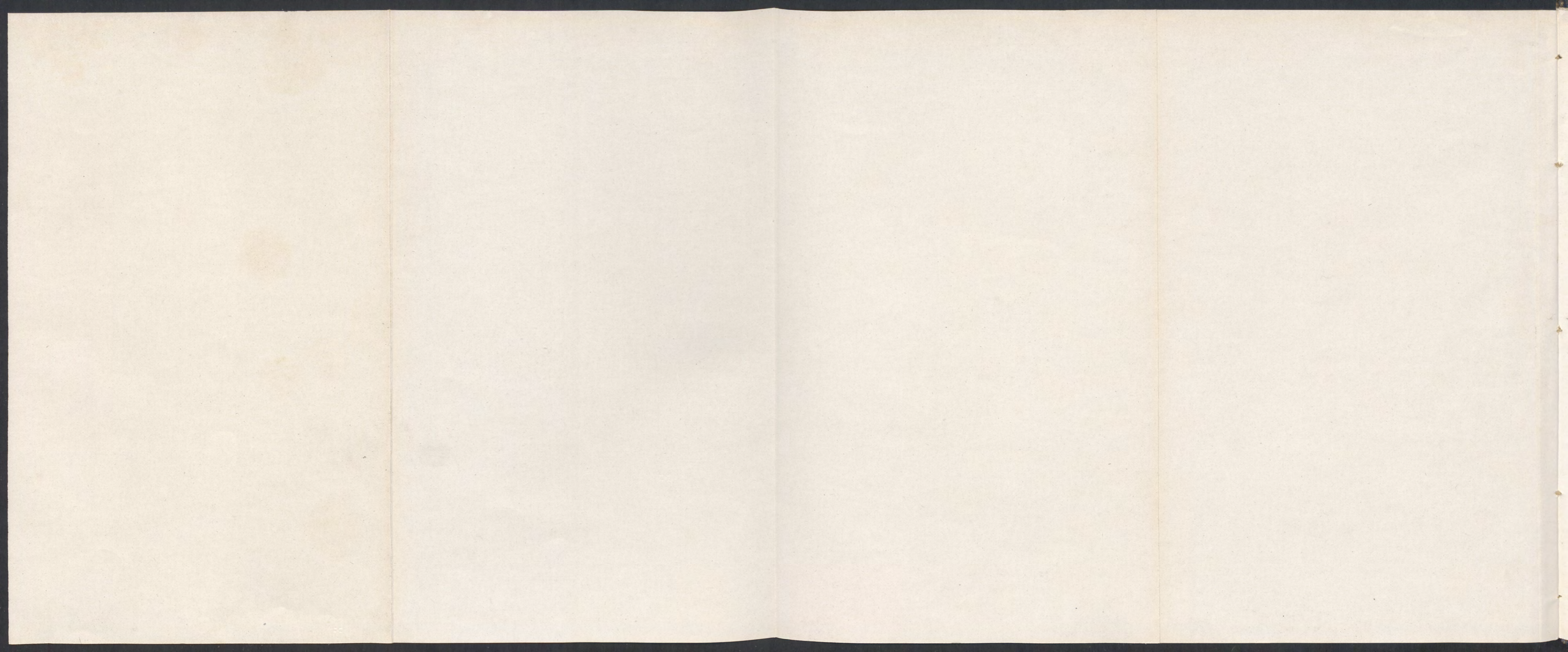


Fig. 4.



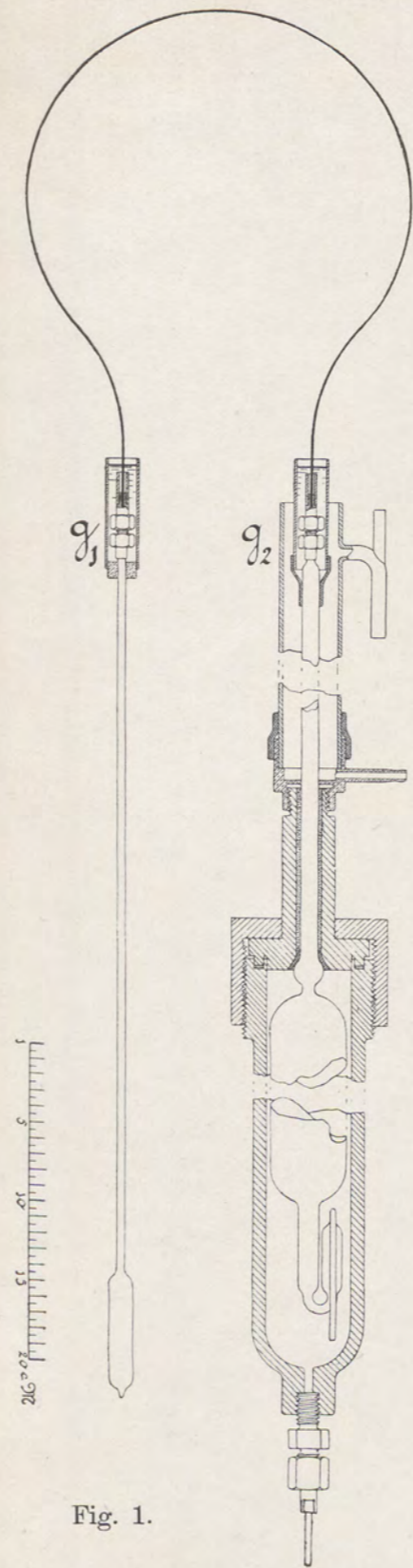


Fig. 1.

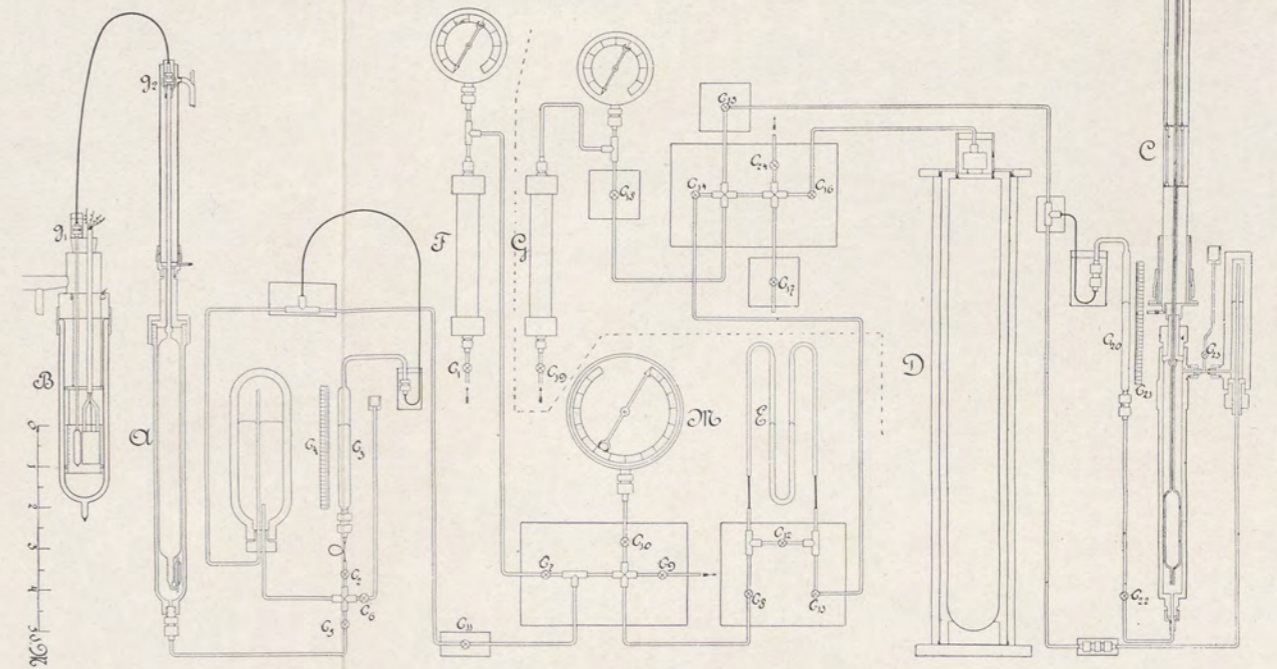


Fig. 2.

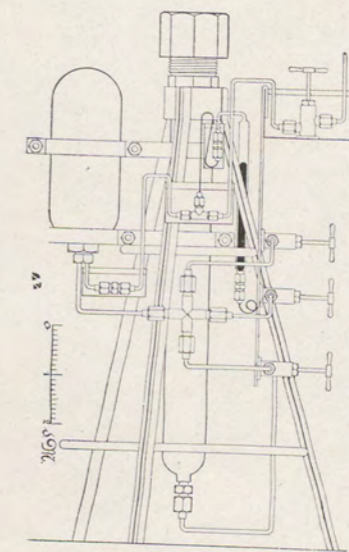
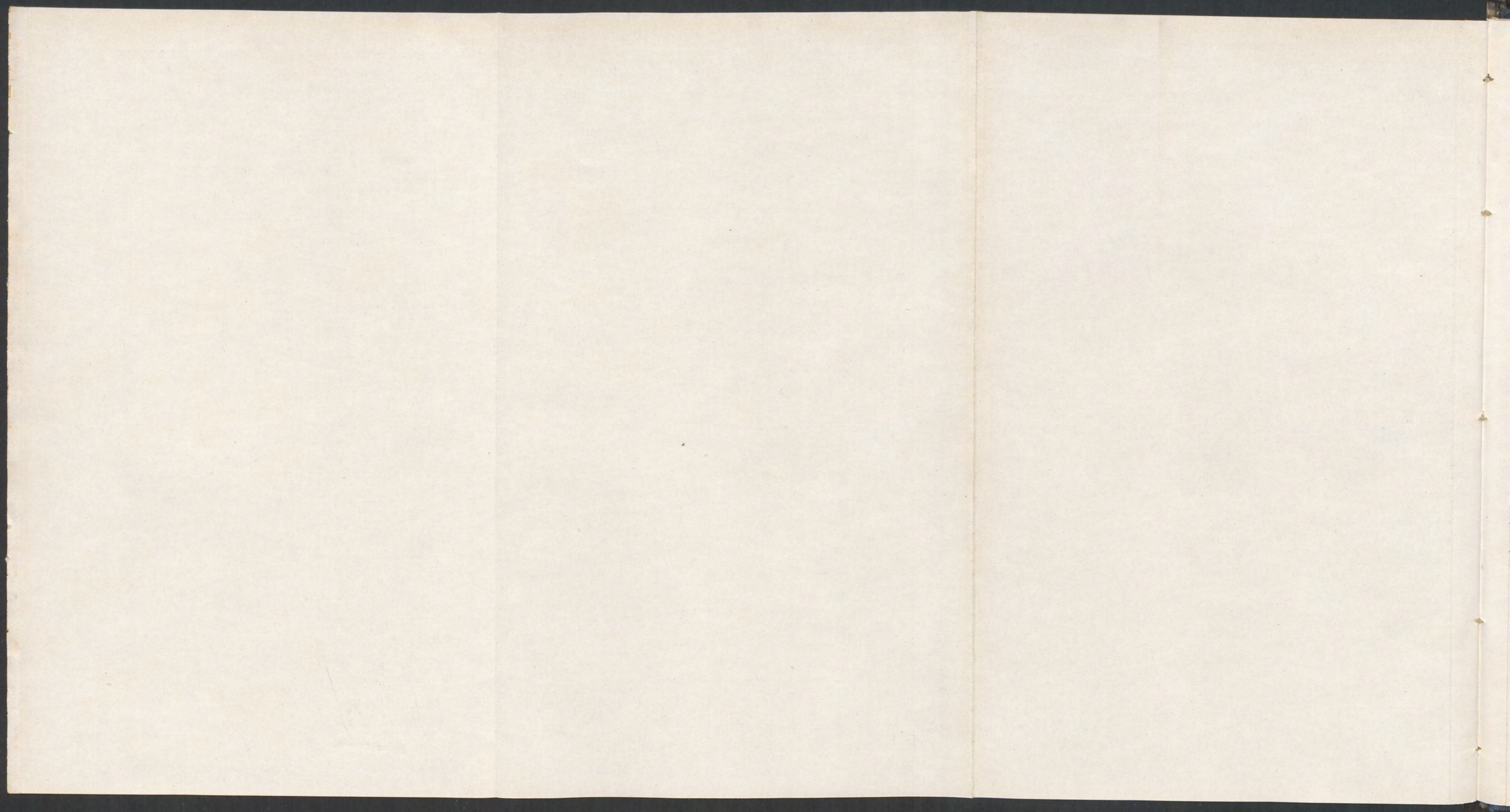
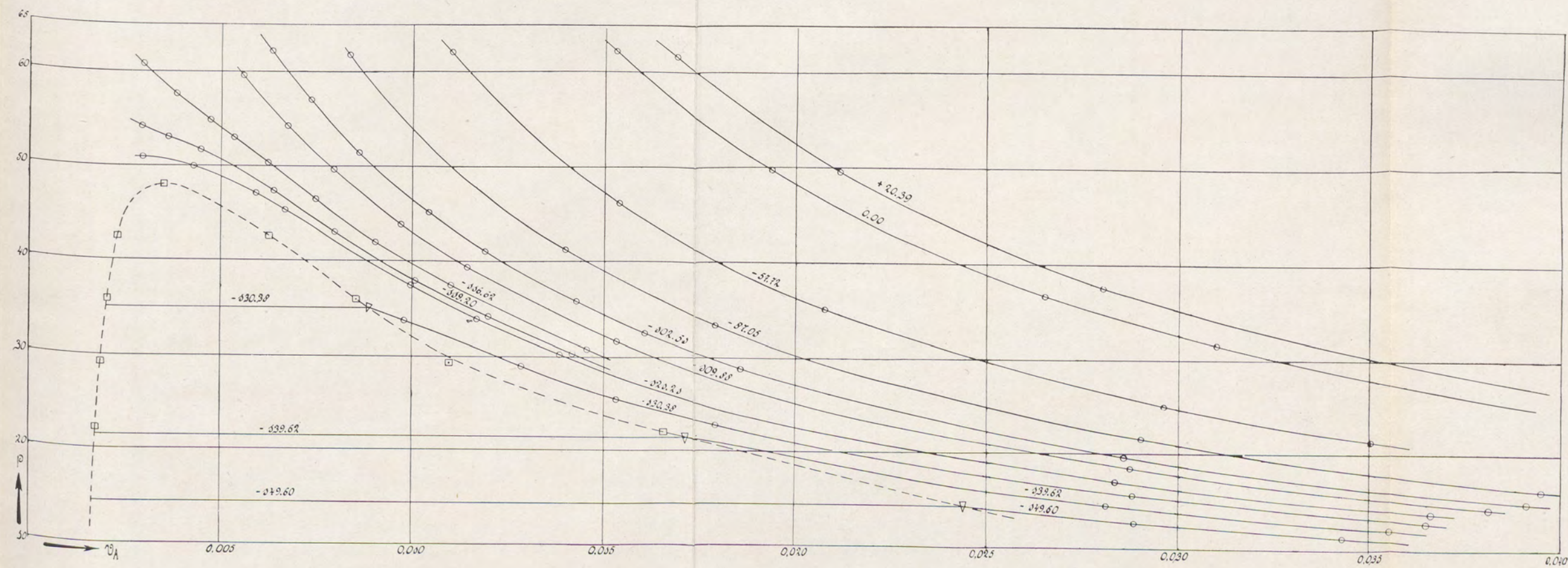
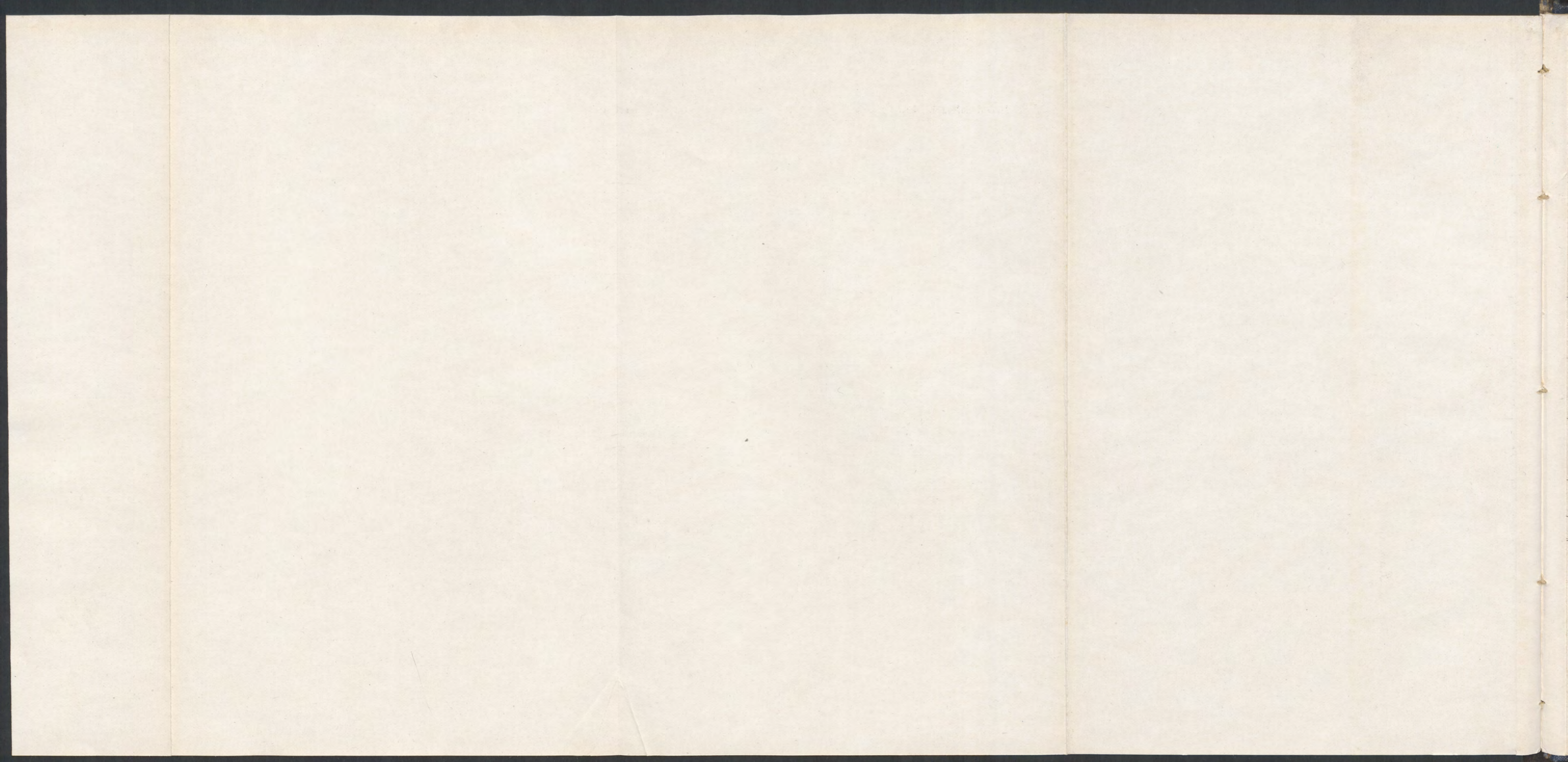


Fig. 3.







C. A. CROMMELIN. Metingen betreffende de toestandsvergelijking van argon.

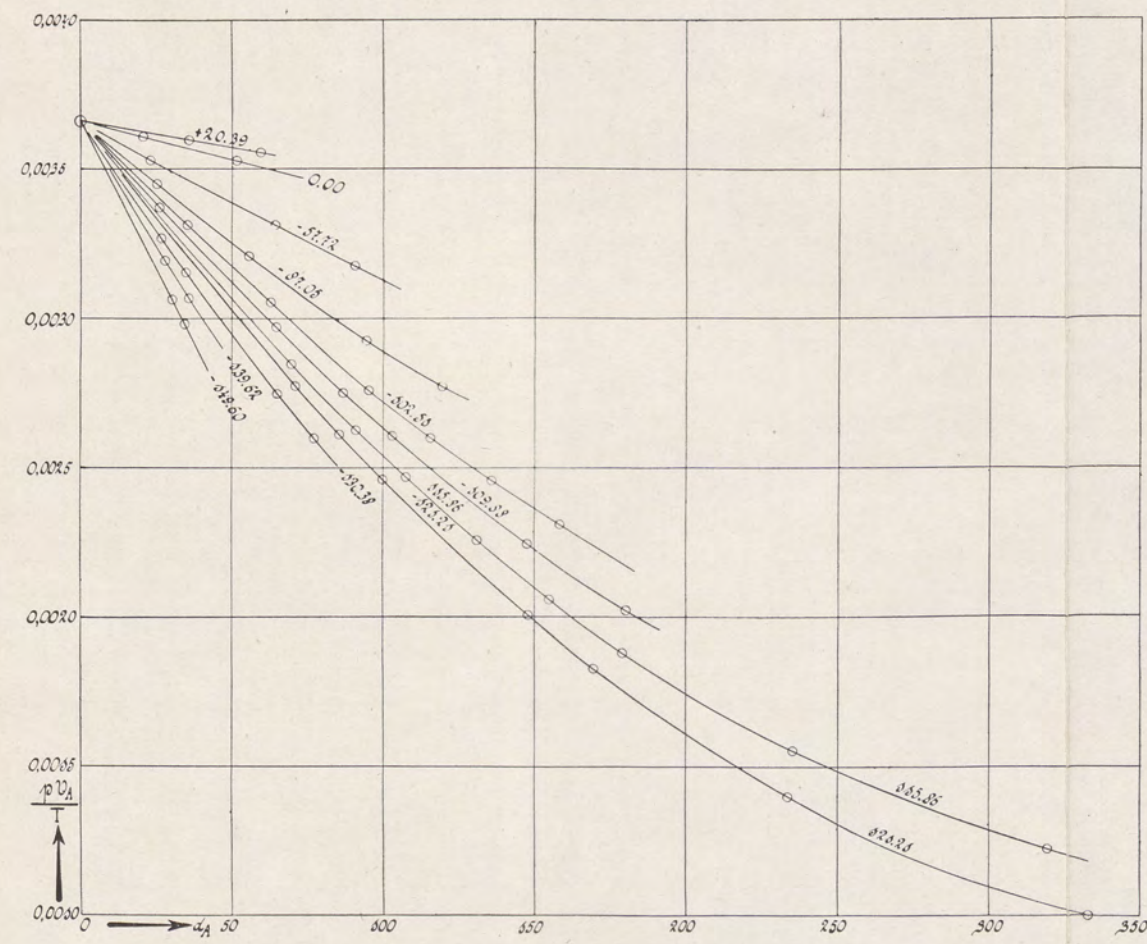


Fig. 1.

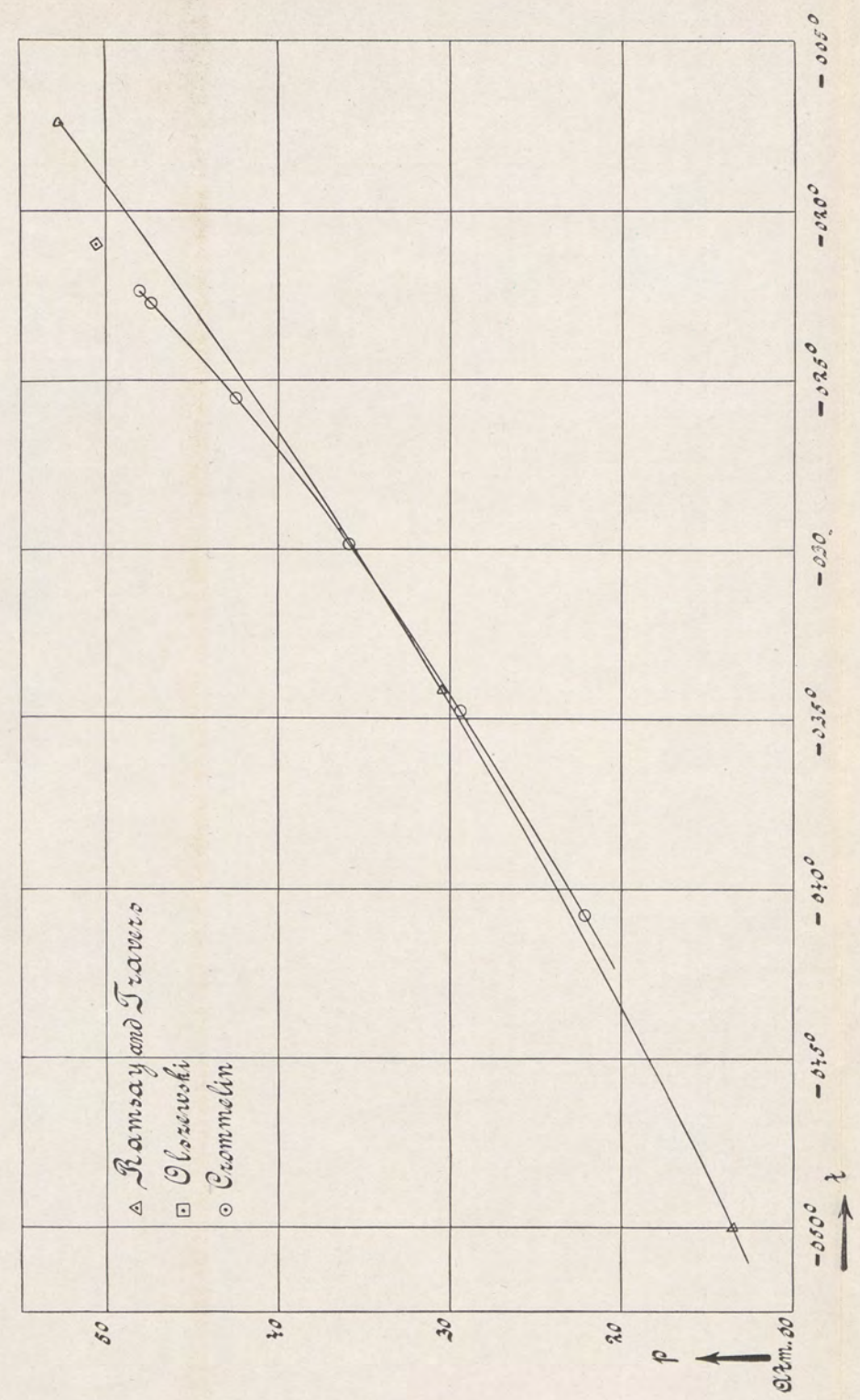


Fig. 2.

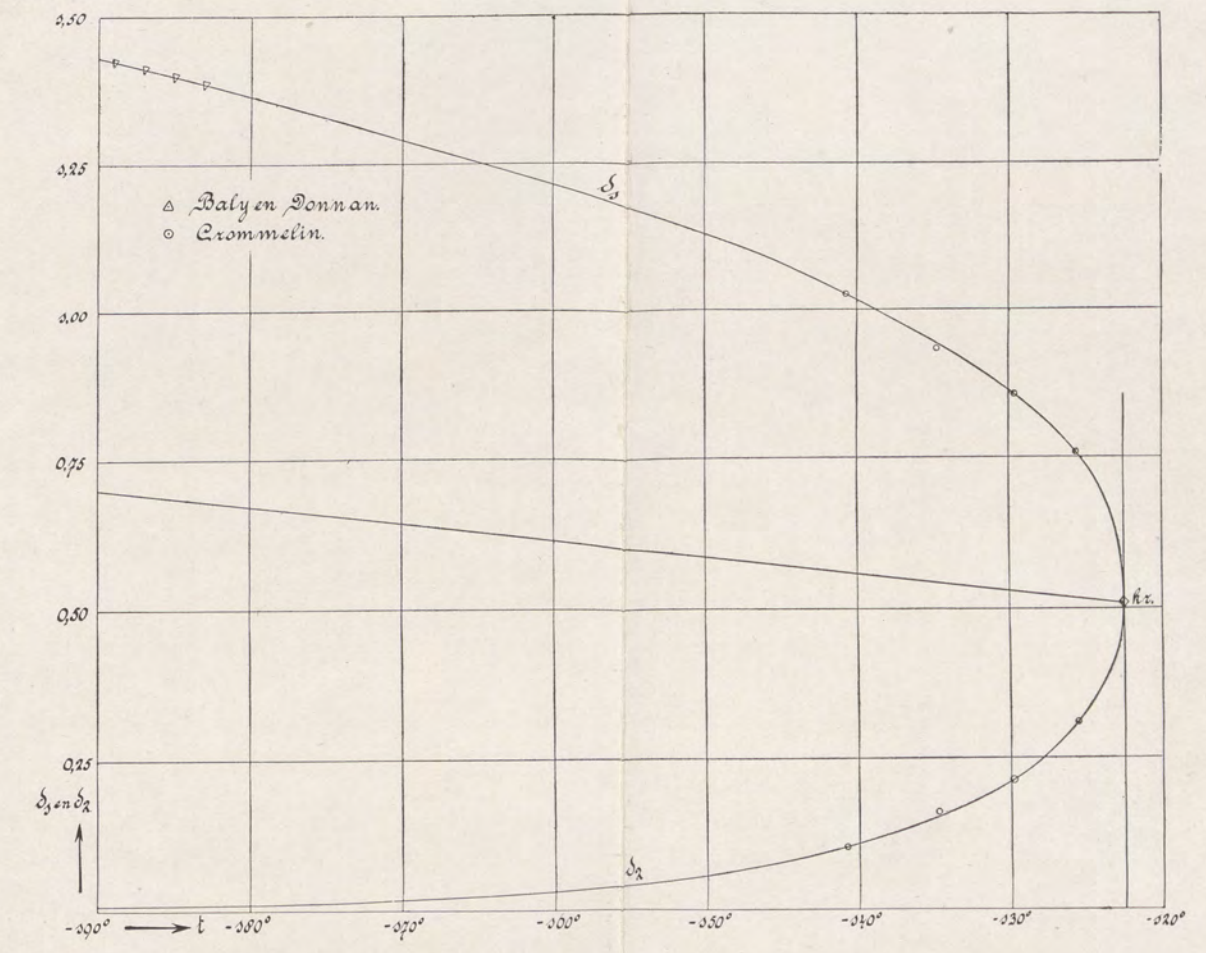
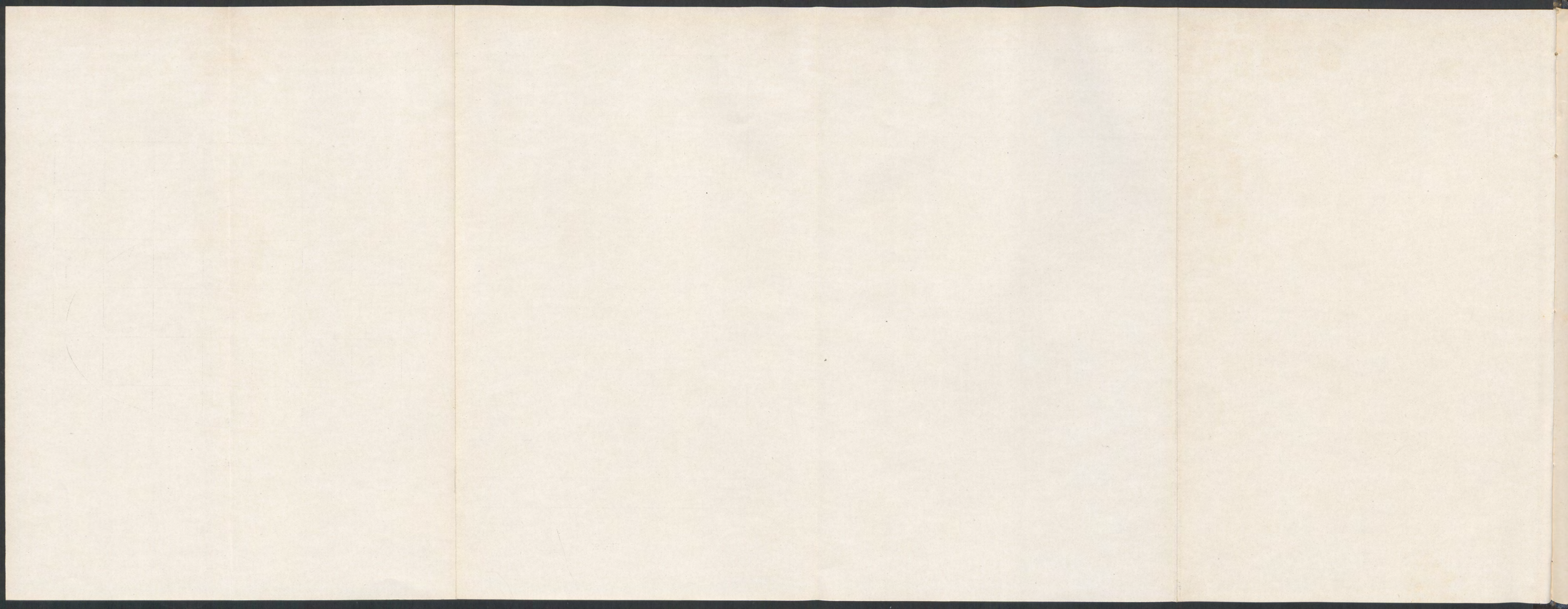
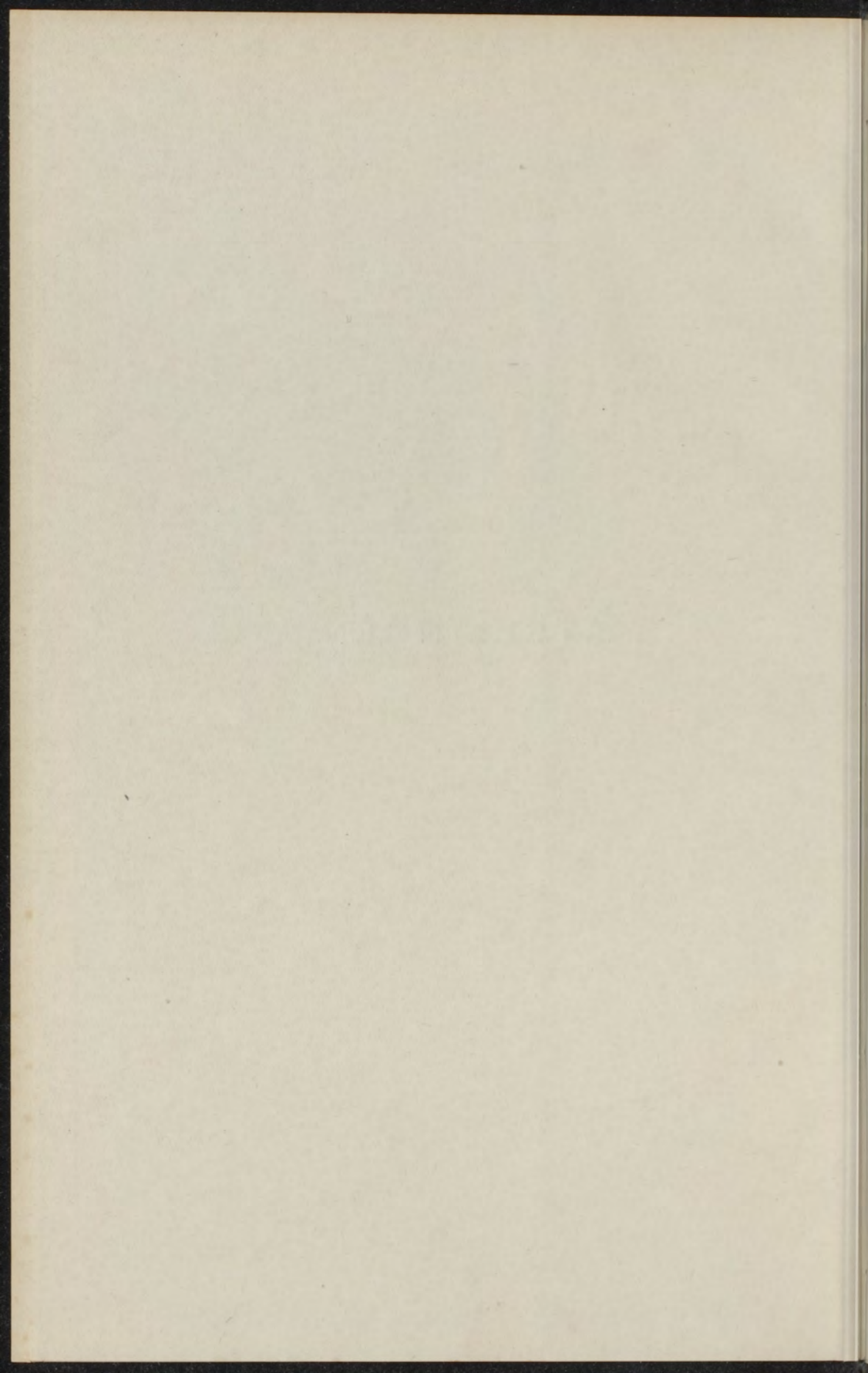


Fig. 3.



STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

Het is waarschijnlijk, dat argon geene groote afwijkingen zal vertoonen van de wet van den rechtlijnigen diameter van CAILLETET en MATHIAS.

II.

De waarden van de kritische dichtheid van argon, afgeleid met behulp van den rechtlijnigen diameter van CAILLETET en MATHIAS en die afgeleid door middel van de vergelijking

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,k} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coëx. } k.}$$

zullen vermoedelijk minder uiteenloopen, dan dit bij sommige andere stoffen het geval is.

III.

De experimenteele methode, waarop RAMSAY en TRAVERS ¹⁾ de kritische grootheden van argon bepaald hebben, is aan ernstige bedenkingen onderhevig.

IV.

De verbetering in de vonkmethode van RAYLEIGH ²⁾, door BECKER ³⁾ aanbevolen, is practisch van weinig waarde.

V.

De dissociatie-spanningen van magnesium- en calcium-nitruur liggen beneden $\frac{1}{10}$ m.m. Het zal dus mogelijk zijn met het mengsel van HEMPEL, of een dergelijk absorptie-middel, argon minstens tot op 0.01 % van stikstof te zuiveren.

VI.

De bewering van MOISSAN en RIGAUT ⁴⁾, dat calcium zich bij donkere roodgloei-hitte gretig met stikstof verbindt, wordt niet voldoende door hen gerechtvaardigd.

¹⁾ W. RAMSAY en M. W. TRAVERS Phil. Trans. 197, 147, 1901.

²⁾ LORD RAYLEIGH, Journ. chem. Soc. (Trans) 71, 181, 1897.

³⁾ A. BECKER, Ztschr. f. Electrochem. 9, 600, 1903.

⁴⁾ H. MOISSAN en A. RIGAUT. Ann. d. chim. e. d. phys. (8), 2, 433, 1904.

VII.

Wil men de electromotorische kracht van een thermoelement constantaan-staal tusschen 0° en -217° met eene nauwkeurigheid van ongeveer 2 microvolts voorstellen door een formule van den vorm $e = at + bt^2 + ct^3 + \dots$, dan moet die formule minstens 4 constanten bevatten ¹⁾. De temperatuurbepalingen van HUNTER ²⁾ hebben dus niet de waarde, die hij meent daaraan te mogen toeschrijven.

VIII.

Het meest nauwkeurige en gemakkelijkst te behandelen instrument voor de indirecte meting van lage temperaturen is de weerstandsthermometer. Niettemin zal in bijzondere gevallen het thermoelement onontbeerlijk zijn.

IX.

Terecht bestrijdt NERNST ³⁾ de uitspraak van BAKHUIS ROOZEBOOM, als zoude een beter gezichtspunt dan de phasenregel van GIBBS voor de evenwichten in heterogene systemen niet te vinden zijn.

¹⁾ Zitt. versl. Juni en Nov. 1906, Comm. N^o. 95, a en f.

²⁾ M. A. HUNTER, Journ. of phys. chem. 10, 319, 1906.

³⁾ W. NERNST, Theoretische Chemie, 5^{de} druk, pg. 628.

X.

De corpusculaire theorie van BRAGG ¹⁾ aangaande de Röntgen- en γ -stralen geeft een ongedwongener verklaring van vele experimenteel vastgestelde feiten, dan de theorie der etherimpulsen dit vermag te doen.

XI.

De door COTTON en MOUTON ²⁾ voorgestelde en door LANGEVIN ³⁾ uitgewerkte theorie van de door beide eerstgenoemde onderzoekers ontdekte transversale magnetische dubbele breking van zuivere vloeistoffen verdient de voorkeur boven de theorie van VOIGT ⁴⁾.

XII.

JEAN BECQUEREL ⁵⁾ besluit naar aanleiding van zijne proeven over het longitudinale Zeeman-verschijnsel bij de absorptiebanden van kristallen tot het bestaan van vrij-trillende positieve electronen in die kristallen. Deze proeven kunnen echter ook op andere wijze verklaard worden.

¹⁾ W. H. BRAGG, *Phil. Mag.* Sept. 1910.

²⁾ A. COTTON en H. MOUTON, *Ann. d. chim. e. d. phys.* 19, 153, 1910 en 20, 194, 1910.

³⁾ P. LANGEVIN, *Le Radium*, 7, 233 en 249, 1910.

⁴⁾ W. VOIGT, *Magneto- und Elektrooptik*, §§ 26, 27, 95, 96, 102, 118.

⁵⁾ J. BECQUEREL, *Le Radium*, Febr. 1907.

XIII.

De illustratie van het diamagnetisme met behulp van den magneto-kinetischen tol van Du Bois is minder bevredigend dan die van het paramagnetisme ¹⁾.

XIV.

De moeite, besteed aan het zoeken naar gesloten uitdrukkingen als oplossingen van differentiaal-vergelijkingen is niet evenredig aan het practische nut ervan.

XV.

Het analytische bewijs van CAUCHY van de stelling van D' ALEMBERT is te verkiezen boven het meetkundige bewijs, dat voorkomt in LOBATTO's „Lessen over de hoogere Algebra” ²⁾.

XVI.

De beoefening van iedere wetenschap behoort gepaard te gaan met de studie der wijsbegeerte.

¹⁾ H. Du Bois, Arch. néerl. LORENTZ-bundel. (2), 5, 242, 1900.

²⁾ 4de druk, pg 444 en 445.

