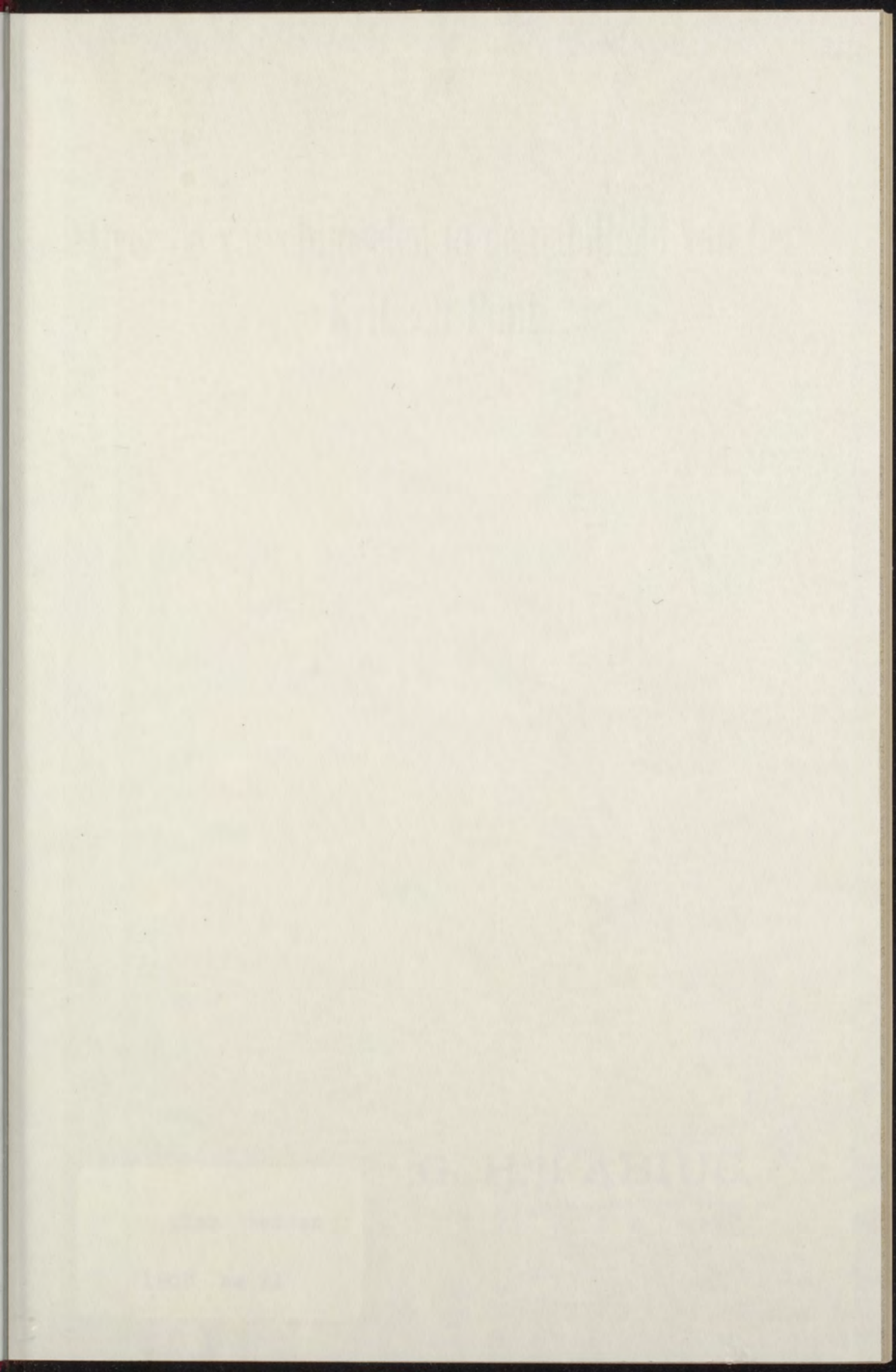


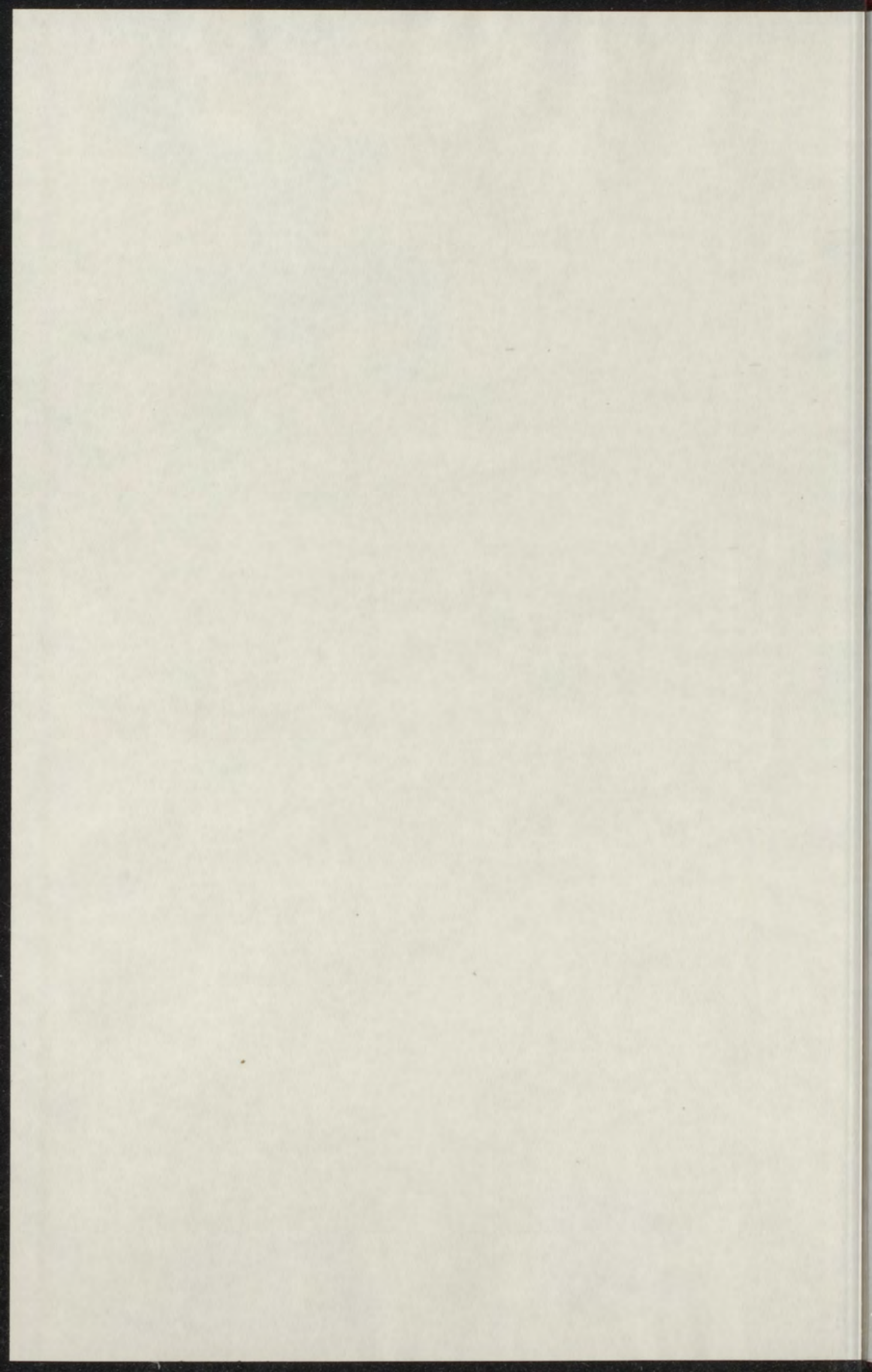
DISL
1908-21

Universiteit Leiden



1 633 748 2





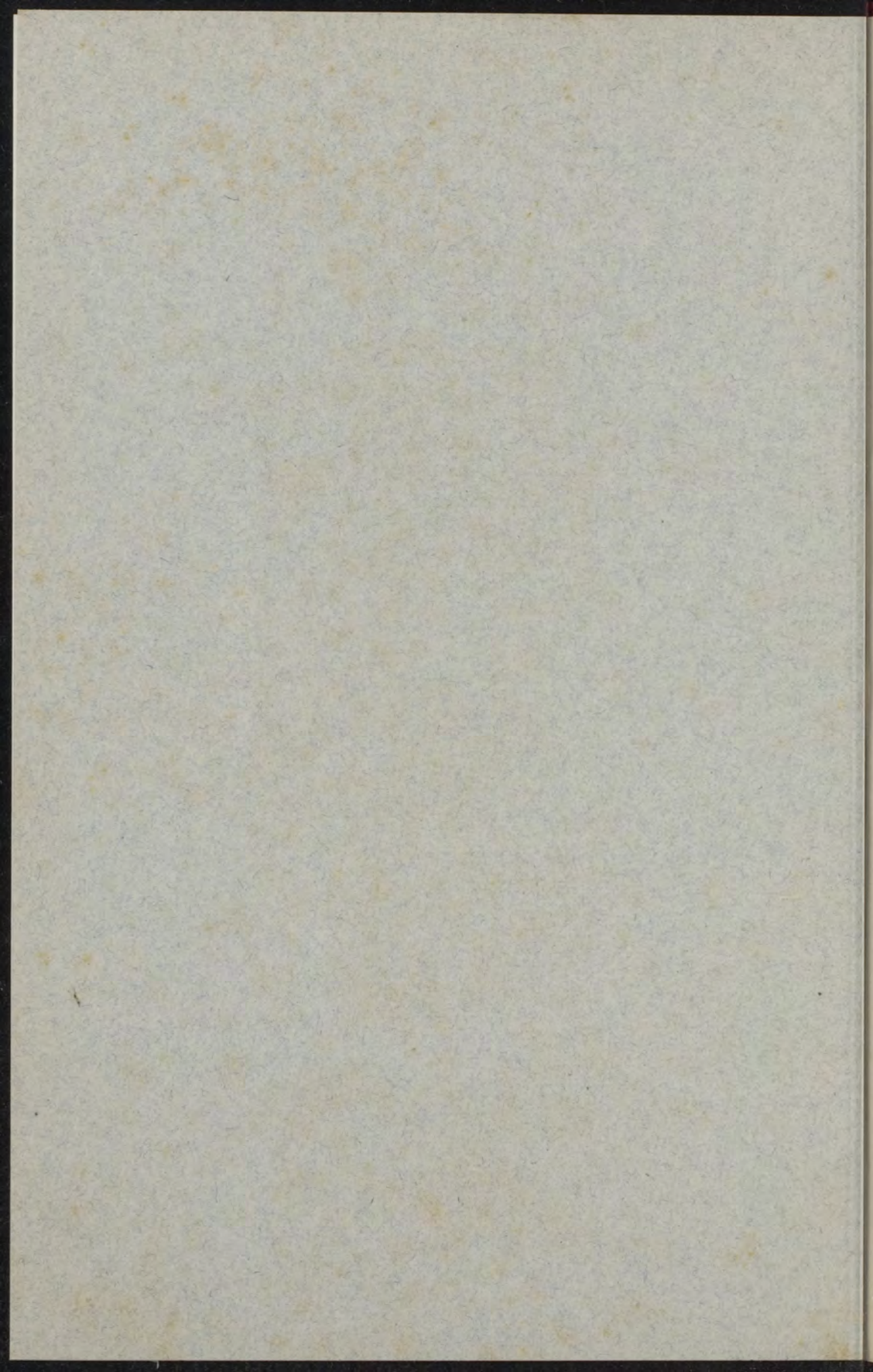
Over de verschijnselen in de nabijheid van het
Kritisch Punt.

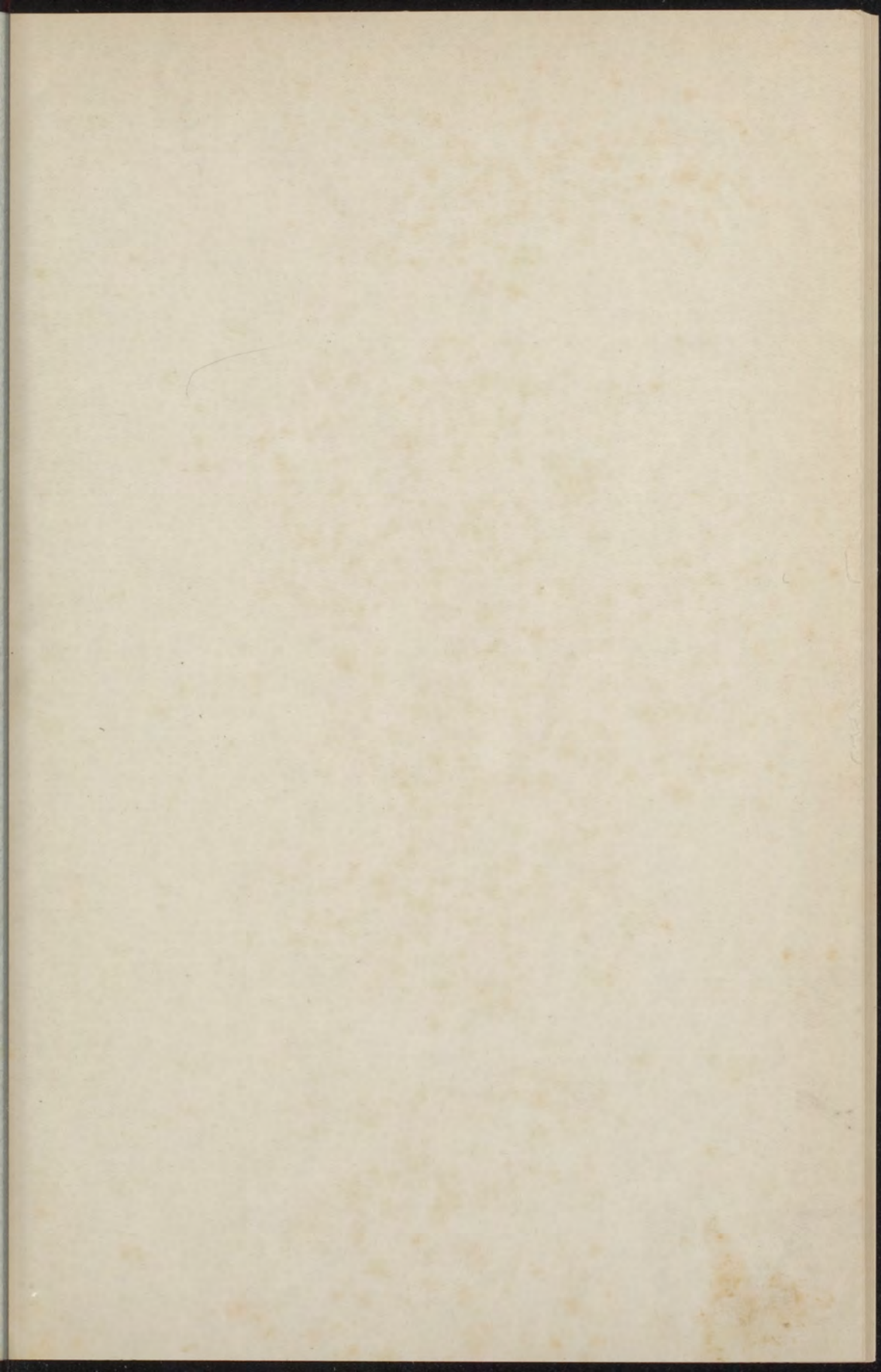
14-21

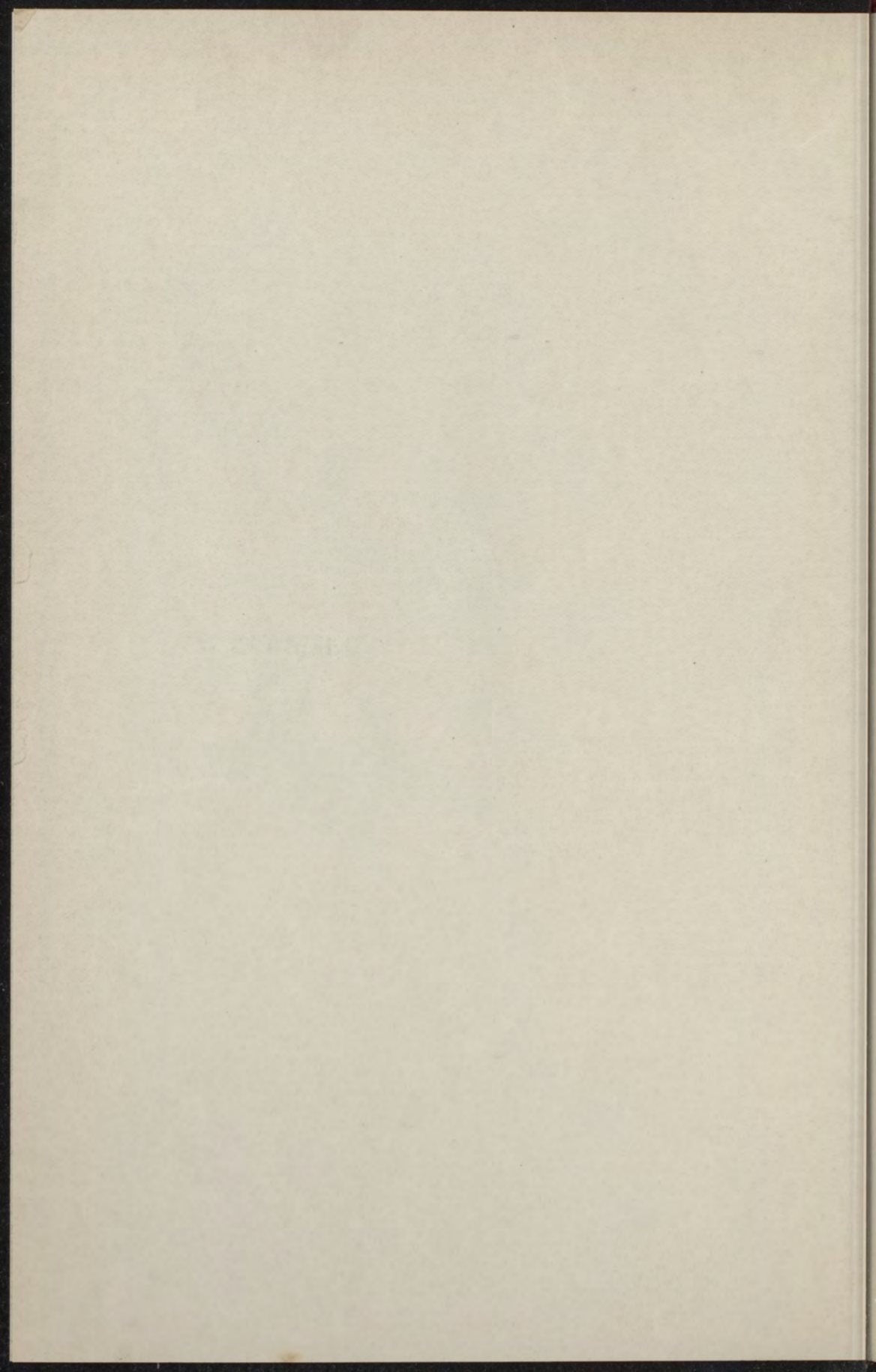
G. H. FABIUS.

Diss Leiden

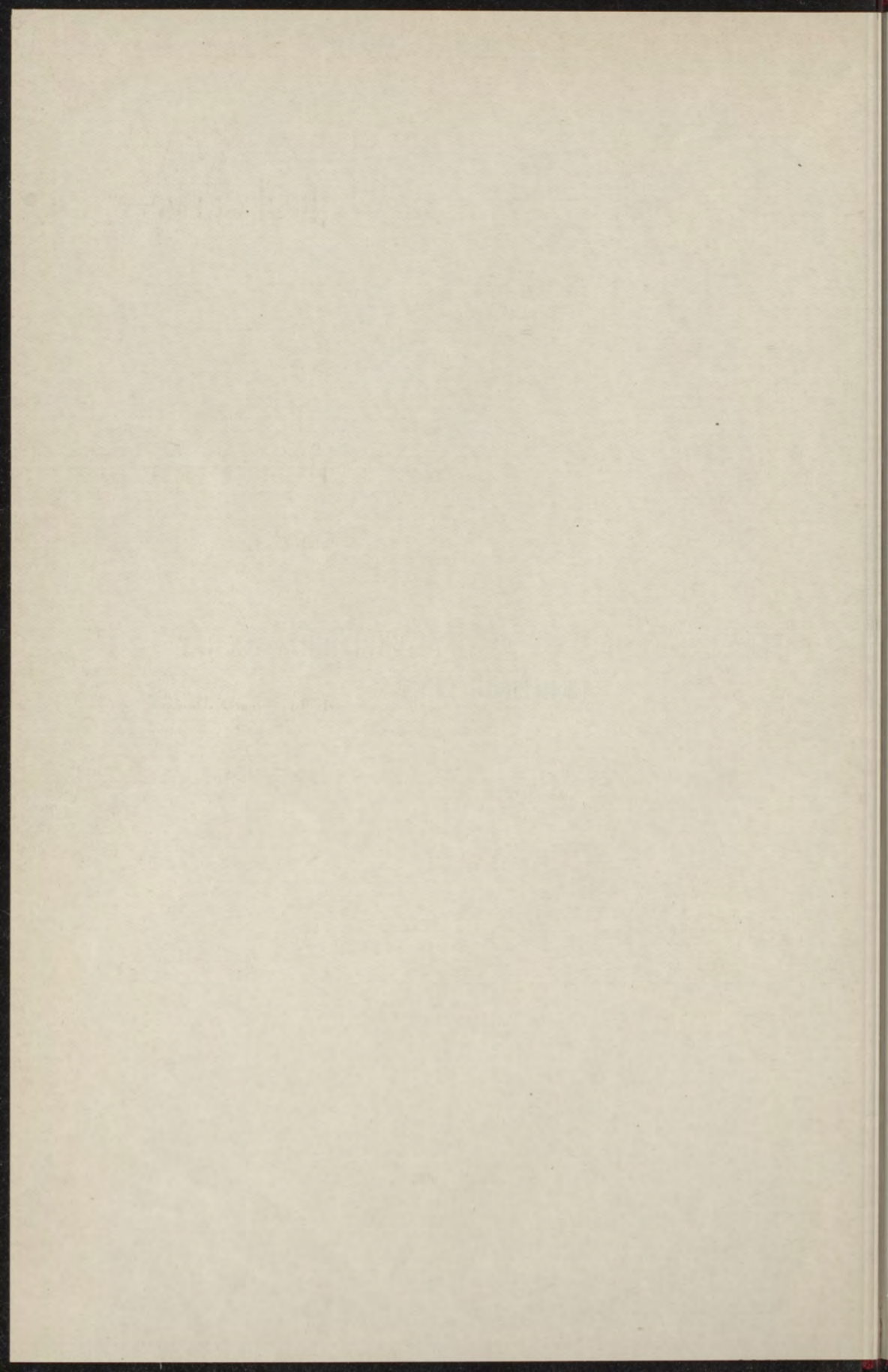
1908 nr 21







OVER DE VERSCHIJNSELEN IN DE NABIJHEID VAN HET
KRITISCH PUNT.



299/2

Over de verschijnselen in de nabijheid van het Kritisch Punt.

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. J. J. HARTMAN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

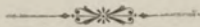
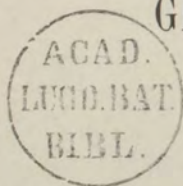
OP

Vrijdag 19 Juni 1908, des namiddags ten 4 ure,

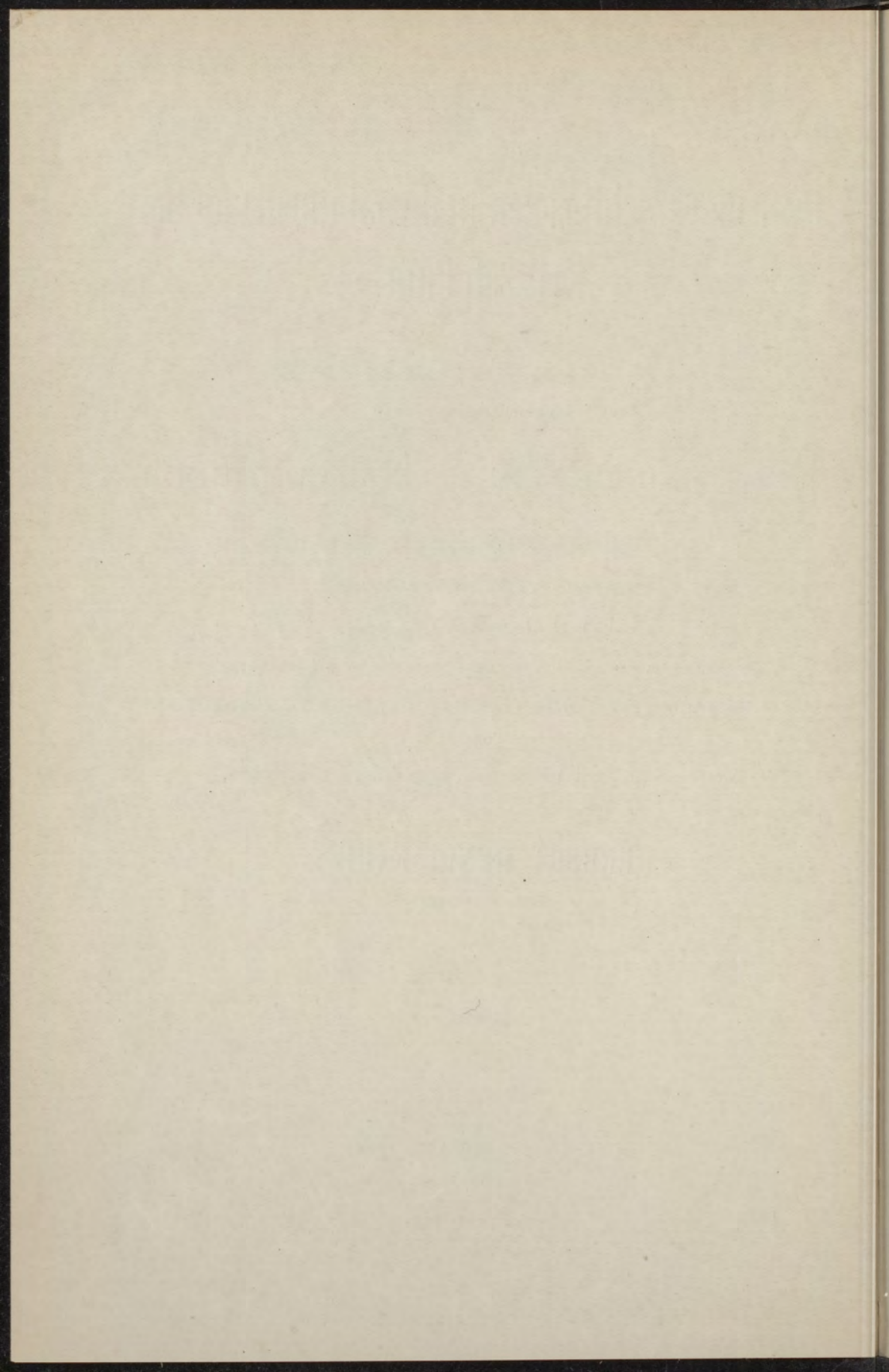
DOOR

GERBERT HENRI FABIUS,

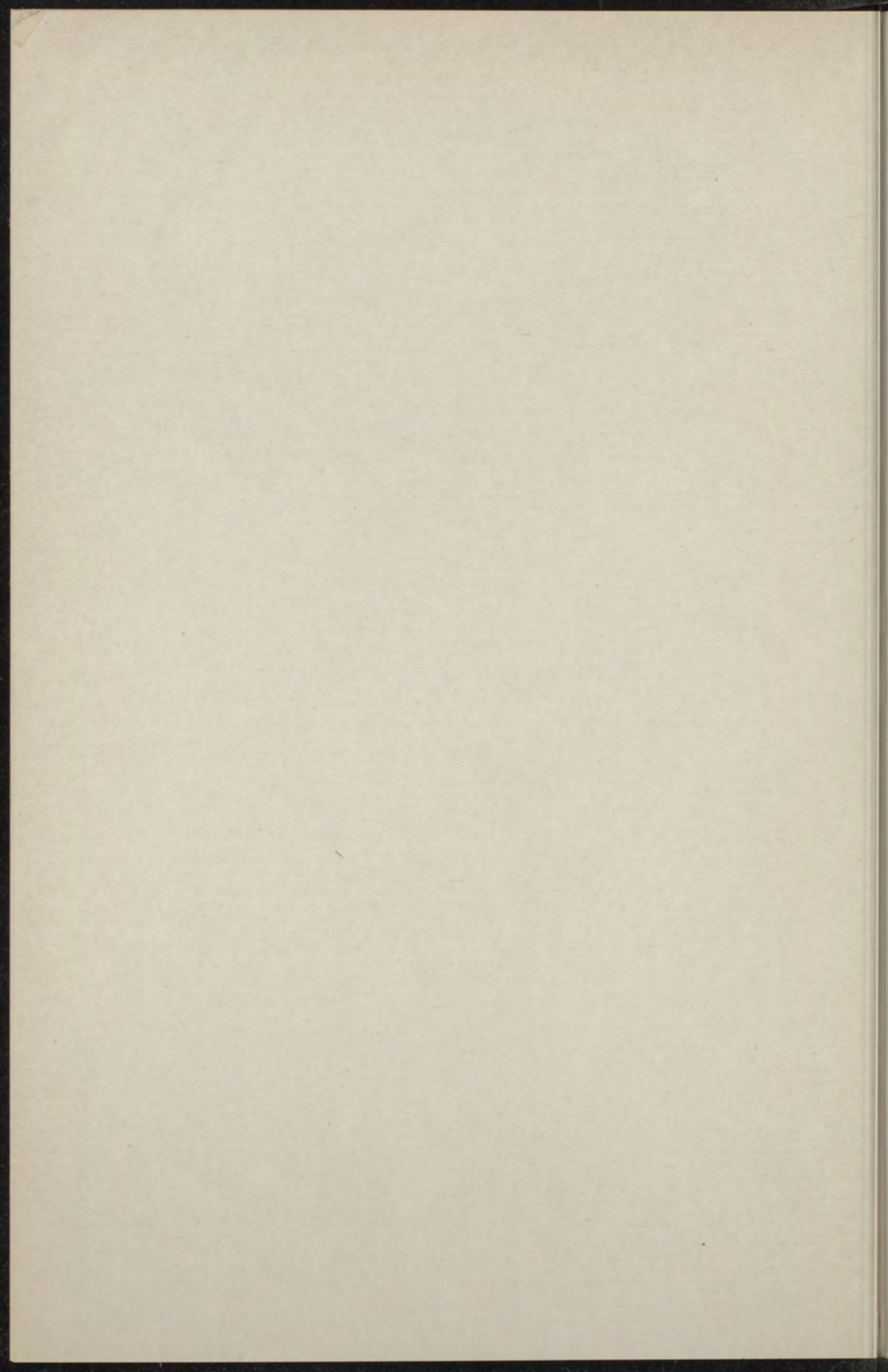
GEBOREN TE DELFT.



LEIDEN. — EDUARD IJDO.
1908.



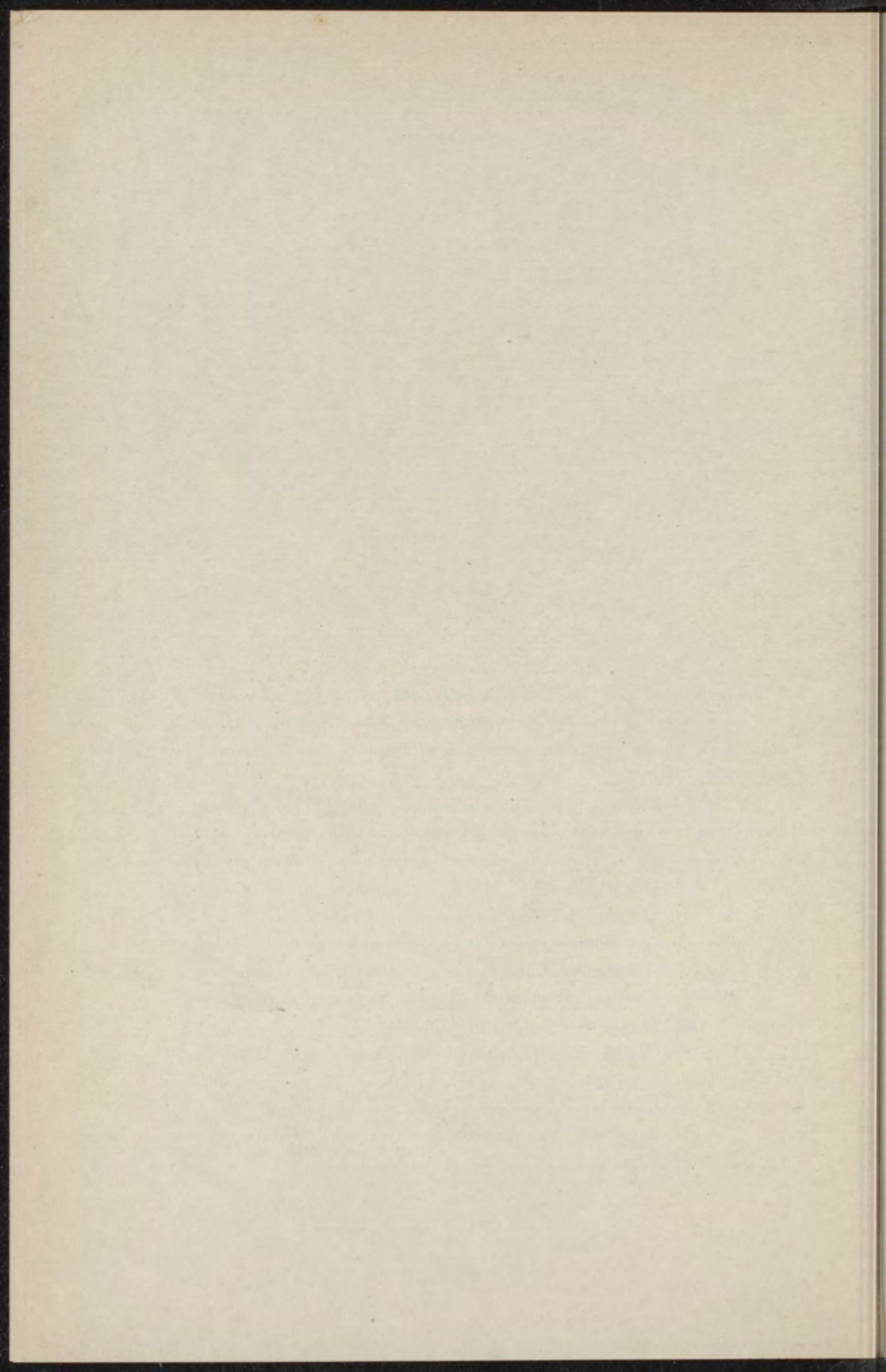
AAN MIJNE VROUW.



De voltooiing van mijn proefschrift stelt mij in de gelegenheid U, Hoogleraren en Oud-Hoogleraren der Faculteit van Wis- en Natuurkunde, mijn welgemeenden dank te betuigen voor het van U genoten onderwijs.

In het bijzonder richt ik mij daarbij tot U, Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, hooggeschatte Promotor, om mijne dankbaarheid uit te spreken voor de hartelijke en welwillende wijze, waarop gij mij gedurende mijn ganschen studietijd en inzonderheid bij het samenstellen van dit proefschrift, Uw s'eun hebt verleend. Ik kan U niet genoeg danken voor het vele, dat ik gedurende den tijd, welken ik als conservator aan het Laboratorium mocht werkzaam zijn van U heb geleerd; die tijd zal in mijne herinnering een van de aangenaamste tijdperken uit mijn studietijd blijven.

Ook tot U, Hooggeleerde LORENTZ, wensch ik een woord van warme erkentelijkheid te richten; dat ik het voorrecht genoot gedurende eenige jaren Uw assistent te zijn, wordt door mij ten hoogste gewaardeerd, te meer waar nog dagelijks de ervaringen onder Uwe leiding opgedaan, mij ten goede komen.



INHOUD.

Inleiding	1
---------------------	---

HOOFDSTUK I.

Litteratuur Overzicht.

Inleiding	5
§ 1. Zichtbare verschijnselen bij het kritisch punt.	9
§ 2. Methoden ter experimenteele bepaling der kritische constanten.	12
§ 3. Methoden ter berekening van kritische constanten	21
§ 4. Waargenomen dichtheden boven en beneden de plaats waar de meniscus verdwenen is en verschillen in kritische temperatuur bij dezelfde stof.	27
§ 5. Zoogenaamde afwijkingen van de theorie Andrews—Van der Waals, voorzoover zij voortkomen uit temperatuurverschillen, onzuiverheden en invloed der zwaartekracht.	35
§ 6. Bijzonderheden niet zonder meer te verklaren uit de theorie Andrews—Van der Waals, omtrent homogene stof.	42
§ 7. Theorieën over den toestand van de stof in de nabijheid van het kritisch punt, afwijkende van die van Van der Waals, inzonderheid de liquidogene theorieën	46
§ 8. Calorische grootheden bij het kritisch punt	49
§ 9. Chronologisch litteratuur overzicht	51

HOOFDSTUK II.

Herhaling van de proeven van de Heen.

§ 1.	Beschrijving van den toestel	71
§ 2.	Vulling van den toestel	75
§ 3.	Waarnemingen	76
§ 4.	Diffusie gedurende de opening der tusschenkraan. .	83
§ 5.	Correctie voor de zwaartekracht en voor geringe bij- mengsels. Conclusie	84

HOOFDSTUK III.

Invloed van de zwaartekracht op de dichtheid bij den kritischen toestand	86
---	----

HOOFDSTUK IV.

Herhaling van de proeven van Teichner.

§ 1.	Het proefbuisje	91
§ 2.	De bolletjes	93
§ 3.	Vulling van het buisje met zuiver CO ₂	96
§ 4.	Opstelling in het waterbad	97
	Plaat I.	
§ 5.	Waarnemingen	102
§ 6.	Gevolgtrekkingen en opmerkingen	108
	Plaat II.	
	Plaat III.	
Stellingen	115	

INLEIDING.

Sedert de eerste onderzoekingen over de continuïteit van den gasvormigen- en den vloeistofoestand werden verricht, hebben de verschijnselen in de nabijheid van het kritisch punt in hooge mate de aandacht getrokken. Verscheidene onderzoekers hebben gemeend te ontdekken, dat er strijd tusschen de waarnemingen en de opvattingen van Andrews - Van der Waals bestaat. In het bijzonder zijn er herhaaldelijk proeven genomen, uit welke het besluit werd getrokken, dat eene stof boven hare kritische temperatuur verschillende dichtheden kon hebben, die zij volgens sommigen uren lang kan behouden.

Proeven om aan te toonen dat dit in werkelijkheid niet het geval is en de gevonden verschillen aan bijmengsels of aan verschillen in druk of temperatuur bij de vergeleken fasen moeten worden toegeschreven, zijn reeds genomen door K u e n e n ¹⁾ naar aanleiding van de proeven van G a l i t z i n e ²⁾ en door K a m e r l i n g h O n n e s ³⁾ naar aanleiding van de waarnemingen van d e H e e n. ⁴⁾ Intusschen heeft de meening, dat deze dichtheidsverschillen toch bestaan, stand gehouden. In den laatsten tijd is er nieuw voedsel aan gegeven door de proeven van T e i c h n e r ⁵⁾ en van andere waarnemers, welke in Hoofdstuk I worden vermeld.

1) Med. No. 44 van het Nat. Lab. te Leiden. Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Mei en Juni 1894.

2) Wied. Ann. t. 50. 1893.

3) Med. No. 68 van het Nat. Lab. te Leiden. Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Maart en April 1901.

4) Bull. Ac. Belg. 3e S. t. 31. 1896.

5) Drude's Ann. 13. 1904.

Het was dus wenschelijk nieuwe proeven te ondernemen, teneinde de vraag of temperatuur en druk de dichtheid boven de kritische temperatuur ondubbelzinnig bepalen, zoo mogelijk voor goed op te lossen. De proeven over welke dit proefschrift handelt en waarover reeds eene mededeeling in het Zitt. Versl. van de Kon. Akad. van Wetensch. van Juni 1907 verscheen, werden met dit doel ondernomen.

Ik heb in de eerste plaats de proef van de Heen nog eens op verschillende wijzen herhaald. Reeds bij de vroegere herhaling (1901) waren ter bepaling van het verschil in temperatuur van de beide door een kraan gescheiden metalen reservoirs van den toestel, die overigens uit den aard der zaak zooveel mogelijk met die van de Heen overeenkwam, thermo-elementen aangebracht. Een van deze was echter bij de proeven beschadigd. Terwijl kon worden vastgesteld, dat de dichtheidsverschillen ook zonder temperatuurcorrectie, waarschijnlijk ten gevolge van de grootere zuiverheid van het CO_2 , vrij wat kleiner werden dan de door de Heen gevondene, kon het juiste bedrag van het na temperatuurcorrectie overblijvend verschil niet worden bepaald. Om die metingen door betere te vervangen is nu een nieuwe, wederom verbeterde, doch overigens nog altijd zooveel mogelijk bij dien van de Heen zich aansluitende toestel met thermo-elementen gebouwd, met welken ik de in Hoofdstuk II medegedeelde waarnemingen verricht heb. Deze bevestigen, dat de door de Heen uit zijne proeven afgeleide dichtheidsverschillen bij eene zuivere stof, als temperatuur en druk gelijk zijn, niet bestaan.

Verder heb ik de proef van Teichner (Hoofdstuk IV) herhaald, met meer voorzorgen dan door dien waarnemer zijn genomen. In het bijzonder werd in de buis van Teichner boven en beneden, als bij den gewijzigden toestel van de Heen, een thermo-element (platina-platina-iridium, om de waarborgen, die de glazen toestel voor behoud van de zuiverheid van de stof aanbiedt, niet op te offeren) aangebracht, om de temperatuurverschillen in de buis te kunnen volgen. Door de proef met CO_2 te verrichten kon een hooge graad van zuiverheid

worden bereikt en werd een gebied van temperatuur betreden, waar deze tot op een zeer klein bedrag standvastig kan worden gehouden. Onder inachtneming van deze voorzorgen, werden door mij geen andere dichtheidsverschillen gevonden, dan die door geringe verschillen in temperatuur en bijmengselen zijn te verklaren.

In de buis van Teichner worden met behulp van Guilbert-Faradaysche zwevertjes dezelfde dichtheidsverschillen aangetoond als Galitzine en Wilip (congres internat. de physique, Paris I, 668, 1899) langs optischen weg hebben gevonden. Wat van de proeven van Teichner geldt is dus ook van toepassing op die van Galitzine en Wilip.

Uit mijne beide reeksen van proeven n.l. die ter herhaling van de proeven van de Heen en die ter herhaling van de proeven van Teichner volgt dus, dat inderdaad de dichtheid door druk en temperatuur, zoodra maar druk- en temperatuurverschillen zijn vereffend, ondubbelzinnig bepaald is.

Het belang van deze beslissing omtrent de vraag of zuivere stoffen in de nabijheid van het kritisch punt univariant zijn, schijnt mij verhoogd, nu het onderzoek der ultramicroscopische stofopeenhoopingen, die tot de opalescentie aanleiding geven, langs spectrophotometrischen weg door Kamerlingh Onnes en Keesom (Med. Kon. Akad. van Wetenschappen 29 Febr. 1908) en langs theoretischen weg door Smoluchowski (Ann. der Phys. 4ter Folge, bd. 25, 265) ter hand is genomen en dus tal van nieuwe onderzoekingen over den kritischen toestand te wachten zijn.

De gewijzigde buis van Teichner staat, wanneer men diffusie tusschen de fasen boven en beneden wil tegengaan, achter bij den gewijzigden toestel van de Heen. Ook heeft zij wanneer men snel het evenwicht van temperatuur wil bereiken de slechte warmtegeleiding van het glas tegen, zij heeft echter het groote voordeel, dat men de dichtheidsveranderingen tegelijk met de andere verschijnselen (inzonderheid de opalescentie) bij den kritischen toestand kan gadeslaan. Ik

heb daarvan zooveel mogelijk partij getrokken, en heb ook wat de opalescentie betreft in de nabijheid van den kritischen toestand verscheidene waarnemingen met het bloote oog kunnen doen. Wel is hetgeen daaromtrent in Hoofdstuk IV wordt vermeld niet meer nieuw, want er verschenen belangrijke verhandelingen van Travers en Usher¹⁾ en Young²⁾ over deze verschijnselen, toen ik mijne proeven reeds had afgesloten en mijne waarnemingen stemmen in hoofdzaak met de door Travers en Usher en Young gegeven beschrijvingen overeen. Maar zij vullen ze op een belangrijk punt aan nl. met de opgave van de verandering der dichtheden. In het bijzonder geven zij eene waarde van de kritische dichtheid, die scherper bepaald kon worden dan tot nog toe is geschied.

Het kwam mij wenschelijk voor aan de beschrijving mijner proeven een litteratuuroverzicht over de verschijnselen, waarop zij betrekking hebben, te doen voorafgaan.

1) Proc. of the Roy. Soc., 21 Juni 1906.

2) Chem. News, vol. 94, 149, 1906.

HOOFDSTUK I.

Litteratuur overzicht

INLEIDING.

Tot de kennis van den kritischen toestand bij vloeistoffen (het kritisch punt vloeistof-gas) is men gekomen door de onderzoeken over de samendrukbaarheid en uitzetting der vloeistoffen eenerzijds en der gassen anderzijds.

Cagniard de la Tour (1, 1a)¹⁾ was de eerste, die zich de vraag stelde of het ook mogelijk zou zijn eene vloeistof in eene gesloten ruimte zoo hoog te verhitten, dat de dichtheden van vloeistof en damp gelijk werden. Hij onderstelde, dat de uitzetting eener vloeistof, bij verhooging van temperatuur, noodzakelijk eene limiet moest hebben, en dat boven de temperatuur, waarbij deze bereikt wordt, de vloeistof, niet tegenstaande zij binnen eene beperkte ruimte bleef opgesloten, in den gasvorm moest overgaan. Deze onderstelling vond hij door zijne proeven bevestigd. Bij de eerste proeven werd alcohol in een geweerloop gebracht en het al of niet homogeen verdeeld zijn der massa over de buis beoordeeld naar de verschillende wijzen waarop een bolletje van kiezelsteen, dat er zich in bevond, viel en weer opsprong wanneer de buis werd omgekeerd; bij verwarming tot boven 259° nam hij waar, dat de kogel opsprong alsof geen vloeistof meer aanwezig was. Voor zijne verdere onderzoeken maakte hij gebruik van U-vormige glazen buisjes, die aan beide uiteinden werden

1) Deze cijfers verwijzen naar het in § 9 opgenomen chronologisch overzicht.

dichtgesmolten. In het eene verdeelde, nauwe en lange been bevond zich lucht en in het andere de te onderzoeken vloeistof, beide gescheiden door een kolom kwik. Op deze wijze bepaalde hij van aether en zwavelkoolstof de temperatuur waarbij deze vloeistoffen geheel vervluchtigden (resp. 200° en 275°) benevens de spankracht van den damp bij die temperatuur.

Het denkbeeld, dat er voor elk gas eene grenstemperatuur zou bestaan, boven welke het door geen druk is vloeibaar te maken, werd het eerst uitgesproken door Faraday (2, 3a), die tot het inzicht kwam, dat een gas slechts dan vloeibaar was te maken, indien het tot eene lagere temperatuur werd afgekoeld, dan waarbij zich het verschijnsel van Cagniard de la Tour vertoonde. Over het verloop der kromme, die het stijgen van de spankracht van den damp eener vloeistof met de temperatuur uitdrukt, weet hij nog geene meening uit te spreken.

In verband met deze onderzoekers zijn nog te noemen Thilorier (3) en Drion (4), die beiden de groote uitzetting der vloeistoffen opmerkten, welke snel stijgt met de temperatuur en nog ver beneden het punt waar de vloeistof in gasvorm overgaat (in een gesloten ruimte) gelijk is aan die van lucht. Eerstgenoemde vond voor de uitzetting van vloeibaar koolzuur tusschen 0° en 20° een vier keer zoo groote waarde als voor gasvormig koolzuur bij hetzelfde temperatuur interval, laatstgenoemde bepaalde het verdwijnen van den meniscus voor chlooraethyl bij 110° en voor zwavelzuur bij 240° .

Een meer systematisch onderzoek naar het verband tusschen druk en volume bij verschillende temperaturen bij koolzuur tusschen zeer uiteenlopende grenzen werd het eerst door Andrews (5) ter hand genomen. Uit zijne waarnemingen construeerde hij, door bij verschillende constant gehouden temperaturen den druk als ordinaat bij het volume als abscis uit te zetten, een isothermennet. Naar aanleiding hiervan behandelde hij het eerst de vraag van de continuïteit van den gas- en vloeistof-toestand en concludeert, dat beide slechts ver gescheiden vormen van een zelfden aggregaatstoestand zijn, die zonder discontinuïteit

in elkander kunnen overgaan. In zijn isothermennet wijst *Andrews* als kritische isotherme die aan, bij welke de raaklijn in het buigpunt evenwijdig loopt met de volume-as. Bij de toestandsverandering langs alle isothermen behoorende bij hogere temperaturen dan de kritische, blijft de stof van de laagste tot de hoogste drukkingen de ruimte, binnen welke zij gebracht wordt, gelijkmatig vullen. Boven de kritische temperatuur kan eene stof niet meer in den vloeibaren toestand bestaan. De kritische toestand (het kritisch punt gas-vloeistof) waar vloeistof- en dampphase identiek worden, wordt aangegeven door het buigpunt in de kritische isotherme. ¹⁾

Naar aanleiding van *Andrews'* isothermennet merkte *J. Thomson* (7) op, dat men den dampnak en den vloeistoftak van een isotherme door een vloeïend verloopende lijn kan verbinden, en wel zoo, dat de gedaante dezer krommen geleidelijk met de temperatuur verandert en in die van de isothermen boven het kritisch punt overgaat. Ofschoon er praktisch eene discontinuïteit bestaat bij het overgaan van het eindpunt van den vloeistoftak naar het eindpunt van den dampnak, die bij dezelfde temperatuur behoort, meende hij dat theoretisch de overgang van den eenen toestand in den anderen langs de vloeïende lijn die beide punten verbindt, mogelijk is. Hij wees er op dat een deel van de theoretische isothermen aan labiele toestanden beantwoordt. ²⁾

Tot een geheel nieuw inzicht leidde het onderzoek van *Van der Waals* (7*a*, 147*a*). Hij slaagde er in uit eenvoudige onderstellingen omtrent den aard der krachten, die zoowel in den

1) *J. Jamin* (35) bestrijdt de opvatting van *Andrews* van de kritische temperatuur als grenstemperatuur; indien de druk slechts voldoende is, meent hij dat de gassen bij elke temperatuur tot vloeistof zijn te verdichten. Het verdwijnen van den meniscus bij verwarming eener vloeistof in eene gesloten ruimte geeft alleen aan dat de dichtheden van gas en vloeistof dezelfde zijn, zonder eenig uitsluitel over den toestand der stof.

2) Vóór *Andrews* werd een principieel verschil gemaakt tusschen gas en damp. *Andrews* vestigt er de aandacht op dat het verschil alleen daarvan afhangt of de kookpunttemperatuur bij den atmosferischen druk boven of beneden de gewone temperatuur ligt.

vloeistof- als in den damp- en den gastoestand door de moleculen op elkaar worden uitgeoefend en door te letten op het volume, hetwelk de moleculen zelf bezitten, eene toestandsvergelijking op te stellen, die de waarnemingen omtrent den vloeistof- en den gastoestand (korter het proefondervindelijk isothermennet) merkwaardig goed weergeeft.¹⁾

Bovendien toonde Van der Waals aan, dat wanneer men de drie veranderlijke grootheden (de temperatuur T , den druk p en het volume eener bepaalde gewichtshoeveelheid v) in de toestandsvergelijking eener stof uitdrukt in de waarden, welke zij in den kritischen toestand aannemen (T_k, p_k, v_k), de betrekking der gereduceerde waarden:

$$\frac{T}{T_k} = \tau, \quad \frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \omega,$$

voor alle stoffen dezelfde wordt en dus uit de gereduceerde toestandsvergelijking datgene verdwijnt, wat van den bijzonderen aard der stof afhangt. Hierdoor heeft de kennis der kritische grootheden eene verhoogde beteekenis voor de vergelijking van de eigenschappen van verschillende stoffen gekregen.

Na deze korte historische samenvatting van de meest belangrijke onderzoekingen met betrekking tot het kritisch punt, komt het mij het beste voor ter verdere behandeling der literatuur over dit onderwerp de volgende indeeling te maken:

- § 1 Zichtbare verschijnselen bij het kritisch punt.
- § 2. Methoden ter experimenteele bepaling der kritische constanten.
- § 3. Methoden ter berekening van kritische constanten.
- § 4. Waargenomen dichtheden boven en beneden de plaats waar de meniscus verdwenen is en verschillen in kritische temperatuur bij dezelfde stof.

1) Wat betreft de wijzigingen in de toestandsvergelijking, die zijn voorgesteld om kleinere of grootere afwijkingen, die nog tusschen de waarneming en de theorie overblijven weg te nemen, zie men K u e n e n, (Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Continuitätstheorie, zwölftes kapitel).

- § 5. Zoogenaamde afwijkingen van de theorie *A n d r e w s--*
V a n d e r W a a l s, voorzoover zij voortkomen uit
temperatuurverschillen, onzuiverheden en invloed
der zwaartekracht.
- § 6. Bijzondere verschijnselen bij 't kritisch punt, niet zon-
der meer te verklaren uit de eenvoudige theorie
van *A n d r e w s — V a n d e r W a a l s*.
- § 7. Theorieën over den toestand van de stof in de nabij-
heid van het kritisch punt, afwijkende van die
van *V a n d e r W a a l s*, inzonderheid de liquido-
gene theorieën.
- § 8. Calorische grootheden bij het kritisch punt.
- § 9. Chronologisch litteratuuroverzicht.

§ 1.

Zichtbare verschijnselen bij het kritisch punt.

A n d r e w s (5) geeft de eerste nauwkeurige beschrijving der verschijnselen bij het kritisch punt voor koolzuur. Bij verwarming ziet hij het afscheidingsvlak allengs flauwer worden en zijne kromming verliezen om ten slotte geheel te verdwijnen. Bij plotselinge vermindering van druk of geringe afkoeling ontstaan flinkerende „Schlieren” die zich door de gansche massa bewegen. Het maakt den indruk of twee vloeistoffen van verschillende dichtheden gemengd worden of kolommen warme lucht door koudere lagen gaan. Ook *A v e n a r i u s* (9) geeft daarvan eene beschrijving: een gesloten glazen buisje tot ongeveer $\frac{1}{3}$ met aether gevuld, wordt verwarmd, waarbij het vloeistof-oppervlak langzaam begint te stijgen; bij eene bepaalde temperatuur τ houdt dit op, waarop de geheele vloeistofkolom troebel wordt en eene geelachtig roode of bruine kleur vertoont, vervolgens gaat de stijging door. Na enkele secunden is de troebeling en de kleur verdwenen en de vloeistofkolom begrensd door een wolkje, dat allengs verdwijnt. Bij langzame

afkoeling neemt hij geen verandering waar tot de temperatuur τ , waarbij weer troebeling en kleur optreedt. Het verder verloop hangt af van de hoeveelheid stof in het buisje. L a d e n b u r g (11) wijst op het afnemen der cohaesie en adhaesie, daar de eerst concave meniscus bij SO_2 en Cl_2 horizontaal wordt en de stijghoogte in eene in de stof gedompelde capillair tot bijna nul afneemt. K n i e t s c h (69) neemt bij langzame afkoeling vanaf boven de kritische temperatuur veelal een regen van kleine vloeistofdruppeltjes waar. A m a g a t (89) wijst er op dat de donkere lijnen, die men de vloeistof en den damp, wanneer men door het glazen buisje dat ze bevat naar het licht ziet, zijdelings ziet begrenzen, zoolang de meniscus bestaat geringer onderlingen afstand hebben in den damp dan in de vloeistof, zoodat het is alsof de inwendige diameter bij den meniscus plotseling veel kleiner wordt. Op het oogenblik dat de meniscus verdwijnt wordt aldaar nog slechts eene geringe insnoering der lijnen waargenomen, terwijl zij verder over hunne geheele lengte op denzelfden onderlingen afstand staan. Bij afkoeling verschijnt op de plaats van den meniscus een nevelachtige band, die bij het ontstaan van den meniscus weer verdwijnt. Op dit oogenblik vallen dikwijls kleine bolvormige druppeltjes van boven in den meniscus terwijl van onderen gasbelletjes opstijgen. Z a m b i a s i (121) wijst eveneens op het vlak worden van den meniscus, waarvan de lichtreflectie bij eene bepaalde temperatuur ophoudt, terwijl er een ondoorzichtige laag voor in de plaats treedt, die langzaam verdwijnt. ¹⁾ De verschijnselen van spiegeling door den meniscus zijn ook bijzonder zorgvuldig nagegaan door G o u y (104, 133, zie ook dit Hoofdstuk § 5).

1) K. W e s e n d o n c k (118, 119) geeft eveneens eene beschrijving der verschijnselen, en vindt ver boven de kritische temperatuur bij zijn onderzoek met CO_2 nevelvorming, wat in verband met de parelende beweging bij het omkeeren van het buisje op eene niet homogene stof boven de kritische temperatuur wijst. R a m s a y (114) beschrijft de nevelvorming bij aether en acht het „gieten van een nevel” waarvan W e s e n d o n c k spreekt onmogelijk (in deze verhandeling herroept R a m s a y zijne van de theorie A n d r e w s - V a n d e r W a a l s afwijkende beschouwingen, die op onnauwkeurige experimenten berusten).

Ten slotte zij nog vermeld de nauwkeurige beschrijving der verschijnselen die door K e e s o m (Med. n^o. 88 van het Nat. Lab. te Leiden, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, 29 Mrt. '02; 26 Sept. '03) gegeven werd. Deze neemt bij zeer langzame afkoeling vanaf boven de kritische temperatuur een blauwe nevel waar, die op eene bepaalde plaats dikker en dikker wordt, en geruimen tijd hetzelfde aanzien bewaart, zoo men de temperatuur constant houdt. Bij eene kleine verandering in temperatuur ontstaan op zeker oogenblik striae (lagen van verschillende breekbaarheid, die zich snel door elkander bewegen), de stof kookt en regent en er vormt zich een meniscus, die van 't eerste oogenblik af vlak en scherp is. Laat men de temperatuur stijgen, dan ziet men nog geruimen tijd, nadat de temperatuur in het bad reeds eenige honderdsten van een graad boven de kritische is een meniscus, die bij roeren terstond verdwijnt. Wat betreft de striae kan nog gewezen worden op de onderzoekingen met koolzuur van C a i l l e t e t en H a u t e f e u i l l e (24). Om den toestand van de stof in de nabijheid van het kritisch punt na te gaan, brengen zij een weinig galbanumolie in het CO_2 in het proefbuisje; de vloeistof wordt daardoor gekleurd, het gas niet. De bij afkoeling ontstaande „schlieren” bleken de olie op te lossen.

Door A l t s c h u l l (141) en W e s e n d o n c k (119) wordt een opaliseerenden band waargenomen op de plaats waar de meniscus verdween. Zij nemen aan dat de overgang van vloeistof- in gastoestand door een neveltoestand heen geschiedt. Dat een nevel reeds door zeer geringe veranderingen van temperatuur en dichtheid bij den kritischen toestand ontstaat is buiten twijfel. Zoo hebben B r a d l e y, B r o w n e en H a l e (168a) het ontstaan van een nevel door mechanische vibratie bij de kritische temperatuur waargenomen, waarbij de dichtheid van den nevel van de sterkte der vibratie afhing.

Bij de door mij verrichte waarnemingen, was ik in staat het ontstaan van den kritischen nevel bij CO_2 nauwkeurig te volgen; wat daaromtrent valt op te merken is in Hoofdstuk

IV § 6, beschreven. Het komt in vele opzichten overeen met wat door Travers en Usher (172) in hunne na afloop mijner proeven verschenen verhandeling werd opgemerkt. Hunne uitkomsten worden in verband met mijne eigen waarnemingen in het zooveen genoemde Hoofdstuk behandeld; het spectrophotometrisch onderzoek der opalescentie van eene stof in de nabijheid van den kritischen toestand door Kameringh Onnes en Keesom (173) en de theoretische beschouwingen van Smoluchowski (174), worden in § 6 van dit overzicht behandeld.

§ 2.

Methoden ter experimenteele bepaling der kritische constanten.

Talrijk zijn de methoden, waarop experimenteel een of meer der drie kritische constanten (temperatuur, druk en volume) kunnen worden bepaald. De oudste bepalingen, reeds in dit overzicht vermeld, ¹⁾ zijn volgens de optische methode ²⁾ verricht. Men neemt de temperatuur waar, bij welke de meniscus in een gesloten glazen buisje, gedeeltelijk met vloeistof gevuld, verdwijnt, terwijl zorg gedragen wordt, dat er zooveel vloeistof aanwezig is als noodig is om het waarnemen van de plaats, waar de meniscus verdwijnt mogelijk te maken. Door tal van onderzoekers ³⁾ wordt deze methode op min of meer

1) Cagniard de la Tour (1, 1a), Faraday (2), Thilorier (3), Drion (4).

2) Bedoeld wordt het waarnemen van het optreden en verdwijnen van den meniscus.

3) Hartley (10), Ladenburg (11), Janssen (12), Ansdell (14), Sarrau (32), Dewar (42), Cailletet en Mathias (52, 53), Battelli (62), Knietsch (69), Heilborn (73), Young en Thomas (95), Young (132), Leduc en Sacerdote (143), Traube en Teichner (166).

Bij zijne onderzoekingen over de dampspanningen van verzadigde dampen bij hooge temperaturen maakt Sajontschewsky (13) ter bepaling van de kritische temperatuur en druk van verschillende stoffen, gebruik van

nauwkeurige wijze toegepast. Hierbij is ook dikwijls in plaats van een gesloten buis gebruik gemaakt van de bekende proefbuis van Cailletet, waarin de te onderzoeken stof boven kwik wordt samengeperst. De nauwkeurigheid der waarnemingen hangt behalve met de zuiverheid der stoffen nauwste samen met de inrichting van het verwarmingsbad. In groote verscheidenheid worden deze door de verschillende onderzoekers gebezigd; eene gedetailleerde beschrijving der voornaamste vindt men bij Mathias („Le point critique des corps purs” blz. 78), terwijl een zeer belangrijk, uitgebreid overzicht wordt gegeven door W. C. Geer.¹⁾ Bepalingen der kritische temperatuur bij verschillende vullingen van hetzelfde buisje worden o. a. verricht door Avenarius (8), die de meniscus steeds bij dezelfde temperatuur ziet verdwijnen, waaruit hij de conclusie trekt, dat de temperatuur waarbij een vloeistof in een gesloten buisje totaal vervluchtigt, onafhankelijk is van het volume van dit buisje en dus van den druk. Behalve van buisjes van Cagniard de la Tour²⁾ maakt hij ter bepaling van de kritische temperatuur en het kritisch volume (9) ook gebruik van een U-vormige buis, waarin zich in het eene been aether bevindt en in het andere de te onderzoeken stof, van elkaar gescheiden door een kolom kwik. Door verwarming of afkoeling van den aether was de druk in het buisje te regelen. Bij de kritische temperatuur vindt Avenarius verschillende kritische volumina voor vloeistof en voor damp.

een U-vormig buisje, dat met de te onderzoeken stof wordt gevuld en onmiddellijk verbonden is met een horizontalen gesloten luchtmanometer, die nauwkeurig is gecalibreerd en waarvan de aflezingen met behulp van de bepalingen van Amagat (C. R. t. 99, 1884) kunnen worden teruggebracht tot die van een open kwikmanometer.

1) Thermostats and thermoregulators. The Journal of Phys. Chemistry, vol. VI, 85, 1902.

2) Deze buisjes worden veelal „Natterer's” buisjes genoemd. Daar zij, voorzoover ik heb kunnen nagaan het eerst door Cagniard de la Tour werden gebezigd en nergens uit Natterer's geschriften blijkt dat dergelijke buisjes door hem werden toegepast, acht ik het niet wenschelijk ze zoo te noemen.

Van een dergelijk toestel wordt gebruik gemaakt door Nadejdin (55), die bij de bepaling van de kritische constanten allereerst de bepaling van het kritisch volume noodig oordeelt. Wel is waar is deze bepaling uiterst moeilijk, doch er kan volgens Nadejdin van de bepaling van de kritische temperatuur en druk geen sprake zijn voordat men het kritisch volume kent; hij meent, dat wanneer men de juiste waarden voor T_k en p_k wil vinden, het volume van de ruimte die de stof inneemt gelijk moet zijn aan het kritisch volume van de stof, terwijl hij het normale kritische volume karakteriseert door het optreden en verdwijnen van den meniscus midden in het buisje, bovendien door eene troebeling over de geheele lengte der buis bij afkoelen van af boven de kritische temperatuur. ¹⁾ Evenals door Avenarius wordt door Hannay (18) bij verschillende vullingen dezelfde kritische temperatuur gevonden indien slechts met zorg gewaakt wordt tegen onzuiverheden. Hiermede in tegenspraak is Battelli (88), die de optische methode ter bepaling der kritische temperatuur onjuist noemt, daar de verdwijning van den meniscus volgens hem plaats heeft bij eene hoogere temperatuur dan de kritische, terwijl de omgeving om den meniscus troebel wordt bij eene temperatuur, die lager wordt naarmate men de hoeveelheid stof in het buisje vermeerderd. Daar Altschul (90) het verdwijnen van den meniscus bij verwarmen bij eene andere temperatuur waarnam dan het optreden van den meniscus bij afkoelen, stelt hij de kritische temperatuur het gemiddelde van die twee ²⁾; verder bepaalt hij den kritischen druk indien de kritische temperatuur bekend is door de stof ³⁾ onder een druk, geringer dan de kritische in een lange horizontale buis plaatselijk tot boven de kritische temperatuur te verwarmen, terwijl de buis

1) Zie ook Radice (145a) die de proeven van Nadejdin bevestigd vindt.

2) Pictet (128) neemt 0°,4 verschil waar tusschen de temperatuur van het verdwijnen van den meniscus en de temperatuur van het optreden der eerste troebeling bij afkoelen.

3) xylol en andere organische verbindingen.

voor 't overige niet verwarmd wordt. De druk wordt vervolgens opgevoerd tot hij den meniscus ziet verdwijnen; bij 't passeeren van dien druk bevindt zich de stof dan ergens in de buis in den kritischen toestand. Hij acht het mogelijk op deze wijze den kritischen druk op 0,1 à 0,2 atm. nauwkeurig te bepalen. ¹⁾ Thomson (23) bepaalt de kritische temperatuur eveneens door het verdwijnen van den meniscus in een ongelijkmatig verwarmde buis waar te nemen. Een glasbuis van 60 cm. lengte wordt nl. zoo opgesteld, dat de bovenste 10 en de onderste 40 cm. afzonderlijk verwarmd kunnen worden. Thomson vult nu de buis zóó, dat die bij de gewone temperatuur 3 à 4 cm. damp bevat, verwarmt het boven gedeelte tot de meniscus tot 5 cm. van boven gedaald is, daarna het onderste gedeelte tot de meniscus weer rijst. Zoo gaat hij voort, den meniscus steeds zoo goed mogelijk op 3 cm. afstand van den top houdend; de temperatuur van de buis, op de plaats waar de meniscus zich bevindt juist voor het verdwijnen, is de kritische. Door het verdwijnen van den meniscus bij verwarmen en het optreden van den nevel bij afkoelen waar te nemen bepaalt ook Guye (148) de kritische temperatuur. Hij vindt in beide gevallen dezelfde temperatuur, terwijl de stof zich bevindt in een buisje, waarvan de capaciteit gelijk is aan het volume, dat met het gewicht van de stof in den kritischen toestand overeenstemt. Boven de aldus bepaalde kritische temperatuur vertoont zich geen enkele stof in twee verschillende toestanden, uiterst langzame verwarming en afkoeling ondersteld.

Bij het gebruik maken van de optische methode blijft het een groot bezwaar dat het juiste tijdstip van het verdwijnen van den meniscus zeer moeilijk is waar te nemen. Het oogenblik dat er geen terugkaatsing meer is te bemerken van stralen, die op den meniscus vallen, wordt veelal als zoodanig aangenomen. Bovendien is deze methode slechts mogelijk indien de buis doorzichtig en de te onderzoeken vloeistof niet te

1) Deze methode werd ook toegepast door Ferretto Gazz. Chim. Ital. 30, p. 296, 1900 en Guye et Mallet (158).

donker gekleurd is, terwijl de stof bij hooge temperatuur het glas niet mag aantasten. ¹⁾ Verschillende onderzoekers hebben dan ook naar andere methoden gezocht. ²⁾ Zoo maakt Nadejdine (46) gebruik van de eigenschap, dat bij de kritische temperatuur de specifieke volumina van vloeistof en damp gelijk zijn. Hij vervaardigt daartoe een instrument dat „differentiaal densimeter” genoemd wordt. Dit bestaat uit eene buis van glas of ijzer, die als een balans in evenwicht kan worden gebracht. Is de buis leeg in evenwicht dan zal dit na de vul-
ling met de te onderzoeken vloeistof weer het geval moeten zijn, zoodra de kritische temperatuur is bereikt. Wordt tot boven de kritische temperatuur verwarmd en daarna afgekoeld, zoo zal bij de eerste afscheiding der vloeistof het evenwicht weer verbroken worden. Nadejdine vindt bij verschillende vullingen verschillende temperaturen, waarbij het evenwicht verbroken wordt. Als kritische temperatuur neemt hij de hoogste der gevonden waarden aan. Cailletet en Colardeau (70) gaan op de volgende wijze te werk ter bepaling van kritische temperatuur en druk. Zij bezigen daartoe een van boven gesloten stalen buis, die door kwik, dat in verbinding staat met een compressor van Cailletet en een waterstofmanometer, wordt afgesloten. Ten einde gelegenheid te geven om het volume ongeveer constant te houden, is tusschen de proefbuis en den compressor nog een buis aangebracht, waarin het kwik bij stijging tot eene bepaalde hoogte contact maakt, zoodat de stroom in eene schelleiding wordt gesloten. Met den compressor wordt het kwik juist even beneden dit contact gehouden. Bij 6 verschillende vullingen bepaalden Cailletet en Colardeau dampspanningen van water bij onderscheidene temperaturen.

1) Dit laatste is b. v. het geval bij water. Tegenwoordig is dit bezwaar enigszins opgeheven door het vervaardigen van buizen van kwarts, dat veel minder wordt aangetast. Traube en Teichner (166) bepaalden op deze wijze de kritische temperatuur van water.

2) Van de vervorming van het beeld van een lichtbron, gezien door de buis met vloeistof maakt Hirsch (148) gebruik.

De dampspanningskrommen loopen tot 365° samen, waarna ze waaiervormig uiteen loopen; deze temperatuur moet dus de kritische zijn.¹⁾ Naar aanleiding van deze proeven merkt *Stoletow* (76) op, dat natuurlijk slechts zoolang de meniscus bestaat de krommen dezelfde moeten zijn; men vindt dan steeds bij eenzelfde temperatuur denzelfden druk, onafhankelijk van de hoeveelheid stof. Na de verdwijning heeft men echter niet meer met verzadigden damp te doen en zal de druk dus niet meer alleen eene functie zijn van de temperatuur doch ook van de dichtheid van de stof, dus van de hoeveelheid in het volume besloten. Volgens *Andrews'* theorie is dan ook slechts in één bepaald geval de stof bij de kritische temperatuur onder den kritischen druk als n. l. juist die hoeveelheid stof genomen is, die tot kritisch volume het volume van het buisje heeft²⁾ (hierbij is afgezien van de werking van de zwaartekracht). Vervolgens verdient nog vermelding eene methode van *Olszewski* (129) ter bepaling van kritische temperatuur en druk. Deze nam bij zijne onderzoekingen over het vloeibaar maken van gassen waar, dat steeds bij denzelfden druk plotselinge koking optrad, indien hij een gas boven de kritische temperatuur en vanaf hoogen druk plotseling liet ontspannen. Deze druk waarbij koking optrad (voor waterstof

1) *De Heen* (84) brengt eveneens deze methode in toepassing; *Grimaldi* (85) wijst op de onzekerheid van deze methode. Daar het snijpunt niet scherp is te bepalen, oordeelt hij eene fout van $3^{\circ},5$ in de bepaling der kritische temperatuur zeer wel mogelijk.

Wanneer de meniscus niet binnen de ruimte verdwijnt, verlaat de druklijn, de dampspanningslijn reeds vóór het kritisch punt bereikt is.

Bij eene nauwkeurige discussie van deze methode moet verder bij het afleiden van den druk uit de gemeten spanning (zie § 5 IIa) gelet worden op de hoogte waarop de meniscus in den toestel verdwijnt.

2) Ook *Sajontschewsky* (13) vindt dat de spanning in den toestel die tot de kritische temperatuur onafhankelijk is van de door vloeistof en damp ingenomen ruimte vanaf deze temperatuur wel door die ruimte wordt bepaald d. w. z. dat de krommen, die de afhankelijkheid van de waargenomen spanning van de temperatuur aangeven (bij verschillende hoeveelheden vloeistof in dezelfde ruimte) tot dat punt samenvallen en verder uiteen loopen.

20 atmosferen) stelt Olszewski gelijk aan den kritischen druk. Hij gaat er van uit, dat indien de begindruk voldoende hoog is, de temperatuur bij zeer langzame ontspanning tot de kritische daalt voordat de kritische druk is bereikt. Is de begindruk echter te laag dan is men al onder den kritischen druk gedaald als de stof tot de kritische temperatuur is afgekoeld.

In een tweede onderzoek heeft Olszewski (169) de methode tot grooter nauwkeurigheid opgevoerd. Tegelijkertijd wordt daarbij de kritische temperatuur bepaald met een zorgvuldig gecalibreerden platina weerstandsthermometer; zijne uitkomsten stemmen overeen met die van Wroblewski,¹⁾ die uit zijne waarnemingen over de samendrukbaarheid, den kritischen druk en de kritische temperatuur met behulp van de formule van Van der Waals berekent.²⁾

Er werd reeds op gewezen dat de bepaling van het kritisch volume de meeste moeilijkheid geeft. Young (82) wijst er op dat ook bij zeer groote zuiverheid der stof, uiterst geringe temperatuurverschillen een groot bezwaar opleveren, daar deze in de volumina verandering van beteekenis geven. De beste methode oordeelt Young (83) om het volume iets boven de kritische temperatuur een weinig te vergrooten en de volumina te bepalen op het oogenblik dat de temperaturofdaling, die het gevolg van de uitzetting is, eene tijdelijke scheiding van vloeistof en damp teweeg brengt.

Tot nog toe bespraken wij de directe bepalingen der kritische constanten, gaan we nu over tot de meer of minder indirecte methoden, die volgens Guye (158) in de meeste gevallen de eenige mogelijke weg ter bepaling zijn. Belangrijk is daarbij het onderzoek van Chappuis (101) die gebruik maakt van de interferentie voor de studie van de brekingsin-

1) Sitz. Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 97, p. 4362, 1888.

2) Olszewski wijst later naar aanleiding van de uitkomsten van Witkowski (Bull. Int. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, Juni 1905) op de toevalligheid dezer overeenstemming wegens talrijke experimenteele onnauwkeurigheden van Wroblewski.

dices van vloeistof en damp, die bij de kritische temperatuur gelijk moeten zijn. De interferentie wordt verkregen met behulp van de spiegels van Jamin, voorzien van een compensator van Billet; één der stralen gaat door het buisje met de te onderzoeken stof (koolzuur) terwijl de andere door een glasplaat gaat van de gezamenlijke dikte van de beide wanden van het buisje. Beide stralen gaan door een bak met water met evenwijdige glazen zijvlakken, die tot verwarmingsbad dient. Chappuis verwarmt nu tot eenige graden boven de kritische temperatuur en gaat vervolgens afkoelen ($0,01^{\circ}$ per minuut); bij koolzuur blijven de interferentiestreepen tot $31,^{\circ}6$ onbewegelijk, vanaf die temperatuur treedt eene snelle verplaatsing op. Galitzine en Wilip (146) onderzoeken de dichtheden van vloeistof en damp bij de kritische temperatuur eveneens door het bepalen der brekingsindices. Zij bezigen daartoe twee methoden. De eerste heeten zij „lenzenmethode”, waarbij de buis zelf als cilindrische lens wordt gebruikt en de afstanden van twee parallele achter de buis zich bevindende lijnen, door de stof heen gezien, wordt gemeten. Uit dezen en den werkelijken afstand wordt de brekingsindex berekend. De tweede methode is de prismamethode; hierbij wordt een klein scherphoekig prisma in de buis opgesteld met één der vlakken evenwijdig aan den buiswand, de afwijking van een smallen lichtbundel wordt gemeten en daaruit de brekingsindex afgeleid.

Ook de electriche geleidbaarheid heeft men als middel gebezigd ter bepaling van de kritische temperatuur. Hagenbach (151) brengt dit criterium in toepassing en noteert als kritische temperatuur die, waarbij de geleidbaarheid boven en onder in een buisje dezelfde is, wat hij slechts verkrijgt na herhaald omkeeren, of door de temperatuur gedurende langen tijd constant te houden. Ook Eversheim (165) doet onderzoekingen in deze richting. Hij merkt hierbij op, dat bij rusttoestand de overgang van den vloeistof- in den gastoestand niet onmiddellijk bij de kritische temperatuur optreedt, doch eerst langzamerhand geschiedt. Vanaf 't kritisch punt vindt

hij gelijke dichtheid mogelijk, doch zij wordt slechts bereikt na schudden. ¹⁾

Door verschillende onderzoekers wordt ook de capillaire stijghoogte gebezigd ter bepaling van de kritische temperatuur. H a n n a y (16) plaatst in een buisje van C a g n i a r d de la T o u r een zeer fijne capillair en neemt waar dat de hoogte der vloeistof in beide buizen, juist voor het verdwijnen van den meniscus gelijk is, indien slechts voldoende voorzorg wordt genomen voor uiterst zuivere stof en volkomen gelijke temperatuur. ²⁾ Geringe afwijkingen hiervan kunnen tot belangrijke fouten leiden. Zoo zag C l a r k (20) 2° Cels. beneden de kritische temperatuur bij aether beide menisci reeds op gelijke hoogte en duidelijk concaaf; terwijl bij verdere verwarming de meniscus in de capillaire buis lager bleef dan in het buisje er omheen, terwijl hij in eerstgenoemde het eerst verdween. ³⁾ G o u y schrijft dergelijke afwijkingen, als door C l a r k gevonden werden, toe aan verontreiniging, hoofdzakelijk met lucht; dat zij zich niet voordoen, indien voor zeer zuivere stof en gelijke temperatuur wordt zorg gedragen wordt voldoende bewezen door de proeven van de V r i e s (98b).

Met de bepaling der kritische grootheden hangt ten nauwste samen die van de waarden, welke de grootheden $\frac{dp}{dt}$ en $\frac{RT}{pv}$ in het kritisch punt verkrijgen. Wat de eerste grootheid betreft (de verandering van de dampspanning met de temperatuur), hierover zijn onderzoekingen gedaan door D i e t e r i c i (147) wiens uitkomsten niet overeenstemmen met de met behulp van de formule van V a n d e r W a a l s afgeleide waar-

1) B a r t o l i (51) vindt methylalcohol bij hoogere temperaturen steeds beter geleidend voor electriciteit. De geleidbaarheid houdt echter plotseling op bij het passeeren van de kritische temperatuur.

2) L a d e n b u r g (11) en S c h i f f (43) verrichtten eveneens bepalingen volgens deze methode.

3) W o l f f (3a) vond in sommige gevallen, wanneer de capillaire buis zeer weinig onder de vloeistofoppervlakte stond gelijkheid der menisci bij de kritische temperatuur.

den. Berekeningen van de tweede grootheid $\left(\frac{RT}{pv}\right)$ bij het kritisch punt, uit resultaten van verschillende onderzoekers voor talrijke stoffen werden o. a. verricht door Young (149); Keesom (168*b*) berekent eveneens deze grootheid uit zijne waarnemingen.

§ 3.

Methoden ter berekening van kritische constanten.

Behalve door meer of minder directe experimenteele bepalingen van den kritischen toestand, kan men, op grond van de theoretische beteekenis, die daaraan wordt toegekend, afleiden welke waarden men aan de kritische grootheden moet toekennen en omgekeerd uit de overeenstemming der verschillende bepalingen afleiden, dat de kritische toestand werkelijk de beteekenis heeft, die de theorie daaraan toeschrijft.

Het eerste voorbeeld van eene berekening der kritische constanten, is de beroemde afleiding van de door Andrews bepaalde kritische grootheden van koolzuur door Van der Waals (7*a*) uit zijne toestandsvergelijking, in welke de constanten bepaald waren met behulp van Regnault's waarnemingen voor de afwijkingen van het koolzuur van de wet van Boyle—Gay-Lussac Voor aethyleen, waarvan de kritische toestand nog niet waargenomen was, vond Van der Waals experimenteel dezelfde kritische temperatuur, als welke hij uit de isothermen door berekening afleidde; een tweede niet minder merkwaardige voorspelling was die van de kritische temperatuur, die voor lucht gevonden zou worden, terwijl ik niet wil nalaten ook te wijzen op zijne schatting dat de kritische temperatuur van waterstof niet veel van -273° verwijderd zou zijn.

Naarmate de toestandsvergelijking zich nauwkeuriger bij de waarnemingen aansluit is ook eene betere overeenstemming

van de berekende en de waargenomen grootheden te verwachten. Zoo berekende Sarrau (37) uit de formule van Clausius $\left(p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{\beta}{(v+\beta)^2}\right)^{1)}$ in welke eene empirische correctie van de vergelijking van Van der Waals is opgenomen) door de voorwaarden bij het kritisch punt $\frac{dp}{dv} = 0$ en $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ in te voeren, terwijl de constanten bepaald waren uit de waarnemingen van Amagat, de kritische temperatuur en druk van zuurstof, waarvoor hij $-105^{\circ},4$ en $48,7$ atm. vond. In aanmerking genomen, de moeilijkheden van de experimenteele bepalingen, van welke hij uitging en de onzekerheid van de extrapolatie door eene formule waarvan de constanten zijn bepaald uit waarnemingen tusschen 15° en 100° is de overeenkomst met de experimenteele resultaten ²⁾ bevredigend.

Voor koolzuur vond Sarrau (47) $t_k = 32,7$ en $p_k = 75,64$, welke waarden natuurlijk met fouten behept zijn, die het gevolg zijn van de nog steeds niet volkomen voorstelling in eene toestandsvergelijking. ³⁾

Zeer nauw bij de waargenomen isothermen over een groot gebied van temperatuur en dichtheid aansluitende empirische formules in reeksvorm zijn in Med. n^o. 74 van het Nat. Lab. gegeven. ⁴⁾ Daaruit blijkt dat er een systematisch verschil bestaat tusschen de kritische grootheden welke men uit dergelijke formules afleidt en de waargenomen grootheden. Dit heeft geleid tot het invoeren van eene storingsfunctie in de toestandsvergelijking, eene functie welke alleen in de nabijheid van den kritischen toestand merkbare waarden verkrijgt. Zij is

1) Zie ook Duhem (49) en Stoletow (31) die de vergelijking van Clausius toetst aan de experimenteele gegevens van Sajontschewski (33).

2) Wroblewski (38) vond experimenteel -118° en $50,5$ atm. Olszewski (C. R. 100, 940, 1885) $-118^{\circ},8$ en $50,5$ atm.

3) Zie over de berekening van de constanten in de vergelijking van Clausius, Kuenen, Proefschrift, Leiden 1892.

4) Archives Néerlandaises, Série II, t. VI, p. 874—888, 1901.

door Kamerlingh Onnes en Keesom behandeld in het Zitt. Verslag Kon. Akad. van Wetenschappen van 29 Febr. 1908. Alleen wanneer deze storingsfunctie bekend is kan men juiste waarnemingen van de kritische constanten uit de door interpolatie gevonden empirische isothermen afleiden.

Eene andere methode ter berekening van kritische constanten is die berustende op de in de inleiding tot dit overzicht aangehaalde wet van de overeenstemmende toestanden van Van der Waals. Guldberg (27) en Amagat (135) in 't bijzonder hebben zich van deze methode bediend. Natanson (170) past deze methode toe door gebruik te maken van de gevolgtrekking van die wet, dat van alle stoffen de kritische coëfficiënt $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ dezelfde waarde heeft, als v_k en k op de moleculaire gewichtshoeveelheid betrekking hebben ¹⁾.

Volgens andere onderzoekers is de kritische temperatuur, die door sommigen ²⁾ absoluut kookpunt genoemd wordt, te berekenen uit de kookpunttemperatuur. Guldberg (57) geeft aan, dat de betrekking tusschen beide temperaturen voor verschillende stoffen niet constant is doch zich niet veel van eene middelwaarde $\frac{3}{2}$ verwijderd. Uit eene uitgebreide serie waarnemingen leidt Guye (64) af, dat de kritische temperatuur bij benadering twee keer de kookpunttemperatuur is onder 20 mm. druk en ongeveer 1,55 keer die onder den dampkrings druk. Pawleski (30) merkt zijnerzijds een constant verschil op tusschen kritische temperaturen en kookpunten van homologe verbindingen van organische stoffen, ³⁾ terwijl Vincent en Chappuis (48, 49) uit nauwkeurige waarnemingen van zoo zuiver mogelijke stoffen deze verschillen niet constant vinden; voor isomeren blijken noch de kritische temperaturen noch de verschillen met de kookpunttemperaturen

1) Zie ook Natanson (130).

2) In navolging van Mendelejeff.

3) Bartoli (41) vindt aanmerkelijke verschillen in deze zoogenaamde constanten. Nadeschdine (39) constateert het afnemen dezer constanten in een homologe reeks bij toeneming van het moleculair gewicht.

constant. Aan de wet der overeenstemmende toestanden wordt door normale stoffen voldoende voldaan om te kunnen zeggen dat dergelijke bepalingen als hier gebruikt zijn, slechts ruwe benaderingen kunnen zijn.

De berekening van de kritische temperatuur door Thorpe en R ü c k e r (44, 45) is gegrond op de formule van M e n d e l e j e f f:

$\frac{v_o}{v_b} = 1 - k t$, waarin k eene grootheid is die verschilt

voor verschillende stoffen, doch onafhankelijk is van de temperatuur. Uit deze formule en de afleiding van V a n d e r W a a l s die voor het produkt van de uitzettingscoëfficiënt onder constanten druk en de absolute kritische temperatuur

$\left(\frac{1}{v_t} \frac{dv_t}{dt} \times T_k = C\right)$ een voor alle stoffen bij overeenstemmende

temperaturen constante waarde vindt, vinden zij dat:

$\frac{1}{k} = \frac{T_k}{c} + t$. en dat $\frac{1}{c} = a - \frac{T}{T_k}$ moet zijn, waarin a eene

constante is voor alle stoffen en temperaturen. Thorpe en

R ü c k e r komen hieruit tot de formule $\frac{D_t}{a T_k - T} =$

$\frac{D_o}{a T_k - 273}$ waarin voor a de experimenteel gevonden waarde

(ongeveer 2) wordt gesubstitueerd. Indien dus twee dichtheden eener vloeistof bij temperaturen beneden het kookpunt bekend zijn, kan men hieruit bij benadering de kritische temperatuur vinden. ¹⁾

G u y e (63) maakt behalve van den benaderden regel dat

de kritische coëfficiënt $\left(\frac{T_k}{p_k}\right)^2$ evenredig is aan de b van

1) Bartoli en Stracciati (39, 40) voeren berekeningen van de kritische temperatuur uit met behulp van deze formule voor een aantal koolwaterstoffen en toonen aan dat de formule waarden geeft voor T_k , die veranderlijk zijn met de temperatuur T ; de formule blijkt slechts van toepassing op grooten afstand van het kritische punt bij vloeistoffen, waarvan men de uitzetting heeft kunnen bestudeeren, terwijl voor T temperaturen beneden het normale kookpunt moeten genomen worden.

2) G u y e noemt deze verhouding de kritische coëfficiënt; dit quotient werd reeds door D e w a r (Phil. Mag. 18, p. 210, 216, 1884) behandeld.

Van der Waals, die hij het covolumen noemt, gebruik van den benaderingsregel, dat deze grootheid b evenredig is met het moleculair brekendvermogen, zoodat ook de kritische coëfficiënt evenredig is aan het moleculair refractie vermogen. Hij vindt voor de coëfficiënt de waarde 1,8 en komt zoo tot de formule $\frac{T_k}{p_k} = \frac{mR}{1,8}$, waarin m het moleculair gewicht en R het moleculair brekend vermogen voorstelt.¹⁾

Mathias (61) maakt ter berekening van de kritische dichtheid gebruik van den regel, dat de dichtheid van eene vloeistof, wanneer men zich zoover mogelijk van het kritisch punt verwijderd, nadert tot drie keer de kritische dichtheid; 2) de experimenteele gegevens van Young (83) geven hiervan eene verificatie.

Tot de meer bekende indirecte methoden ter bepaling van het kritisch volume eener stof (en dus van de kritische dichtheid) behoort die, waarbij van de wet van den rechtlijnigen diameter wordt gebruik gemaakt (Mathias 79, 80).

Deze methode, door Amagat (89) en Young (83), Cailletet en Mathias (53) gebezigd, berust op het volgende. In een zorgvuldig gecalibreerde buis worden bij constante temperatuur de volumina van vloeistof en verzadigde damp bepaald, terwijl de totale hoeveelheid bekend is. Men heeft dus de vergelijking: $v\delta + v'\delta' = P$. Verdampst men een bekend volume v_1 en bepaalt de hoeveelheid ontstane verzadigde damp, dan heeft men: $\frac{v_1}{v_1'} = \frac{\delta'}{\delta}$, zoodat beide dichtheden dan bekend zijn. Voor verschillende temperaturen kan men beide dichtheden bepalen, daarmede voortgaan tot dicht bij de kritische temperatuur en de gevonden waarden als ordinaten tegen de temperatuur als abscis uitzetten. Zoo verkrijgt men twee krommen, welke in het kritisch punt moeten

1) Ook Heilborn (72) berekent deze coëfficiënt uitgaande van $b = 4\sqrt{2} \times \frac{n^2-1}{n^2-2}$ en vindt 1.806, welke waarde met die van Guye overeenstemt.

2) in overeenstemming met $v_k = 3b$.

samenkomen. ¹⁾ *Mathias* merkte nu op dat beide krommen stukken van een parabool waren doordat de punten die de ordinaten tusschen beide takken middendoor deelen op eene rechte lijn waren gelegen, zoodat de kritische dichtheid kan worden gevonden door de lijn door te trekken tot waar zij de parabool snijdt. ²⁾ Bij latero waarnemingen merkte *Young* (149) op dat de diameter veelal eenigszins gekromd is. ³⁾ De kromming is echter zeer gering, zoodat de kritische dichtheid kan berekend worden uit de gemiddelde dichtheden van vloeistof en damp bij temperaturen vanaf het kookpunt tot $0^{\circ},5$ onder de kritische temperatuur. De fout die daarbij wordt gemaakt schat *Young* op 0,1 à 0,25%; bij berekening uit de gemiddelde dichtheden beneden het kookpunt wordt de fout veel grooter.

Behalve op de zoeven beschreven wijze trachtte *Mathias* (97) de kritische constanten van de eene stof af te leiden uit de kritische constanten van andere, die daarmede in een scheikundig verband staan. Bij eene serie stoffen afgeleid van de eerste door substitutie van een atoom waterstof door de radicalen van methyl, propyl. etc. vond hij dat de kritische dichtheden (Δ) varieerden volgens eene continue functie van het totaal gewicht van het molecuul. Hij verkreeg regelmatige krommen met een asymptoot evenwijdig aan de x as, door de waarden van Δ als ordinaten en n (het aantal atomen C dat voor H gesubstitueerd wordt) als abscissen uit te zetten.

Ten slotte vermelden wij nog de berekeningen van *Guye*

1) *Von Hirsch* (144) wijst er op dat tot dicht bij de kritische temperatuur nog vloeistof en damp in het buisje aanwezig moeten zijn en dus niet beneden de kritische temperatuur het buisje reeds geheel met vloeistof gevuld mag zijn of slechts damp bevatten.

2) Zie hierover ook: *J. J. van Laar*, *Z. f. phys. Chemie* 11, 661, 1893 en *A. J. Batschinski*, *Z. f. phys. Chemie* 41. 741, 1902.

3) *Keesom* 168b, p. 83, kan uit zijne waarnemingen met zeer zuiver koolzuur niet met zekerheid eene afwijking van de rechtlijnigheid constateren. *Kamerlingh Onnes* en *Keesom* (173) vinden in verband met de door mij gevonden kritische dichtheid van koolzuur (Hoofdstuk IV § 6) de kromming van den diameter in de nabijheid van het kritisch punt bevestigd.

en B a u d (154) van de kritische temperatuur en die van den kritischen druk van D u t o i t en F r i e d r i c h (155) uit de vergelijking van R a m s a y en S h i e l d s voor de oppervlaktespanning. ¹⁾

G u l d b e r g (54) berekent de kritische temperaturen van eene serie metalen; hij maakt daarvan gebruik van eenige door hem daartoe afgeleide grootheden ($\alpha T_k = \text{const.}$; $\frac{\beta T_k}{m v} = \text{const}$ en $\frac{m \rho}{T_k} = \text{const.}$, waarin α de uitz. coëff.; β de coëff. van samendrukbaarheid, v het vol. van de gewichtseenheid, m het mol, gew. en ρ de smeltingswarmte voorstelt). Voor kwik vindt hij ongeveer 1000° , ²⁾ terwijl H a p p e l ³⁾ uit zijne berekeningen 1370° vindt.

§ 4.

Waargenomen dichtheden boven en beneden de plaats waar de meniscus verdwenen is en verschillen in kritische temperatuur bij dezelfde stof.

Hoewel volgens de theorie van A n d r e w s - v a n d e r W a a l s na het verdwijnen van den meniscus de stof (afgezien van de werking der zwaartekracht) homogeen over de ruimte, die zij inneemt, verdeeld moet zijn en het verdwijnen van den meniscus slechts bij ééne temperatuur kan geschieden, gaven verschillende onderzoekingen daarvan afwijkende uitkomsten. In deze para-

1) Als A de oppervlakte spanning is van eene vloeistof in aanraking met haar damp; m het moleculair gewicht en v het specifiek volume van de vloeistof dan luidt deze vergelijking: $A (m v)^{2/3} = k (t_k - t - d)$ waarin k en d twee constanten zijn.

2) G u l d b e r g strekt zijne beschouwingen uit tot den vasten toestand; hij onderstelt dat ééne toestandsvergelijking zoowel den gasvormingen, den vloeistof- als den vasten toestand omvat. De ware toestandsvergelijking bestaat volgens hem waarschijnlijk uit eene oneindig voortloopende reeks.

3) Ann. der Phys. 13 (1904) p. 340.

graaf zullen eenvoudig de onderzoekingen ¹⁾ worden vermeld, terwijl in de volgende de oorzaken dezer schijnbare afwijkingen zullen worden besproken.

Dat in een buisje van Cagniard de la Tour de meniscus verdwijnt op verschillende hoogten van de buis al naar gelang van de hoeveelheid stof, die in het buisje gebracht is, werd door Galitzine (166) waargenomen; hij ziet hierin het bewijs van de onderstelling dat het verdwijnen van den meniscus geen kenmerk is voor de gelijkheid der dichtheden van vloeistof en damp. Uit zijne waarnemingen (93) van het verdwijnen en optreden van den meniscus met behulp van acht buisjes met verschillende hoeveelheden aether gevuld, leidde Galitzine, af dat de temperatuur van het verdwijnen nagenoeg onafhankelijk is van de vulling; eene uiterst geringe stijging met de vulling acht hij niet onmogelijk; ²⁾ de stijging ligt echter binnen de grenzen van eene mogelijke fout in 't bepalen der kritische temperatuur. Voor de temperatuur, waarbij de meniscus bij afkoelen weer optreedt, vindt Galitzine een lager bedrag dan voor die, waarbij de laatste sporen van den meniscus verdwijnen. ³⁾ Ook zijne in § 2 van dit overzicht vermelde waarnemingen ⁴⁾ geven bij de kritische temperatuur groote dichtheidsverschillen, die zonder roeren der stof ver boven de kritische temperatuur nog vrij aanzienlijk zijn. Tot de conclusie, dat eene stof boven de kritische temperatuur bij verschillenden druk verschillende dichtheden kan hebben, brengen hem zijne proeven met U vormige buisjes, waarin

1) Zoowel die welke met de theorie in overeenstemming zijn als die welke er schijnbaar van afwijken.

2) Dit is in tegenspraak met de uitkomsten van Battelli (88), die juist het omgekeerde vindt, evenals Zambiasi (121)

3) Stoleto w (76) merkte reeds vroeger op dat eene onnauwkeurigheid van waarneming hierbij zeer licht optreedt; ongetwijfeld het gevolg daarvan dat het allereerste optreden niet juist kan worden waargenomen en dat de eerste waarneming eerst bij eene lagere temperatuur geschiedt. De fout is dezelfde als waaraan men bloot staat wanneer men den toestand van verzadigden damp wil bepalen door het dauwpunt te zoeken.

4) Galitzine en Wilip (146).

zich twee hoeveelheden aether, gescheiden door een kwikkolom bevonden. Daarbij nam hij waar, dat de kwikkolom ver boven de kritische temperatuur nog niet tot rust was gekomen.

Door K u e n e n (142) werden de proeven van Galitzine met U-vormige buisjes, herhaald; zijne waarnemingen voerden tot uitkomsten, die, wanneer de verschillende foutenbronnen in aanmerking werden genomen beter met de theorie van Andrews - Van der Waals overeenstemden. De fouten bij dergelijke proeven gemaakt komen voort uit de ongelijkheid van temperatuur, de onzekerheid van den vorm der vloeistofoppervlakken, het zich bevinden van uiterst fijne vloeistofdruppeltjes tusschen glas en kwik, de verandering van de doorsnede van de buis en de afleesfouten, welke afhangen van verschillende belichting en verschillende instelling van den kijker. Slechts bij één buisje vond K u e n e n tamelijk groote dichtheidsverschillen (3° C. boven T_c , 8%), die echter zeer veel kleiner blijven dan de door Galitzine gevondene.

In 'talgemeen waren de dichtheidsverschillen van eene andere orde van grootte en werd de grootste dichtheid niet gevonden in het been dat met vloeistof gevuld was doch in dat, waarin zich de damp bevond, wat volkomen in tegenspraak is met de resultaten door Galitzine gevonden.

Door C a i l l e t e t en C o l a r d e a u (59) werden onderzoeken gedaan over de dichtheid van koolzuur in een O-vormig buisje beneden gescheiden door zwavelzuur. Boven de kritische temperatuur vonden zij verschil in hoogte der beide zwavelzuurniveau's, wat hen tot ongelijke dichtheid der beide koolzuurkolommen deed besluiten.¹⁾ In afwijking van deze waarnemingen vond Villard (117) bij de kritische temperatuur volkomen gelijke dichtheden van vloeistof en damp in een O-vormig buisje, daar het kwik in beide beenen volkomen op dezelfde hoogte stond. Bij afkoeling was de condensatie in beide beenen volmaakt dezelfde

1) Hetzelfde wordt waargenomen door Z a m b i a s i (74, 75) met aether boven kwik in een O-vormig buisje. Bij 193° C. verdween de meniscus, terwijl beide kwikkolommen nog een hoogteverschil vertoonden.

terwijl ten slotte zich in elk van beide gelijk hoeveelheden vloeistof bevonden.¹⁾ Teneinde de al of niet gelijkheid der temperatuur te kunnen beoordeelen smelt Villard (138) boven en beneden in een cilindrisch buisje een thermometer in. Bij omkeering van het buisje blijkt de stof homogeen te zijn bij gelijke aanwijzing der thermometers, heterogeen indien dit niet het geval is.

Vond dus Villard zijne waarnemingen in overeenstemming met de theorie, in geenen deele was dit het geval met de Heen. Deze vindt (84) evenals Galitzine, dat de dichtheid van de verzadigde damp bij de kritische temperatuur afhangt van de vulling, terwijl door hem in verschillend gevulde buisjes ook geringe verschillen in kritische temperatuur (temperatuur van het verdwijnen van den meniscus) worden waargenomen. Hij concludeert, dat bij eene bepaalde temperatuur een oneindig aantal verzadigde dampen kunnen voorkomen met verschillende dichtheden en dat de toestand van eene stof niet altijd bepaald is door temperatuur en druk.

Dat na het verdwijnen van den meniscus dichtheidsverschillen overblijven, vindt de Heen uit zijne proeven met een buisje van Cagniard de la Tour (94) en met den door hem geconstrueerden toestel, dien hij „analysateur de l'état critique” noemt (137). Hij leidt hieruit af, dat bij de kritische temperatuur twee uiterste gemiddelde dichtheden voorkomen, de eene betrekking hebbende op de buis uitsluitend met damp gevuld (meniscus onderin), de andere betrekking hebbende op de buis uitsluitend gevuld met vloeistof (meniscus bovenin) en dat het bestaan van één kritische

1) Omtrent de proeven van Villard, merkt Wesendonck (123) op dat Villard voor stikstofoxyduul $38^{\circ},8$ en voor koolzuur $31^{\circ},7$ als temperatuur vindt waarbij geen niveauonderscheid meer in de beide beenen van een O-vormig buisje, bestaat en dat deze temperaturen hooger zijn, dan die door Amagat en Chappuis waargenomen werden. Hij meent dat ook uit de proeven van Villard besloten kan worden tot een temperatuurgebied, waarin de vloeistoftoestand nog blijft bestaan ofschoon de meniscus reeds verdwenen is.

dichtheid een absoluut fictief iets is, terwijl zij nooit direct is waargenomen. ¹⁾ Van deze groote dichtheidsverschillen welke de Heen boven de kritische temperatuur met den analysateur had meenen aan te toonen werd bij herhaling in het Nat. Lab. te Leiden (172) met een dergelijk toestel niets gevonden en kon, wat de overblijvende kleine verschillen betrof, na het aanbrengen van eene temperatuurcorrectie tot gelijkheid van dichtheden worden besloten. Mijne eigen onderzoekingen (Hoofdstuk II) toonen voldoende aan, dat dergelijke dichtheidsverschillen, indien voor druk- en temperatuurevenwicht wordt gezorgd, in zuivere stof niet bestaan. ²⁾

Op dezelfde wijze als door de Heen werden ook door Traube (159) onderzoekingen verricht over het kritisch punt met behulp van een U-vormig buisje gevuld met aether. Traube meent, dat wie eens deze verschijnselen nauwkeurig heeft beschouwd, niet kan begrijpen hoe men kan meenen, dat boven de kritische temperatuur eene stof homogeen is. Ter bepaling van de dichtheden van zwavelkoolstof bij verschillende temperaturen maken Traube en Teichner (160, 167 en 168) gebruik van glazen bolletjes, die in de stof op verschillende hoogten zweven. De dichtheden dier bolletjes werden bepaald door het zweven in aether waar te nemen, van welke stof de dichtheden bij verschillende temperaturen bekend zijn uit de waarnemingen van Young. Bij de kritische temperatuur vinden zij verschillen in dichtheid van 30 % boven en beneden de plaats waar de meniscus verdween. ³⁾

In een dergelijk buisje nam Traube 0°,6 boven de

1) Uit de diagrammen van Magat voor koolzuur en aether leidt de Heen (140) de verhouding tusschen vloeistof- en dampdichtheid bij het kritisch punt af, welke verhouding hij ook experimenteel met den analysateur bepaalt. Als gemiddelde waarde vindt hij 2. (Zie ook de Heen (152), de Heen en Dwelshauvers-Dery (153) en Dwelshauvers-Dery (156).)

2) Zie ook de Heen (173a) in welk schrijven de Heen dit toestemt.

3) Zie hierover uitvoeriger Hoofdstuk IV, waar dergelijke proeven door mij met koolzuur verricht, worden beschreven.

kritische temperatuur zwakke maar duidelijke nevelverschijnselen waar ¹⁾ en wijt dit aan eene heterogeniteit der materie boven de kritische temperatuur ²⁾.

Zooals reeds werd vermeld vond *Zambiasi* (74, 75) de temperatuur van het verdwijnen van den meniscus in verschillende buisjes niet dezelfde, wel geschiedde het verdwijnen in hetzelfde buisje steeds bij dezelfde temperatuur. Hierover merkt *Zambiasi* nog op, dat *Amagat* den meniscus van CO_2 deed verdwijnen bij $30^{\circ},5$ door eene langzame drukvermeerdering, en de meniscus bij enkel verwarmen bij $31^{\circ},35$ verdween, terwijl toch indien er één temperatuur T_k bestond deze onafhankelijk van den druk moest zijn. Volgens *Zambiasi* heeft dan ook het verdwijnen van den meniscus juist bij T_k plaats, indien het volume juist het kritisch volume is. Bij kleiner volume zou dan de stof na elkaar in de volgende toestanden komen: verdwijning van den meniscus, druk gelijk aan den kritischen druk, temperatuur gelijk aan de kritische temperatuur. ³⁾ Ook *Wesendonck* (119) leidt uit zijne onderzoekingen af dat er geen homogeniteit bestaat van vloeistof en damp bij de kritische temperatuur; de stof zou volgens hem slechts de eigenschap verliezen zich als een door een' meniscus begrensde massa af te scheiden. De verschijnselen doen hem denken aan eene kritische over-

1) Zie over nevels ook *H. Kamerlingh Onnes* en *W. H. Keesom* (173).

2) Verschil in dichtheid na het verdwijnen van den meniscus wordt ook waargenomen door *Barus* (136) die een met koolzuur gevuld buisje projecteert en daarbij opmerkt dat niet tegelijkertijd een scherp beeld van vloeistof en damp is te verkrijgen. Bij de kritische temperatuur zou dit verschil moeten verdwijnen wat echter niet het geval is. *Ansdell* (14) daarentegen die het verschil der volumina van vloeistof en damp tot $\frac{1}{4}^{\circ}$ onder de kritische temperatuur waarnam, leidt daaruit af dat de verhouding voorzoover hij kon nagaan tot 1 nadert.

3) *Ramsay en Young* (99) schrijven alle verschillen door de *Heen Zambiasi*, *Galitzine* en *Battelli* gevonden, uitsluitend aan experimenteele fouten toe, als ongelijke verwarming en verontreiniging der stof met lucht of een permanent-gas. *Battelli* (100) geeft echter deze fouten niet toe.

gangszône, terwijl de nevelvorming boven de kritische temperatuur en in het bijzonder de parelende beweging bij het omkeeren aantoonen, dat men niet met eene volkomen gelijkmatige gasmassa te doen heeft ¹⁾.

De onderzoekingen van Ramsay (17) over den overgang van vloeistof en damp bij het kritisch punt, waarop hij eene van de theorie van Andrews — Van der Waals afwijkende theorie grondt, ²⁾ behoeven hier niet uitvoerig besproken te worden, daar Ramsay (20) zelf zijne theorie herroept; de door hem gevonden afwijkingen vindt hij verklaard door experimenteele fouten o. a. in de waarneming van de temperatuur, die wel gelijk was aan de temperatuur van het proefbuisje, doch niet aangaf die van de vloeistof, die zich erin bevond.

Door enkele onderzoekers werd, ten einde de homogeniteit der stof bij het kritisch punt te beoordeelen gebruik gemaakt van gekleurde stoffen, die in de vloeistof oplosten. Zoo neemt Hagenbach (151) waar, dat bij verwarming van zwavelzuur waarin een gekleurd zout is opgelost, boven de kritische temperatuur de onderste helft veel sterker gekleurd blijft dan de bovenste. ³⁾

Iets dergelijks wordt waargenomen door Cailletet en Colardeau (59) die jodium oplossen in koolzuur; ⁴⁾ den

1) Later schrijft Wesendonck (145) deze verschijnselen toe aan geringe temperatuurverschillen, onzuiverheid van de stof, de werking der zwaartekracht en de viscositeit der stof, welke invloeden in § 6 en § 7 van dit overzicht worden behandeld. Na het verdwijnen van den meniscus neemt Wesendonck boven de kritische temperatuur bij omkeeren steeds eene parelende beweging waar, die echter na herhaald omkeeren verdwijnt. Wordt dan langzaam afgekoeld zoo vult de optredende nevel het buisje over de geheele lengte; in het midden vormt zich een dichtere nevelring, waaruit de meniscus ontstaat.

2) Hannay (18) wijst op de onhoudbaarheid van deze theorie.

3) Hannay en Hogarth (15, 18) doen onderzoekingen over de oplosbaarheid van vaste stoffen in gassen. Zij vinden dat vaste stoffen in gassen onder een bepaalden druk oplossen; uit onderzoekingen met joodkali opgelost in alcohol concluderen zij tot de continueit van den gas- en vloeistofoestand.

4) Zie ook § 1 van dit overzicht.

meniscus zien zij op de gewone wijze verdwijnen, doch de kleur blijft in dat deel van het buisje, waarin zich eerst vloeistof bevond. Hieruit maken zij de gevolgtrekking dat de vloeistof blijft bestaan na het verdwijnen van den meniscus en de verdamping boven het kritisch punt blijft doorgaan; dat vloeistof en damp dus niet dezelfde dichtheid hebben doch zich in alle verhoudingen in elkaar kunnen oplossen, zoodat na schudden een homogeen mengsel gevormd wordt.¹⁾ Dat deze onderzoekers vergeten, dat zij met een mengsel te doen hebben in plaats van met een enkelvoudige stof, wordt terecht door *Stoletow* (76) aangevoerd.

In verband met de proeven over de al of niet gelijke dichtheid bij het kritisch punt, vermelden wij nog de onderzoekingen over vloeistof en damp beneden dit punt. In tegenstelling met de fundamenteele theorie, waarbij de temperatuur den druk bepaalt, onafhankelijk van de hoeveelheid stof en den vorm van het buisje vond *Battelli* (61) dat de druk bij gegeven temperatuur afhing van de relatieve volumina vloeistof en damp. Bij nauwkeurige onderzoekingen met isopentaan vindt *Young* (110) deze resultaten echter niet bewaarheid.²⁾ De onregelmatigheden moeten aan onzuiverheden worden toegeschreven wat *V. A. Julius*³⁾ experimenteel met de micromanometer van *Smits* aantoot. *Grimaldi* (85) trachtte uit het isothermennet van *Amagat* (89) de wet af te leiden dat de maximum spanning van eene verzadigde damp onafhankelijk is van het volume bij een gegeven temperatuur, doch vond deze in de nabijheid van het kritisch punt niet bevestigd (door te onderstellen dat in het door *Amagat* gebruikte koolzuur een spoor lucht aanwezig was, zijn deze afwijkingen te verklaren gelijk in § 5 van dit overzicht nader wordt toegelicht).

1) *De Heen* (152); *De Heen en Dwelshauvers-Dery* (153).

2) Evenmin als *Tammann*, *Wied. Ann.* t. 32. 1887; en *Keesom* (168b).

3) *Arch. Neerl.* (2) t. I, 1898.

§ 5.

**Zoogenaamde afwijkingen van de theorie Andrews — Van
der Waals, voor zoover zij voortkomen uit tempera-
tuurverschillen, onzuiverheden en invloed
der zwaartekracht.**

De groote samendrukbaarheid en daarmede samenhangende eigenschappen van de stof in en nabij het kritisch punt, hebben tengevolge dat verschillende omstandigheden, die bij het experiment noodzakelijk of waarschijnlijk optreden, een grooten invloed op den toestand der stof in de nabijheid van het kritisch punt uitoefenen. Wij hebben in de vorige § reeds vermeld dat verschillende physici die zich van den invloed dier omstandigheden niet genoegzaam rekenschap gaven, meenden experimenteele verschijnselen te constateeren, die met de eenvoudige voorstellingen van Andrews - Van der Waals niet zouden zijn overeen te brengen. Hierbij moet echter in de eerste plaats in het oog worden gehouden, dat de eenvoudige theorie slechts evenwichtstoestanden behandelt, terwijl juist bij het kritisch punt gemakkelijk verdragingsverschijnselen optreden, zoodat verschillende onderzoekers overgangstoestanden voor evenwichts- of eindtoestanden hebben aangezien. Wij zullen dus de afwijkingen behandelen onder twee hoofden: I. Overgangstoestanden. II. Eindtoestanden.

I. Overgangstoestanden.

Zeer kleine veranderingen in temperatuur, druk en samenstelling voeren in de nabijheid van den kritischen toestand tot groote veranderingen in de dichtheid. Een groot aantal van de zoogenaamde afwijkingen zijn niet anders dan gevolgen van onregelmatige temperatuurveranderingen. Aan deze zijn b.v. de „schlieren” ¹⁾ (striae) toe te schrijven die zich bij afkoeling van boven tot beneden de kritische temperatuur vor-

1) Strooperige warrelingen.

men. Niet alleen temperatuurschommelingen¹⁾ doch ook mechanische vibraties kunnen tot afwijkingen aanleiding geven. Zoo merken Bradley, Browne en Hale (168a) op hoe een nevel ontstaat door mechanische trillingen, die wanneer zij snel verlopen noodzakelijk temperatuursveranderingen tengevolge hebben.

De regelmatige systematische afwijkingen in druk, temperatuur en samenstelling zijn te brengen onder twee hoofden :

a. langzame verspreiding van temperatuurveranderingen (langzame temperatuurvereffening),

b. langzame diffusie van bijmengselen.

a. Wanneer in een buisje eene stof zich in twee fasen bevindt, die met elkaar in evenwicht zijn beneden de kritische temperatuur, zoo zal bij verwarming tot boven de kritische temperatuur eerst na betrekkelijk langen tijd het evenwicht tot stand komen. Dit is het gevolg hiervan, dat bij verwarming der beide fasen een verschil in gehalte blijft bestaan. Tengevolge van dit verschil in gehalte, al is het ook uiterst gering, moet er eene hoeveelheid stof in het buisje van beneden naar boven gaan. Bovendien ontstaan temperatuurverschillen door de samendrukking van den damp en de uitzetting van de vloeistof, die met het vereffenen van het drukverschil gepaard gaan. Wanneer men dan ook bij de proeven gebruik maakte van de hulpmiddelen om het tot stand komen van het evenwicht te bevorderen, zooals het telkens omkeeren van het buisje (Gouy 92) of het aanbrenge van een roerder (Kuenen 142) dan zag men de overgangstoestanden verdwijnen. Gouy maakt dan ook een scherp onderscheid tusschen „état variables” en „état final”, welke laatste toestand eerst na herhaaldelijk omkeeren van het buisje wordt verkregen.

In het algemeen vereffenen temperatuurverschillen die eenmaal bestaan zich slechts langzaam, wat reeds uit den steilen loop der adiabaten in het *p. v.* diagram is af te leiden. Duhem (71)

1) Stoletow (76).

wijst er op hoe evenwichtsverstoringen in eene stof in de nabijheid van den kritischen toestand verschillen in p , ζ en T te weeg brengen, die oneindig klein zijn ten opzichte van de dichtheidsverschillen, die vereffend moeten worden. Dat er inderdaad temperatuurverschillen ontstaan werd experimenteel aangetoond door Villard (117) en Kamerlingh Onnes (172); door laatstgenoemden werd, langs grafischen weg uit de isothermen van Amagat den invloed van temperatuurverschillen op het dichtheidsverschil nagegaan; door de berekening van K u e n e n (med. 11, p. 17 van het Nat. Lab. te Leiden) uit de isothermen van Clausius was reeds gebleken, dat deze invloed niet zonder beteekenis is. ¹⁾ Villard (138) die bij zijne proefneming gebruik maakte van een buisje van Cagniard de la Tour waarin boven en beneden thermometers zijn ingesmolten, wijst bovendien op den langen tijd, die verloopt, voordat beide na de verdwijning van den meniscus gelijk aanwijzen en verklaart dit hierdoor, dat de vloeistof wegens hare grootere soortelijke warmte per volumeenheid minder snel verwarmd wordt dan de damp, terwijl de verdamping bovendien eene afkoeling van de vloeistof medebrengt. Dat temperatuurveranderingen van slechts enkele duizendste graden per uur, vrij sterke veranderingen geven in de eigenschappen der stof in de onmiddellijke nabijheid van het kritisch punt wordt door G o u y (104) opgemerkt. Bovendien wijst hij er op, dat wanneer bij eene bepaalde temperatuur het scheidingsvlak meer en meer diffuus is geworden en de reflexie van den meniscus niet meer is waar te nemen, abnormale verschijnselen in de lichtbreking op die plaats in een 2 à 3 mm. dikke laag ontstaan, welke transformatie zich volgens G o u y in een interval van 0°,001 afspeelt, waarna de stof homogeen is.

1) Met behulp van de formule van Clausius berekent K u e n e n het temperatuurverschil, dat overeenkomt met een verschil in volume bij constanten druk in de nabijheid van het kritisch volume; 4°. boven de krit. temperatuur vindt hij voor 0°.05 temperatuurverschil 3% verschil in volume en 5°. boven de kritische temperatuur voor 0°.11 temperatuurverschil 1% verschil in volume.

b. Experimenten, die voeren tot het waarnemen van dichtheidsverschillen, zooals hiervoor (§ 4) werden beschreven,¹⁾ zijn ook grootendeels te verklaren uit bijmengselen, die langzaam door de stof diffundeeren.

Bij de verklaring, dat de overgangstoestanden bij het kritisch punt spoedig verdwijnen door roeren en omkeeren van het buisje wordt door K u e n e n (111) aan vertragsverschijnselen gedacht, die te verklaren zijn zoo er eenigen invloed aan de onzuiverheden wordt toegeschreven. Is er b.v. eenige lucht bijgemengd zoo bevindt deze zich hoofdzakelijk in den damp. Bij een volume kleiner dan v_k stijgt de vloeistof bij verwarming deels door uitzetting, deels door condensatie van damp, dit laatste wordt vertraagd door de aanwezigheid van lucht. Langzamerhand absorbeert de vloeistof de lucht en verspreidt deze zich door diffusie, waarna het evenwicht is hersteld. Intusschen is het buisje reeds verwarmd tot eene temperatuur boven die waarbij alles homogeen moest zijn. De afwijkingen door Galitzine (93) gevonden, zijn op deze wijze voldoende te verklaren.

Berekeningen over den invloed van bijmengselen op de dichtheid werden verricht door Verschaffelt (168c), hierbij gaat hij uit van een klein verschil in concentratie van de bijmengselen boven en beneden de plaats waar de meniscus verdwijnt en vindt den invloed hiervan op de dichtheden het grootst, indien de dichtheid in het buisje de kritische is.

De proeven van Hagenbach (151), Cailletet en Colardeau (59) en Bertrand en Lecarme (171) met oplossingen van de een of andere kleurstof in de te onderzoeken stof kunnen bezwaarlijk als voorbeelden van afwijkingen van de theorie Andrews-Van der Waals worden aangehaald; het opgeloste kleurmiddel is volkomen als een bijmengsel te beschouwen.

¹⁾ Galitzine (66); de Heen (84, 94); Galitzine en Wilip (146); Traube en Teichner (160, 168).

II. Eindtoestanden.

Ook wanneer het evenwicht is tot stand gekomen zijn er nog omstandigheden, die oorzaak zijn dat men in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand niet met de theorie A n d r e w s - V a n d e r W a a l s alleen kan volstaan om den druk, dien eene bepaalde hoeveelheid stof binnen eene bepaalde ruimte gebracht, bij eene bepaalde temperatuur uitoefent, te vinden. Men moet behalve op de capillaire- en adsorptieverschijnselen aan de wanden van de buis nog letten op den invloed van de zwaartekracht en den invloed van onzuiverheden.

a. Invloed van de zwaartekracht.

Daar de samendrukbaarheid der stof in den kritischen toestand zeer groot is, mag zooals het eerst door G o u y (86) werd aangetoond de invloed der zwaartekracht op de dichtheid niet verwaarloosd worden. Wanneer men dus in een vertikaal geplaatst buisje van boven naar beneden gaande, druk en dichtheid nagaat, moeten beide regelmatig toenemen. Deze samendrukking der stof door haar eigen gewicht werd door G o u y nagegaan. Hij berekende dien invloed voor koolzuur, waarvan de kritische isotherme bij benadering bekend is. Uit een door G o u y gegeven tabel van $\frac{v - v_k}{v_k}$ en $\frac{p - p_k}{p_k}$ (p en v voor een beginpunt; p_k en v_k voor het kritisch punt) blijkt o. a. dat in een buisje bij de kritische temperatuur over een afstand van eenige centimeters een verschil van 5% à 6% in dichtheid kan bestaan. Het verschil wordt grooter bij nadering van het kritische niveau (de plaats in het buisje waar $T = T_k$; $p = p_k$ en $v = v_k$); over een hoogte van 0,5 mm. wordt een verschil in dichtheid van 1% gevonden, terwijl over een hoogte van 0,004 mm nog een verschil van $\frac{1}{3}$ % wordt berekend.

De invloed van de zwaartekracht in buisjes van C a g n i a r d e l a T o u r bij verschillende vullingen wordt door K u e n e n (142) besproken als oorzaak van het verdwijnen van den

meniscus bij verschillende volumina en niet alleen juist bij het kritisch volume. Binnen zekere grenzen in de nabijheid van het kritisch volume kan de meniscus op verschillende hoogten in het buisje verdwijnen; waar dit geschiedt heerscht juist de kritische temperatuur en daar ter plaatse moet de kritische druk en kritische dichtheid gevonden worden. Ter verklaring geeft K u e n e n een $p-v$ diagram en beschouwt de verschillende toestanden van eene stof in eene vertikale kolom, voorgesteld door opvolgende punten van een isotherm. Ten slotte wijs ik nog op den door mij berekenden invloed der zwaartekracht, ¹⁾ waarbij de dichtheid als eene functie van de hoogte in een zuil zuiver CO_2 wordt berekend uitgaande van de toestandsvergelijking *V. s. 1.* uit mededeeling n^o 74 van het Nat. Lab. te Leiden.

b. Invloed van hoeveelheden kleine bijmengselen.

Zooals reeds in het begin van deze paragraaf is opgemerkt, is de groote invloed van onzuiverheden (bijmengselen) op de verschijnselen, die optreden wanneer de stof zich in den kritischen toestand bevindt, buiten twijfel. Het is dan ook niet te verwonderen dat de kritische constanten door bijmengselen belangrijke veranderingen kunnen ondergaan. Zoo wordt door K n i e t s c h (69) opgemerkt, dat de kritische temperatuur een nauwkeurig criterium is voor de zuiverheid van de stof ²⁾, waarbij hij het vermoeden uitspreekt, dat de verandering der kritische temperatuur van een oplosmiddel door het inbrengen van eene of andere stof, aan eene bepaalde wet zou onderworpen zijn. Behalve K n i e t s c h (131) wijst ook P i c t e t (128) er op, dat de waarneming van de kritische temperatuur eene zeer gevoelige methode ter bepaling van de zuiverheid der stof is. Volgens hem varieert

1) Hoofdstuk III van dit proefschrift.

2) Galitzine (65) constateert eene verlaging van de kritische temperatuur bij de aanwezigheid van eenig permanent gas als bijmengsel, Hannay (16) vindt verhooging van de kritische temperatuur na oplossen van eene vaste stof.

deze temperatuur onder dezelfde omstandigheden 10 tot 60 maal meer dan het kookpunt.

De groote invloed, die eene zeer geringe hoeveelheid bijmengsel op de dichtheid bij het kritisch punt heeft, werd door Villard (117) waargenomen. Deze vindt koolzuur met 0,001 volume lucht in den vloeistoestand, wat zuiverheid betreft te vergelijken met water onder een druk van 18 atmosferen verzadigd met lucht. Zooals reeds in het begin dezer § werd vermeld, werd eveneens door K u e n e n (142) en K a m e r l i n g h O n n e s (172) op den grooten invloed van bijmengselen gewezen; terwijl V e r s c h a f f e l t (173) naar aanleiding van de experimenten van T e i c h n e r, ¹⁾ uitgaande van onderzoekingen over stoffen met geringe bijmengsels en van de berekeningen van K e e s o m (Med. n^o. 75 en n^o. 79 van het Nat. Lab. te Leiden) en die van hemzelf (Med. n^o. 81, en suppl. n^o. 6) de afwijkingen door T e i c h n e r gevonden volkomen door bijmengselen verklaart. ²⁾

Door verschillende onderzoekers werd opzettelijk een bijmengsel in het proefbuisje gebracht, waarbij dan geen bijzondere vergrooting der dichtheidsverschillen werd waargenomen. Hieruit werd dan afgeleid, dat de waargenomen afwijkende verschijnselen niet het gevolg konden zijn van verontreinigingen. Dat dit eene verkeerde gevolgtrekking is bewijst de laatste tabel uit de zoeven aangehaalde berekeningen van V e r

1) In § 4 van dit overzicht vermeld.

2) De proeven van de H e e n, die door K a m e r l i n g h O n n e s (172) op grond van eenige voorloopige waarnemingen werden weerlegd en waarbij op den invloed der onzuiverheden werd gewezen zijn door mij (Hoofdstuk II) nauwkeuriger herhaald, waarbij ten duidelijkste is gebleken dat de dichtheidsverschillen als door de H e e n werden gevonden, bij zuivere stof niet bestaan (zie over den invloed van onzuiverheden § 36 van Hoofdstuk II). De H e e n (Bull. Acad. Roy. de Belgique 1907, nos. 9—10) geeft nu toe dat sporen vreemde bijmengselen de resultaten volkomen kunnen veranderen en dat wanneer deze niet aanwezig zijn, de stoffen beneden de kritische temperatuur de wet van V a n d e r W a a l s volgen. Hij acht het onderzoek van zuivere stoffen van weinig belang. In dit opzicht verschilt onze richting van onderzoek, die de kennis van het gedrag der zuivere stof ten doel heeft, van de zijne.

schaaffelt waaruit blijkt dat naarmate de stof onzuiverder is, het bijbrengen van meer bijmengselen minder uitwerking heeft.

De invloed van bijmengselen op den druk werd door Vincent en Chappuis (48) geconstateerd. Bij de bepaling van de kritische temperatuur van chloormethyl bemerkten zij, dat een spoor bijgemengd permanent gas den druk verhoogde en wel evenredig met de hoeveelheid ervan, terwijl de kritische temperatuur tusschen 141° en 142° bleef. ¹⁾

Intusschen verlaten deze onderzoekingen meer en meer het gebied van de enkelvoudige stof en naderen dat van mengsels, ²⁾ zoodat zij buiten het bestek van dit overzicht vallen.

§ 6.

Bijzonderheden niet zonder meer te verklaren uit de theorie Andrews-Vander Waals, omtrent homogene stof.

In de vorige § werd er op gewezen hoe verschillende der z.g. abnormale verschijnselen bij het kritisch punt, welke in strijd zouden zijn met de theorie van Andrews-Vander Waals eenvoudig zijn te verklaren, doordat het thermodynamisch evenwicht nog niet was ingetreden, door langzame diffusie van bijmengselen of doordat kleine temperatuurverschillen (door volumeveranderingen in de stof ontstaan) nog

1) Keesom (Med. no. 88 van het Nat. Lab. te Leiden 1903, p. 74) besluit niet alleen tot de aanwezigheid van bijmengselen uit de toename van den druk gedurende condensatie bij constante temperatuur, doch vornde zich daaruit ook een oordeel over de hoeveelheid der bijmengsels.

2) Zie hierover nog Hannay en Hogarth (15, 48); van Laar (96) en Centnerszwer (Z. f. phys. Chemie t. 46. 1903) welke laatste den invloed van de oplossing van meer of minder vluchtige stoffen, op de kritische temperatuur nagaat. Moeilijk te vervluchtigen stoffen geven eene belangrijke verhooging van T_k . Van 't Hoff (Chem. weekblad 21 Nov. 1903, N^o. 8) toont uit deze gegevens aan, dat de moleculaire verhooging van de abs. krit. temp. berekend naar een gelijk aantal gram moleculen van de opgeloste stof, eene constante grootheid is, wat door van Laar (Chem. weekblad N^o. 14, 1905) wordt ontkend.

niet waren vereffend; terwijl, nadat het evenwicht was verkregen, nog diende gelet te worden op den invloed van de zwaartekracht wegens de groote samendrukbaarheid van de stof, op den invloed van geringe bijmengselen en op dien van capillaire en adsorptie verschijnselen aan de wanden van de buis.

Eerst wanneer met deze invloeden, die in de nabijheid van het kritisch punt vloeistof-gas niet verwaarloosd mogen worden, rekening wordt gehouden zal men zooals door Kamerlingh Onnes en Keesom (173) wordt opgemerkt eene experimenteele toestandsvergelijking van eene stof kunnen verkrijgen.

Doch ook wanneer men door op deze invloeden te letten de experimenteele toestandsvergelijking verkregen heeft, blijkt dat de stof zich bij het kritisch punt meer verdicht dan men door interpolatie tusschen of extrapolatie van uit waarnemingen bij welke de genoemde invloeden geen noemenswaardige rol spelen, zou verwachten. Bepalingen van v_k uit de voorwaarden $\left(\frac{dp}{dT} \text{ coëx.}\right)^k = \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_{v, k}$.¹⁾ geven niet dezelfde waarden als die welke volgen uit de direkte bepaling van de dichtheid bij het verwijnen van den meniscus of die met behulp van den rechthoekigen diameter werden gevonden. De kritische grootheden, berekend volgens $\frac{\delta p}{\delta v} = 0$ en $\frac{\delta^2 p}{\delta v^2} = 0$, uit de speciale ongestoorde toestandsvergelijking²⁾ *V. s. 1.* (Med. v/h. Nat. Lab. te Leiden no. 74) vertoonen, zooals uit Med. Suppl. n^o. 14 Jan. '07 blijkt, belangrijke verschillen met experimenteel bepaalde. Dergelijke verschillen werden ook gevonden

1) Med. 75 en 88 van het Nat. Lab. te Leiden.

Brinkman. Proefschrift, Amsterdam 1904 p. 43.

Mills Journal, phys. Chem. 8 (1904) 594, 635.

2) Onder speciale ongestoorde toestandsvergelijking wordt verstaan eene vergelijking, die wordt afgeleid door interpolatieformules aan te sluiten bij waarnemingen in gebieden, waar geen storingen, zooals bij het kritisch punt, optreden.

door A magat, ¹⁾ bij de afleiding der dichtheden van verzadigde vloeistof en damp uit zijne toestandsvergelijking voor koolzuur opgesteld.

Door deze overwegingen geleid komen Kamerlingh Onnes en Keesom tot de invoering eener storingsfunctie in de speciale ongestoorde toestandsvergelijking eener stof, welke functie dan moet bestaan uit termen, die slechts in de nabijheid van het kritisch punt in aanmerking komen en in nauw verband moeten staan met de groote samendrukbaarheid der stof in dit punt.

De genoemde storingen zijn door Kamerlingh Onnes (zie § 1 van dit overzicht) in verband gebracht met de vorming van een nevel in de nabijheid van het kritisch punt en met de daaruit blijkende condensatie om een groot aantal gelijkmatig door de stof verspreide kernen, welke onderstelling reeds tot richtsnoer bij verschillende onderzoekingen heeft gediend. Aan verschillende oorzaken wordt het ontstaan van dien nevel toegeschreven. Konowalow (163b) onderstelt, dat de stof zich verdicht rondom stofjes, welke dus als condensatie kernen dienen. Dat electrisch geladen deeltjes als zoodanig zouden dienen is niet aan te nemen, daar Friedländer ²⁾ door zijne onderzoekingen over de stabiliteit van den nevel in het electrisch veld heeft aangetoond, dat de deeltjes waaruit hij bestaat niet geladen zijn. Donnan ³⁾ neemt aan, dat bij den kritischen toestand de oppervlaktespanning voor gewone waarden van de kromtestraal nul is, doch positief blijft voor zeer kleine waarden, waarvoor ze eerst na het overschrijden van de kritische temperatuur nul wordt; zoo zouden dus zeer kleine druppeltjes in den kritischen toestand kunnen blijven bestaan. ⁴⁾ Smoluchowski (174), die het hierin niet met

1) Journal de Phys. (3) 8, 1899 p. 353.

2) Z. f. Phys. Chem. 38 (1904) p. 385.

3) Chem. news 90 (1904) p. 139.

4) Donnan stelt zich dus voor dat boven een bepaald temperatuur-gebied, waarin de kritische temperatuur ligt en dat naar boven begrensd wordt door de temperatuur bij welke de oppervlaktespanning voor kleine

Donnan eens is, verwerpt op theoretische gronden het bestaan van druppels en meent dat de nevel bestaat uit toevallige ophoopingingen, die door de moleculaire beweging ontstaan en waarvan de toestand bij evenwicht volkomen door druk en temperatuur wordt bepaald.

Met een spectrophotometrisch onderzoek van de opalescentie is door Kamerlingh Onnes en Keesom (173) een aanvang gemaakt. Bij dit onderzoek werd de verhouding nagegaan, waarin de lichtstralen van verschillende golflengten bij verschillende temperaturen in eene bepaalde richting werden verstrooid en de wijze waarop de intensiteit van het in bepaalde richting in een bepaalden gezichtshoek verstrooide licht van bepaalde golflengte met de temperatuur verandert. Hieruit meenden de onderzoekers een oordeel te kunnen krijgen over den omvang der verdichtingen en over de wijze waarop de hoeveelheid stof die verdicht is, met de temperatuur verandert. Daarbij waren twee onderstellingen te toetsen. De stof kan over gelijkmatig door de ruimte verspreide attractie centra verdicht zijn tot deeltjes van dezelfde grootte; of wel de opalescentie is het gevolg van dichtheidsverschillen, die zich over volumedeelen van onregelmatigen vorm en verschillende grootte uitstrekken, waarbij dan de gemiddelde grootte der volumedeelen en dus de meerdere of mindere mate van grofkorreligheid van de stof in dien toestand en de middelbare afwijking van de dichtheid in die volumedeelen in de plaats treden van den omvang der verdichting in het eerste geval. De resultaten der waarnemingen spreken meer voor de hypothese der door de moleculaire beweging veroorzaakte, door het statistisch evenwicht beheerschte, verdichtingen en verdunningen dan voor de hypothese van attractie centra, wier aantal bij verschillende temperaturen standvastig zou blijven ¹⁾,

stralen nul wordt, terwijl het naar beneden niet scherp begrensd is, zich kleine niet moleculaire aggregaten of druppels zoowel van de vloeistof als van de gasphase kunnen vormen, en een stabiel bestaan voeren.

1) Een invloed van Röntgenstralen op den blauwen nevel in aethyleen werd niet geconstateerd.

zoodat deze voorloopige metingen met de hypothese van Smoluchowski overeenstemmen.

De waarnemingen en beschouwingen over de opalescentie van Travers en Usher (172) en Young (172a) worden in verband met mijne eigen waarnemingen in Hoofdstuk IV § 6 behandeld.

§ 7.

Theorieën over den toestand van de stof in de nabijheid van het kritisch punt, afwijkende van die van Van der Waals, inzonderheid de liquidogene theorieën.

Ook op andere wijze is getracht de in § 5 en § 6 besproken bijzonderheden te verklaren. De van de theorie Andrews-Van der Waals afwijkende theorieën, hiertoe opgesteld, zullen in deze paragraaf worden besproken. Bij de beschouwing dezer theorieën noemen we in de eerste plaats, die van de Heen (84, 94, 114, 137) die door verschillende onderzoekers ¹⁾ wordt gehuldigd. De slotsom van deze theorie is dat de kritische temperatuur als eene „température de transformation” wordt beschouwd, waarbij de complexe vloeistofmoleculen zich in iedere verhouding met de enkelvoudige dampmoleculen kunnen mengen. Boven deze temperatuur duurt dan het uiteenvallen der complexe moleculen als eene inwendige verdamping voort (kritische periode); bij eene hooger gelegen temperatuur (temp. de dissociation physique) is het uiteenvallen eerst volkomen. De beide molecuulsoorten verschillen dus in massa, zijn beide in vloeistof en damp aanwezig en de verhouding in elk is afhankelijk van de relatieve hoeveelheid vloeistof en damp.

Kuennen (111) toont aan, dat de theorie van de Heen

¹⁾ Battelli (88), Galitzine (93), Dwelshauvers-Dery (134, 157, 163).

zoo de twee soorten moleculen in elkaar kunnen overgaan niet in strijd is met de theorie Andrews-van der Waals, doch ook geen verklaring geeft van de door Galitzine gevonden verschijnselen. Kunnen beide soorten niet in elkaar overgaan, zoo moeten de wetten voor mengsels daarop worden toegepast. Bovendien merkt Kuenen op dat uit de theorie van de Heen volgt, dat beneden de kritische temperatuur, waar men dus vloeistof in aanraking met damp heeft, de verhouding der menging en dus de dichtheden van vloeistof en damp niet alleen van de temperatuur afhangen, doch ook van de ruimte die zij innemen, wat strijdt met het experiment.

Als tweede theorie is te noemen die van Traube; ook hierbij spelen liquidogene en gasogene moleculen, die beide in vloeistof en gas aanwezig zijn, een hoofdrol. De moleculen zijn in deze theorie echter verschillend van volume, terwijl de mengverhouding weer afhankelijk van de temperatuur wordt gesteld. Traube onderstelt, dat de volumetoename van de atomen die de moleculen vormen niet geleidelijk is met de temperatuur, doch plotseling geschiedt. De gasogene deeltjes zijn oplosbaar in de liquidogene phase en omgekeerd. Volgens hem bestaan zuivere vloeistoffen (dus alleen bestaande uit fluidonen) slechts bij het absolute nulpunt. De kritische temperatuur wordt door Traube (161) „Umwandlungs-temperatur” genoemd; eerst bij de ware kritische temperatuur (obere kritische temperatuur) zou de dichtheid der gasonen en fluidonen inderdaad gelijk zijn en zouden beide soorten door contractie en dilatatie dezelfde ruimte innemen. Het grondidee dezer theorie is dus hetzelfde als dat van de Heen, n.l. dat bij de kritische temperatuur de meniscus verdwijnt, doordat de beide fasen de eigenschap krijgen zich in alle verhoudingen te kunnen mengen.¹⁾ Op het onhoudbare dezer theorie wordt

1) Traube geeft eene uitgebreide moleculaire theorie ter verklaring der verschijnselen. Een tegentheorie van Andrews — van der Waals kan ze echter niet genoemd worden. Traube (159) bespreekt ook de grootheid b uit de vergelijking van van der Waals. Volgens hem zouden de verschijnselen te verklaren zijn door de b bij den overgang

door K u e n e n ¹⁾ geweest, waar hij tracht deze in een p. v. diagram voor stellen; doch ook al laat men het meer of minder mogelijke der liquidogene hypothese buiten beschouwing, zoo heeft zij voor de verklaring der verschijnselen die tot deze theoriën aanleiding gaven toch geen waarde, daar gebleken is dat deze eenvoudig zijn te verklaren zonder de theorie van A n d r e w s - V a n d e r W a a l s omver te werpen.²⁾

Ten slotte dient nog te worden opgemerkt, dat D u h e m (159a) heeft getracht deze verschijnselen te verklaren uit zijne beschouwingen over de groote viscositeit der stof en dat B a k k e r (164) ze heeft willen interpreteeren door de theorie der capillariteit er op toe te passen. Laatstgenoemde meent n. l. dat beneden de kritische temperatuur de dikte van de overgangslaag zoo groot zou kunnen worden, dat er geen meniscus meer te constateeren is en deze dus verdwijnen zou bij eene temperatuur beneden die, waarbij de beide fasen identisch zijn. Hij heeft daarbij over het hoofd gezien, dat de dichtheidsverschillen door T e i c h n e r gevonden, hieruit niet zijn te verklaren, daar ze hiertoe te groot zijn; dus al ware de theorie juist, zoo geeft zij toch niets voor het ermede beoogde doel.

Bovengenoemde theorieën, en inzonderheid die van T r a u b e, bedoeld als tegentheorie van de theorie van v a n d e r W a a l s, kunnen tot groot misverstand aanleiding geven. Met niet genoeg nadruk kan er dan ook op gewezen worden, dat de theorie van V a n d e r W a a l s slechts bedoelt rekenschap te geven

van den vloeistof- in den gastoestand te doen toenemen in de verhouding $\frac{1}{\sqrt{2}}$ (dus geen geleidelijke overgang). De vergelijking moet dus volgens Tr. worden: $b = (1-y) b_{vl.} + y b_{gas}$ waarin y de „Vergasungscoëfficiënt” voorstelt d.w.z. het breukdeel van een grammolecuul vloeistof dat in dampvorm is overgegaan.

1) Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten p. 53. Braunschweig. V i e w e g u n d S o h n. 1907.

2) Zoo wordt o. a. het bestaan van een langen reactietijd vervangen door langzame diffusie en temperatuur uitwisseling (V a n d e r W a a l s, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen Juni 1903).

van evenwichtstoestanden, wanneer alle storende invloeden zijn buitengesloten. Volkomen zuivere stof en absoluut constante temperatuur wordt daarbij dus ondersteld, terwijl wordt afgezien van den invloed van de zwaartekracht op de dichtheid en van de capillaire- en adsorptieverschijnselen, zoodat voor het intreden van het evenwicht slechts uiterst korte tijd noodig is. Het is te verwonderen dat, terwijl het derhalve volkomen duidelijk is, dat de in § 5 vermelde anomalieën, niets toe of af kunnen doen aan de fundamenteele theorie, gelijk wij in het vorige gezien hebben, er nog steeds enkele onderzoekers zijn, die hiervan niet overtuigd zijn. Van der Waals (163c) heeft naar aanleiding van de proeven van Teichner, nog eens duidelijk uiteengezet en aangetoond, dat het aannemen van twee verschillende soorten moleculen, die zich in alle verhoudingen kunnen mengen en in elkander overgaan, ter verklaring van het langzaam intreden van het evenwicht, ten onrechte geschiedt en dat het invoeren van het denkbeeld van oplossing van de eene phase in de andere, een stap terug is.

§ 8.

Calorische grootheden bij het kritisch punt.

Ten slotte rest nog de bespreking van enkele grootheden, die bij het kritisch punt bijzonderheden vertoonen. In de eerste plaats noem ik de verdampingswarmte. Daar vloeistof en damp bij de nadering van het kritisch punt minder en minder gaan verschillen is het te verwachten, dat de latente verdampingswarmte afneemt. Dat zij bij het kritisch punt nul moet zijn zooals uit de theorie van Van der Waals wordt afgeleid, ¹⁾ wordt o. a. opgemerkt door Mendel'éjeff (6)

1) Dit blijkt ook uit de formule die door Clausius en Thomson uit de mechanische warmtetheorie werd afgeleid: $L \times E = (v_d - v_w) T \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}$ waarin L de latente verdampingswarmte, E het mechanisch warmteequivalent en v_d en v_w de spec. volumina van den damp en de vloeistof voorstellen. Wordt daarin $v_d = v_w$ dan wordt $L = 0$.

en Avenarius (7. 8); laatstgenoemde vergelijkt zijne waarnemingen van de kritische temperatuur voor eenige stoffen met de waarden daarvoor gevonden uit de empirische formules voor de innerlijke latente verdampingswarmte, die daarmede in overeenstemming zijn. ¹⁾ Door Janssen (12) wordt opgemerkt dat Wolf, Drion en Mendeléeff hebben gevonden, dat de capillariteitsconstante der vloeistoffen bij verwarming evenredig met de temperatuurstijging tot nul afnam bij de kritische temperatuur, evenals de cohaesie. Hieruit leidt Janssen af dat er, daar de cohaesie nul is, geen warmte noodig is voor den overgang van vloeistof in damp bij de kritische temperatuur en dus de latente verdampingswarmte nul moet zijn. ²⁾ Ook Mathias ³⁾ deed bepalingen van de verdampingswarmte en vond bij stijgende temperatuur afnemende waarden, die tot nul naderden bij de kritische temperatuur. ³⁾

Dat verschillende onderzoekers later hebben aangenomen, dat de verdampingswarmte voor eene stof in den kritischen toestand niet nul zoude zijn, hangt ten nauwste samen met het vinden van verschillende dichtheden boven en beneden de plaats waar de meniscus verdween. ⁴⁾ Wróblewski (50) is o.a. van deze meening, terwijl ook Traube (159) dit, in overeenstemming met zijne theorie uit zijne waarnemingen afleidt. ⁵⁾

In de tweede plaats zijn te noemen de specifieke warmten

1) Regnault, Mémoires de l'Académie des Sciences, t. XXVI.

2) Wil men aan deze redeneering waarde hechten, dan moet in elk geval, daar ook de dampfase cohaesie heeft, in plaats van cohaesie, gesproken worden over het verschil in cohaesie voor gas en voor damp.

3) Dieterici (Ann. der Phys. 12. 1903) en (Ann. der Phys. 4te f. bd. 25, No. 3) geeft uitvoerige berekeningen der latente verdampingswarmte uit waarnemingen van Young.

4) Opgemerkt moge worden dat bij verschil in dichtheid, bij den overgang van een toestand van meerdere in een van mindere dichtheid evenmin volgens Van der Waals de latente verdampingswarmte nul kan zijn, zoodat het er tenslotte slechts op aan komt of bij den kritischen toestand de stof bij denzelfden druk verschillende dichtheden kan hebben.

5) Ook Duhem (71) leidt af, dat de verdampingswarmte bij het kritisch punt niet tot nul nadert.

6) Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten, p. 116.

bij constanten druk (c_p) en bij constant volume (c_v). Door K u e n e n ⁶⁾ wordt hierover opgemerkt, dat in de nabijheid van den kritischen toestand eene groote hoeveelheid warmte noodig zal zijn om bij constanten druk de temperatuur te verhoogen, wat volgt uit de geringe helling der isothermen; terwijl c_p in het kritisch punt zelf oneindig groot moet zijn en c_v steeds eene eindige waarde behoudt, wat ook wordt afgeleid door M a t h i a s (139). De waarde $\frac{c_p}{c_v}$ moet dus sterk toenemen in de nabijheid van het kritisch punt; V a n d e r W a a l s (Die Continuität, I, p. 132) vindt een maximum waarde voor $c_p - c_v$ bij een volume dat ongeveer gelijk is aan het kritisch volume. ¹⁾

M o n n e r o y (174) berekent de waarden van de specifieke warmte van eene vloeistof en van haar verzadigden damp bij de kritische temperatuur en vindt, dat de specifieke warmte van eene vloeistof in aanraking met damp steeds positief is en oneindig toeneemt als de temperatuur de kritische nadert. Terwijl de specifieke warmte van den damp negatief of positief kan zijn naar mate de temperatuur meer of minder verwijderd is van de kritische, wordt zij negatief oneindig bij de kritische temperatuur ²⁾

§ 9.

Chronologisch litteratuur overzicht.

1822

1. C a g n i a r d d e l a T o u r. Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides.
Annales de Ch. et Phys. 2e S. t. 21, 127, 178.

1823.

- 1a. C a g n i a r d d e l a T o u r. Idem. t. 22, 140.
- 2 M. F a r a d a y On fluid-chlorine.
On the condensation of several gases into liquids.
Phil. transactions 113. part I, II. 160, 189.

1) Zie ook G u l d b e r g (27).

2) Zie ook R a v e a u (77).

1835.

3. *Thilorier*. Propriétés de l'Acide Carbonique liquide.
Annales de Ch. et Phys. t. 60. 427.

1845.

- 3a. *M. Faraday*. On the liquefaction and solidification of
bodies generally existing as gases.
Phil. Transactions 135, part I, II. 155
Pogg. Ann. 77b. Erg. Band II.

1857.

- 3b. *C. Wolf*. De l'influence de la température sur les phéno-
mènes qui se passent dans les tubes capillaires.
Annales de Ch. et Phys. (3) t. 49. 270.

1859.

4. *Ch. Drion*. Recherches sur la dilatabilité des liquides
volatils.
Annales de Ch. et Phys. (3) t. 56. 5

1869.

5. *Th. Andrews*. On the continuity of the gaseous and
liquid states of matter.
Phil. Transactions t. 159. II. 583.
(Annales de Ch. et Phys. (4) t. 21. Pogg. Ann.
Erg. B. t. 5. 64.)
Phil. Transactions t. 166. 411. (1876).

1870.

6. *D. Mendelejeff*. Bemerkungen zu den Untersuchun-
gen von *Andrews* über die Compressibilität der
Kohlensäure.
Pogg. Ann. t. 141.

1871.

7. *J. Thomson*. Considerations on the abrupt change at
boiling or condensing to the continuity of the fluid
state of matter.
Proc. Royal. Soc. vol 20. 1.

1873.

- 7a. *J. D. van der Waals*. Over de continuïteit van den
gas- en vloeïstoestand.
Academisch proefschrift. Leiden.

1874.

8. M. Avenarius. Ueber innere latente Wärme.
Pogg. Ann. t. 151. 303.

1876.

9. M. Avenarius. Ueber die Ursachen, welche die kritische Temperatur bedingen.
Bull. Acad. Imp. Sc. St. Pétersbourg t. 22. 378.
10. W. N. Hartley. Variations in the critical point of carbon dioxyde in minerals.
Nature t. 15.

1877.

11. W. J. Janssen. Stikstofoxydulë in den vloeibaren en gasvormigen toestand
Proefschrift. Leiden.

1878.

12. A. Ladenburg. Untersuchungen über den absoluten Siedepunkt.
Chem. Ber. t. 11 818.

1879.

13. W. Sajontschewsky. Dampfspannungen gesättigter Dämpfe bei hohen Temperaturen.
Beibl. Wied. Ann. t. 3, 741.
14. G. Ansdell. The physical properties of liquid acetylen.
Proc. Roy. Soc. vol. 29. 209.
15. J. B. Hannay and J. Hogarth. On the solubility of solids in gases.
Proc. Roy. Soc. vol. 29.

1880.

16. J. B. Hannay. On the state of fluids at their critical temperatures.
Proc. Roy. Soc. vol. 30. 478.
17. W. Ramsay. On the critical state of gases.
Proc. Roy. Soc. vol. 30. 323.
18. J. B. Hannay and J. Hogarth. On the solubility of solids in gases.
Proc. Roy. Soc. vol. 30. 178.

19. H. Dickson. On the criterion by which the critical point of a gas may be determined.
Phil. Mag. (5) t. 10.
20. J. W. Clark. On the behaviour of liquids and gases near their critical temperatures.
Phil. Mag. (5) t. 10. 145.
21. R. E. Baynes. Critical temperature of ethylene.
Nature t. 23.
22. W. Thomson. On a method of determining the critical temperature for any liquid and its vapour without mechanism.
Nature t. 23.

1881.

23. W. Ramsay. On the critical point.
Proc. roy. soc. vol. 31. 194.
24. L. Cailletet et P. Hautefeuille. Recherches sur les changements d'état dans le voisinage du point critique
C. R. t. 92 840.
25. J. B. Hannay. On the limit of the liquid State.
Proc. roy. soc. vol. 31.
26. J. B. Hannay. Idem.
C. R. t. 92. 1086.

1882.

27. C. M. Guldberg. Eine angenäherte Bestimmung des kritischen Punktes. Christiania. Vid. Sel. Forhandl. no. 20.
(Beibl. Wied. Ann. 7. 350.)
28. J. B. Hannay. On the limit of the liquid state.
Proc. roy. soc. vol. 32. 294.
29. A. Nadejdin. Ueber den kritischen Punkt.
J. d. Russ. phys. chem. ges. t. 14, 157 en t. 15. 25
(Beibl. Wied. Ann. t. 7. 678.)
30. B. Pawlewski. Ueber die kritische Temperaturen flüssiger Körper.
Ber. der Deutsche Gem. Ges. 15. (1). 2460.
Ueber die kritische Temperaturen der zusammengesetzten Ester. Idem. 16 (2) 2633.

31. A. G. Stoletow. Bemerkungen über den kritischen Zustand der Körper
 J. d. Russ. phys. chem. ges. t. 14. 167.
 (Beibl. Wied. Ann. t. 6; Journal de Phys (2) t. 1).
32. E. Sarrau. Sur la compressibilité des gaz. C. R. t. 94.
33. W. Sajotschewsky. Einige Worte gegen „die Bemerkung über die kritische Temperatur von Stoletoff.
 J. d. Russ. Chem. Ges. t. 14.
 (Beibl. Wied. Ann. t. 7.)
34. O. Strauss. Ueber die kritische Temperatur und den kritischen Druck des Wassers.
 J. d. Russ. Chem. Ges. t. 14. 510.
 Beibl. Wied. Ann. 6 (282)—7 (676).

1883.

35. J. Jamin. Sur le point critique des gaz liquéfiables.
 C. R. t. 96. 1448. t. 97. 10 Journal de Phys. (2) 2.
36. W. Ramsay. On the critical point of liquefiable gases.
 Phil. Mag. (5) t. 16.
 Réclamation de priorité a propos d'une communication de M. Jamin sur le point critique des gaz liquéfiés.
 C. R. t. 97.
37. E. Sarrau. Sur le point critique de l'oxygène.
 C. R. t. 97.
38. S. v. Wroblewski. Sur la température critique et la pression critique de l'oxygène.
 C. R. t. 97.
 Wien. Ber. 91. 696. 709.
 (Wien Ber. 92. 641. 1885 en Wien Ber. 97. 1378. 1889).

1884.

39. A. Bartoli, E. Stracciati. Le temperature critiche e i volumi molecolari ai gradi critici per gli idrocarburi $C_n H_{2n+2}$ dei petrolii di Pensilvania.
 Nuovo Cimento (3) 16. 104.
 (Beibl. Wied. Ann. t. 9.)
40. A. Bartoli, E. Stracciati. Interno ad alcune formule date dal sig. D. Mendelejeff per esprimere la dilatazione dei liquidi e dai sigg. F. E. Thorpe

ed A. W. R ü c k e r per calcolare la temperatura critica dalla dilatazione termica.

Nuovo Cimento (3) 16. 91.

41. A. B a r t o l i. Intorno ad una relazione fra la temperatura critica e la temperatura di ebullizione ordinaria, data dal. sig. P a w l e w s k i e dal. sig. N a d e j d i n e. (Beibl. 9, 721.) Nuovo Cimento (3) 16. 74.
42. J. D e w a r. On the liquefaction of oxygen and the critical point of fluids.
Phil. Mag. (5) t. 18. 210.
43. R. S c h i f f. Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt.
Liebig's Ann. der Chemie t. 223.
44. F. E. T h o r p e and A. W. R ü c k e r. On a relation between the critical temperature of Bodies and their thermal Expansions as Liquids.
Journal of the Chem. Soc. vol 45.
45. idem. On the critical temperature of Heptan.
Chem. News. t 49.

1885.

46. A. N a d e j d i n. Die Bestimmung der kritische Temperatur in dunklen Röhren und zwar bei Untersalpetersäure, Brom, Jod und Wasser.
Bull. Acad. St. Petersb. 12. 299.
(Beibl. Wied. Ann. t. 9. 721).
47. E. S a r r a u. Sur la compressibilité des fluides.
C. R. t. 101 (2).
48. C. V i n c e n t et J. C h a p p u i s. Sur les températures et les points critiques de quelques vapeurs.
C. R. t. 100.
Sur les températures et les pressions critiques de quelques vapeurs.
C. R. t. 100. 12, 16.

1886.

49. C. V i n c e n t et J. C h a p p u i s. Sur les températures et les pressions critiques de quelques vapeurs.
Journal de Phys. (2) 5, 58; C. R. t. 103. 379.

50. S. v. Wroblewski Ueber die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.
Monatsh. für Chemie 7. 383; Wien. Ber. 94.
Wied. Ann. t. 29. 428.
51. A. Bartoli. La conducibilità elettrica al punto critico.
Nuovo Cimento (3) 20. 125.
52. L. Cailletet et Mathias. Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées.
C. R. t. 102; Journal de Phys. (2) t. 5. 548.
1887.
53. L. Cailletet et Mathias. Recherches sur la densité de l'acide sulfureux à l'état de liquide et de vapeur saturée.
C. R. t. 104; Journal de Phys. (2) 6.
54. C. M. Guldberg. Die kritische Temperaturen der Metallen.
Zeitschr. für phys. Chemie t. 1.
55. A. Nadejdin. Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten und den Uebergang der Körper aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand.
Repertorium der Phys. Dr. Exner t. 23. 617, 685.
56. W. Sutherland. Note sur la température critique de l'acide carbonique.
C. R. t. 104.
1888.
57. P. de Heen. Détermination des variations de la chaleur spécifique au voisinage de la temp. critique.
Bull. Ac. roy. de Belg. (3) 15.
58. L. Graetz Ueber die Reibung der Flüssigkeiten.
Wied. Ann. Neue Folge t. 34.
1889.
59. L. Cailletet et E. Colardeau. Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Ann. de Ch. et Phys. (6) t. 18; 269.
Journal de Physique (2), t. 8; 389.

60. L. Natanson. Sur la correspondance des équations caractéristiques des gaz.
Sur les températures, les pressions et les volumes caractéristiques.
C. R. t. 109, 855, 890.
1890.
61. A. Battelli. Sulle proprietà termiche dei Vapori.
Mem. della Reale. Acc. delle. Sc. di Torino (2) t. 40.
62. A. Battelli. Temp., pressione e vol. critici del sulfuro di carbino e ell' aqua.
Idem (2) t. 41.
63. Ph. A. Guye. Le coefficient critique et la const. moléculaire des corps au point critique.
Arch. de Genève (3) 23, 204; C. R. t. 110; Journal de Phys. (2) t. 9.
64. Ph. A. Guye. A propos de la température critique.
Bull. Soc. Chim. (3) t. 4.
65. B. Galitzine. Ueber das Daltonsche Gesetz.
Wied. Ann. t. 41.
66. B. Galitzine. Sur la température critique.
Journ. de la Soc. Phys. Chem. Russe (22) 2. 265.
Wied. Ann. 50, 521, 1893. Journal de Phys. (3), I, 474, 1892.
67. C. M. Guldberg. Ueber die Gesetze der Molekularvolumina und der Siedepunkte.
Zeitsch. für Phys. Chemie t. 5.
68. E. Heilborn. Ueber den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Constitution.
Idem. t. 6.
69. R. Knietzsch. Ueber die Eigenschaften des flüssigen Chlors.
Liebig's Ann. t. 259.
1891.
70. L. Cailletet et E. Colardeau. Recherches sur la tension de la vapeur d'eau saturée jusqu'au point critique et sur la détermination du point critique.
Journal de Phys. (2) t. 10. 333.

Sur une nouvelle methode de détermination des températures et pressions critiques et en particulier, de celles de l'eau.

C. R. t. 112.

71. P. D u h e m. Sur la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux et sur la théorie générale des vapeurs. Travaux et mémoires des facultés de Lille t. I, mém. no. 5.
72. E. H e i l b o r n. A propos du coefficient critique. Arch. des Sc. Phys. et Nats. de Genève (3) t. 26 127.
73. E. H e i l b o r n. Zusammenstellung der bis her ermittelten kritischen Daten der Flüssigkeiten. Zeitschr. für phys. Chem. t. 7. 1892.
74. G. Z a m b i a s i. Sul punto Critico e sui fenomeni che lo accompagnano. Atti della R. Acc. dei Lincei (5) t. I. 423. (Journal de Phys. (3) t. 2.)
75. G. Z a m b i a s i. Il punto critico e il fenomeno di sparizione del menisco, no riscaldamento d'un liquido a volume costante. Idem. t. II. 21. (Journal de Phys. (3) t. 2.)
76. A. G. S t o l e t o w. Ueber den kritischen Zustand der Körper. Phys. Revue de Graetz Band II, heft. 7. 44. (uebersetzt von Dr. F. H o f m a n n)
77. C. R a v e a u. Sur les adiabatiques d'un système de liquide et de vapeur. Journal de Phys. (3) t. 1. 461.
78. H. P e l l a t. De la définition et de la détermination du point critique. Idem. p. 225.
79. E. M a t h i a s. Remarques sur le théorème des états correspondants. Ann. de Toulouse t. 5.
80. E. M a t h i a s. Sur la densité critique et le théorème des états correspondant. idem. t. 6.
81. E. M a t h i a s. Sur la détermination précise de la densité critique. C. R. t. 115. 35.

82. S. Young. On the generalizations of Van der Waals, regarding corresponding temperatures, pressures and volumes.
Phil. Mag. (5) t. 33. 153.
83. S. Young. On the determination of the critical volume. On the determination of the critical density.
Journ. Chem. Soc. 71 446. Phil. Mag. (5) t 33. 174
84. P. de Heen. Variabilité de la temperature critique. Sur un état de la matière caractérisé par l'indépendance de la pression et du volume spécifique.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) t 24. 96. 267.
85. G. P. Grimaldi. Ueber die methode von Cailletet et Colardeau zur Bestimmung des kritischen Punktes.
Beibl. 16, 347; Rend. Acc. di. Roma 5 ser. I. 79.
86. A. Gouy. Effets de la pesanteur sur les fluides au point critique.
C. R. t. 115. 720.
87. Ph. A. Guye. Le coefficient critique et la détermination du poids moléculaire au point critique.
Arch. de Genève (3) 27 en 28.
88. A. Battelli. Sullo stato della materia del punto critico.
Nuovo cimento (3) t. 33. 22
(Ann. de Ch. et Phys (6) t. 29. 400.
89. E. H. Amagat. Sur la détermination de la densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées. Elements du point critique de l'acide carbonique.
C. R. t. 114 1093, 1322; Journal de Phys (3) t. I;
Ann. de Ch. et Phys. (6) t. 29.
1893.
90. M. Altschul. Ueber die kritischen Grössen einiger organischer Verbindungen.
Zeitschr. für phys. chemie t. 11. 577.
91. G. Bakker. Zur théorie der Flüssigkeiten und Gasen.
Zeitschr. für phys. chemie t. 12.
92. A. Gouy. Sur quelques phénomènes présentés par les tubes de Natterer.
C. R. t. 116. 1289.

93. B. Galitzine. Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes.
Wied. Ann. t. 50. 521.
94. P. de Heen. Note sur les variations de la température de transformation en deça et au delà de la température critique.
De l'influence du temps sur le mode de formation du ménisque à la température de transformation.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) t. 25. 14. 695.
95. S. Young and G. L. Thomas. The vapour pressures, molecular volumes and critical constants of ten of the lower Esters.
Trans. Chem. Soc. vol 63.
96. J. J. van Laar. Das Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur.
Zeitschr. für phys. chemie t. 11. 661.
97. E. Mathias. Remarques sur les pressions critiques dans les séries homologues de la chimie organique.
Journal de Phys. (3) 2. 1. C. R. t. 117.
98. C. Raveau. Ueber die Aenderung der Dampfspannung in der Nähe des kritischen Punktes.
Séanc. de la soc. franc. de phys. (Jan.—Avril.)
(Beibl. Wied. Ann. t. 18)
- 98a. P. Gerber. Die kritische Temperatur. Programm der Realschule zu Stargard.
- 98b. E. C. de Vries. Metingen over den invloed van de temperatuur op de capillaire stijghoogte van aether. Proefschrift, Leiden,
1894.
99. W. Ramsay and S. Young. On the thermal behaviour of liquids.
Phil. mag. (5) t. 37. 215. 503.
100. A. Battelli. On the thermal behaviour of liquids.
Phil. Mag. (5) t. 38. 245.
101. J. Chappuis. Sur une nouvelle méthode de déterminations des températures de l'indice critique.
C. R. t. 118. 976.

102. Ph. A. G u y e. Sur la polymérisation moléculaire des liquides.
Arch. de Genève (3) t. 31. 38. 164. 463.
103. Ph. A. G u y e. Détermination du poids moléculaire des liquides.
C R. t. 119.
104. A. G o u y. Sur quelques phénomènes présentés par les tubes de Natterer.
C. R. t. 117.
105. P. de H e e n. Démonstration expérimentale du caractère purement accidentel de l'état critique.
106. P de H e e n. Détermination du volume des liquides et des gaz au dessus de la température critique.
107. P. de H e e n. Détermination de l'influence de la pression sur la chaleur spécifique prise en deça et au delà de la température critique.
108. P. de H e e n. Note sur les états liquides et gazeux.
Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. (3) t. 27.
109. P. de H e e n. La Chaleur. Liège (éditeur Nierstrasz).
110. S. Y o u n g. The influence of the relative volumes of liquid and vapour on the vapour pressure of a liquid at constant temperature.
Phil. Mag. (5) t. 38.
111. J. P. K u e n e n. On the abnormal phenomena near the critical point.
112. J. P. K u e n e n. Some experiments regarding the anomalous phenomena near the critical point.
113. J. P. K u e n e n. Further experiments regarding the anomalous phenomena near the critical point.
Versl. Kon Akad. van Wetenschappen Oct. 1893; Mei 1894 en Juni 1894.
Med. 8 en 11 van het Nat. Lab. te Leiden.
114. W. R a m s a y. Ueber den kritischen Zustand.
Zeitschr. für phys. chemie 14. (3) 486 en 15. 106.
115. A. G. S t o l e t o w. Sur l'état critique des corps.
Journal de la Soc. Phys. Chem. Russe. vol 25.
116. Idem. vol 26.

117. P. Villard. Sur les propriétés des gaz très purs au voisinage du point critique.
Journal de Phys. (3) t. 3. 441.
C. R. t. 118. 1096.
118. K. Wesendonck. Ueber den kritischen Zustand
Zeitschrift für phys. chemie 15 (2). 263.
119. K. Wesendonck. Einige Versuche über das Verhalten der Kohlensäure bei der kritischen Temperatur.
Naturw. Rundschau 9. 209.
Zeitschr. für phys. Chem. 15. 262.
1895.
120. J. von Zakrzewski. Ein Vorlesungsapparat zur Demonstration des kritischen Zustandes der Kohlensäure.
Zeitschr. für phys. und chem. Unterricht 8.
121. G. Zambiasi. Sul fenomeno di Cagniard-Latour come indizio di stato critico.
Acc. dei Lincei (5) t. 4. 127.
(Beibl. Wied. Ann. bd 20).
122. K. Wesendonck. Ueber einige Beobachtungen des Hrn. Villard den kritischen Zustand betreffend.
Ann. der Phys. und Chemie bd. 55. 577.
123. P. Villard. Sur la dissolution des solides dans les vapeurs.
C. R. t. 120. 182.
124. P. Villard. Sur les effets de mirage et les différences de densité qu'on observe dans les tubes de Natterer.
Journal de Phys. (3) t. 5. 257; C. R. t 121. 115.
125. P. Villard. Recherches expérimentales sur le point critique des liquides, tenant en solution des corps solides. C. R. t. 120.
126. R. Pictet. Utilisation de la température du point critique des liquides pour la constatation de leur pureté.
(Zeitschr. f. phys. chemie 16. 731). C. R. t. 120. 43.
Journal de phys. (3) t. 5.
127. J. P. Kuenen. On the influence of gravitation on the critical phenomena of simple substances and of mixtures.
Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen. Mei 1895.
Med. 17 van het Nat. Lab. te Leiden.

128. K. Olzewski. Bestimmung der kritischen und Siedetemperatur des Wasserstoffes.
Wied. Ann. t. 26. 133.
129. K. Olzewski. On the liquefaction of gases. On the critical pressure of Hydrogen.
Phil. Mag. (5) 39.
130. L. Natansen. Ueber die kritische Temperatur des Wasserstoffes.
Zeitschr. für phys. chemie (17) 43. 267.
131. R. Knietzsch. Die kritische temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit.
Zeitschr. für phys. Chemie t. 16. 731.
132. S. Young. The thermal properties of isopentane.
Proc. of the phys. soc. of London t. 50. 602.
133. A. Gouy. Sur les tubes de Natterer. C. R. t. 121.
134. F. V. Dwelshauvers-Dery. Note sur la constitution de la matière aux environs du point critique.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) t. 30. 570 en t. 31. 277.

1896.

135. E. H. Amagat. Sur la loi des états correspondants de van der Waals et la détermination des constantes critiques.
C. R. t 123. 83.
136. C. Barus. The lecture experiment with carbondioxide.
Amer. Journal of Science (4) 2.
137. P. de Heen. Détermination directe des densités au voisinage de la température critique.
- 137a. P. de Heen. Détermination à l'aide de l'analyseur de l'état critique des densités de l'anhydride carbonique.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) t 31. 147, 379.

1897.

138. P. Villard. Etude des gaz liquéfiés.
Ann. de chem. et phys. (7) t 10.387.
139. E. Mathias. Sur les propriétés thermiques des fluides saturés.
C. R. t 126. 1095. Ann. de Toulouse t. 11.

140. P. de Heen. Sur la prétendue existence de la densité critique.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) t 33.
141. M. Altschul. Einige Versuche über die kritische Temperatur.
Zeitschr. für compr. und flüss. Gase I.
1898.
142. J. P. Kuenen. Sur les anomalies au voisinage du point critique.
- 142a. J. P. Kuenen. Quelques expériences relatives aux anomalies au voisinage du point critique.
- 142b. J. P. Kuenen. De l'influence de la pesanteur sur les phénomènes critiques des substances simples et des mélanges.
Arch. Néerl. (2) t. II. Med. no. 17 van het Nat. Lab. te Leiden.
143. A. Leduc et P. Sacerdote. Sur la compressibilité des gaz au voisinage de la pression atmosphérique.
C. R. t. 125. 397.
- 143a. A. Leduc et P. Sacerdote. Recherches sur les gaz.
Ann. de Ch. et Phys. (7) 15.
1899.
144. R. von Hirsch. Dichtebestimmungen von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten.
Wied. Ann. t. 69. 456.
145. K. Wesendonck. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur.
Zeitschr. für compr. und flüssige Gase III (8).
- 145a. G. Radice. Détermination expérimentale des températures critiques. Thèse, Genève.
146. B. Galitzine und J. Wilip. Untersuchungen über das Brechungsverhältniss des Aethyläthers in der Nähe des kritischen Punktes.
Bull. de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Petersburg (5)
11. no. 3. 117.
Congrès internat. de physique, Paris I, 668.
147. C. Dieterici. Ueber den kritischen Zustand.
Wied. Annalen t. 69. 685.

- 147a. J. D. v a n d e r W a a l s. Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes.
2de Auflage. Leipzig.
1900.
148. R. v o n H i r s c h. Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen.
Drudes Ann. t. 1. 655.
149. S. Y o u n g. On the law of C a i l l e t e t and M a t h i a s and the critical density.
Phil. Mag. (5) t. 50. 291.
1901.
150. J. T r a u b e. Ueber Atom und molecularräume.
Ann. der Physik 4te folge bd. 5.
151. A. H a g e n b a c h. Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure.
Drudes Ann. der Physik bd. 5. 276.
152. P. d e H e e n. Les dernières mésaventures du point critique. Les légendes du point critique. Liège.
153. P. d e H e e n et D w e l s h a u v e r s - D e r y. Dates critiques. Liège.
154. P. h. A. G u y e et A. B a u d. Etude de la polymérisation des liquides organiques.
Arch. de Genève (4) 11.
155. P. D u t o i t et L. F r i e d e r i c h. Sur la tension superficielle des liquides
Arch. de Genève (4) 9.
156. F. V. D w e l s h a u v e r s - D e r y. Ueber kritischen Daten. (an die 73 Versammlung Deutscher Naturforscher und Aertzen in Hamburg).
- 156a. D. B e r t h e l o t. Sur une propriété des gaz monoatomiques.
Journal de Phys. (3) t 10.
- 156b. H. K a m e r l i n g h - O n n e s. On de Heen's experiments about the critical state. Appendix: On differences of density in the neighbourhood of the critical state arising from differences of temperature.
Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen Maart en April 1901; Med. no. 68 van het Nat. Lab. te Leiden.

1902.

157. F. V. D w e l s h a u v e r s - D e r y. Note sur la pureté physique des liquides.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. no. 5.
158. P h. A. G u y e et E d. M a l l e t. Recherches expérimentales sur la mesure des constantes critiques.
Arch. des Sc. Phys. et Nat. de Genève 4 (13), 30, 129, 174, 462.
159. J. T r a u b e. Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung.
Ann. der Physik. 4^{te} f. bd. 8. 267.
- 159a. P. D u h e m. La viscosité au voisinage de l'état critique.
C. R. t. 134, 1272.

1903.

160. J. T r a u b e und G. T e i c h n e r. Zur Théorie des kritischen Zustandes.
Verhandlungen der Deutschen. Phys. Ges. V; no. 13.
161. J. T r a u b e. Théorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen and flüssigen Materie.
Zeitschr für anorg. Chemie bl. 37.
162. E. M a t h i a s. Remarques sur les théories liquidogéniques de l'état fluide.
Journal de Phys (4) 2, 172.
163. F. V. D w e l s h a u v e r s - D e r y. De la réapparition du liquide.
Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3) t. 31.
- 163a. M. C e n t n e r s z w e r. Ueber kritische Temperaturen der Lösungen.
Zeitschr. f. phys. Chemie 46.
- 163b. D. K o n o w a l o w. Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opaleszenz.
Ann. d. Phys. (4) 10 (1903) p. 360.
- 163c. J. D. v a n d e r W a a l s. De vloeistofoestand en de toestandsvergelijking.
Versl. Kon. Akad. van Wet. Juni 1903 p. 82.

1904.

164. G. Bakker. Untersuchungen über kritische Dichte und die Théorie van Andrews-v. d. Waals.
Ann. der Phys. 4te Folge bd. 15. 543.
Zeits. Phys. Chem. 49, 609.
165. P. Eversheim. Verhalten der Leitfähigkeit und Dielektricitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustand.
Drudes Ann. der Phys. bd. 13. 620.
166. J. Traube und G. Teichner. Bemerkung über die kritische Temperatur des Wassers und des Quecksilbers.
Ann. der Phys.; 4te volge bd. 13
167. J. Traube. Ueber den Raum der Atome und Moleküle.
Separatabdruck aus Boltzmann. Festschrift
- 167a. J. Traube. Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie.
Zeitschr für anorg. chemie bd. 38.
168. G. Teichner. Untersuchungen über kritische Dichte. Untersuchungen über kritische Verdampfungswärme.
Ann. der Physik. 4te folge. Bd. 13. 595. 611.
- 168a. Bradley, Browne and Hale Effect of mechanical vibration upon carbon dioxide near the critical temperature.
Phys. Review t. 19. p. 258.
- 168b. W. H. Keesom. Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur.
Proefschrift. Amsterdam.
Med. no. 88 van het Nat. Lab te Leiden; Zitt.
Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen 26 Sept.,
31 Oct. en 28 Nov. 1903.
- 168c. J. E. Verschaffelt. The influence of admixtures on the critical phenomena of simple substances and the explanation of Teichner's experiments.
Med. v. h. Nat Lab. te Leiden, Suppl. no. 10
(nr. 85—96).
Kon. Akad. van Wetenschappen, Dec 1904.

1905.

169. K O l z e w s k i. Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstofs.
Ann. der Phys. 4te f. bd. 17 986.
170. L N a t a n s o n. Sur la température critique de l'hydrogène.
Bull. intern. de l'Ac. des Sc. de Cracovie (Mrs.)
Journal de Phys. (3) t. 4.
171. G. B e r t r a n d et J. L e c a r m e. Sur l'état de la matière au voisinage du point critique.
C. R. t 141; Ann. Chim. phys. (8) 7. 279. 1906.

1906.

172. M. W. T r a v e r s and F. L. U s h e r. On the Behaviour of certain substances at their critical temperatures.
Proc. of the Royal Soc. 21 Juni.
Zeitschrift. phys. Chem. bd 57. p. 365 (übersetzt von W. Ostwald.
- 172a. S. Y o u n g. Note on opalescence in fluids near the critical temperature.
Chem. News. vol 94, 149.

1907.

- 172b. H. K a m e r l i n g h O n n e s en G. H. F a b i u s. Herhaling van de proeven van de Heen en Teichner over den kritischen toestand.
Zitt. Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen 29 Juni 1907.
Med. no. 98 van het Nat. Lab. te Leiden.

1908.

173. H. K a m e r l i n g h O n n e s en W. H. K e e s o m. I. De storingsfunctie in de nabijheid van den kritischen toestand II. Spectrophotometrisch onderzoek van de opalescentie van eene stof in de nabijheid van den kritischen toestand.
Zitt. Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam van 29 Februari 1908. Med. no. 104 van het Nat. Lab. te Leiden.

- 173a. P. de Heen. Du rôle des impuretés dans la nature.
(Réponse à H. Kamerlingh Onnes et G. H.
Fabius sur la question du point critique.)
Bull. Acad. roy. de Belgique No. 9—10, 859.
174. M. v. Smoluchowski. Molekular-kinetische Theorie
der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande,
sowie einiger verwandter Erscheinungen.
Ann. der Physik, 4te Folge, Bd. 25. 205.
-

HOOFDSTUK II.

Herhaling van de proeven van de Heen.

§ 1.

Beschrijving van den toestel.

Reeds in meded. N^o. 68 van het Nat. Lab. te Leiden (zie ook 172*b*) werd op de noodzakelijkheid gewezen van het gebruik maken van zeer zuivere stof bij dergelijke proeven als door de Heen werden verricht. Waar de stof (in casu koolzuur) waarmede mijne onderzoekingen zouden worden verricht in een hoogen graad van zuiverheid kan worden bereid is het dus in de eerste plaats noodig den toestel zoo te bouwen dat deze graad van zuiverheid blijft bestaan. Het is daarom noodzakelijk, dat het koolzuur slechts met metaal en glas in aanraking komt. Bij het construeeren van den toestel diende hier dus in de eerste plaats rekening mede te worden gehouden. De toestel *K* werd derhalve gebouwd uit twee stalen reservoirs *K*₄ en *K*₅ (fig. 1, pl. II) verbonden door een hoogendrukkraan *K*₂ en ter weerszijden door dergelijke kranen *K*₁ en *K*₃ gesloten. De verbinding dezer deelen geschiedde door op de einden der kranen een draad te snijden evenals in de uiteinden der reservoirs, beide einden te vertinnen en warm op elkaar te schroeven. Zodoende werd een hecht geheel verkregen zonder gevaar voor lekken. Dat de toestel dus bestaat uit vijf stukken, die gemakkelijk uit elkaar zijn te nemen, is van groot voordeel zoo het eventueel gereinigd moet worden.

De leerpakkingen, die gewoonlijk bij hoogendruk kranen gebezigd worden, zijn in vet gedrenkt. Daar dit door vloeibaar koolzuur sterk wordt opgelost, werd voor de pakkingen bij deze proeven ter voorkoming van verontreiniging, van Spaansche kurk gebruik gemaakt. Wel is waar is het niet zoo gemakkelijk met deze pakking goede afsluiting te verkrijgen, doch dit is slechts in het begin het geval; langzamerhand door b.v. gedurende eene week elken dag de pakking iets aan te zetten wordt ze ten slotte voldoende samengedrukt zoodat geen lekken meer voorkomen en houdt zich dan verder uitstekend.

In beide reservoirs werd een thermo-element L en L^1 (fig. 1, pl. II) aangebracht, welks inrichting, daar het koolzuur slechts met glas en metaal in aanraking mocht komen, eenige moeilijkheid opleverde. De draden der elementen moesten n.l. in glas worden ingesmolten en dit worden gesoldeerd in een koperen buisje, dat aan den toestel kon worden bevestigd. Bij het zoeken naar geschikte thermo-elementen moest zoowel op electromotorische kracht als op geschiktheid tot insmelten gelet worden; derhalve kwam nikkel-ijzer in aanmerking, waarvan de electromotorische kracht in verband met de gevoeligheid van den mij ten dienste staanden galvanometer voldoende bleek te zijn, terwijl de beide metalen zich zeer goed lieten insmelten. Daar de temperatuur waaraan de toestel is blootgesteld varieert tusschen 3° en 35° Celsius, kostte het eenige moeite een email te vinden ter insmelting van de draden. Telkenmale veroorzaakte na korter of langer tijd de verschillende uitzetting van email en metalen bij den hoogen druk, die in den toestel heerschte, lekken totdat ten slotte een zeer goed resultaat werd verkregen door de draden in een stukje glas (fig. 1, L_1 pl. II) in te smelten en de contactplaats der uiteinden niet op eenigen afstand van het glas aan te brengen, doch beide draden L_2 en L_3 onmiddellijk bij het uittreden uit het glas in een laagje op het geplatineerde glas aangebrachte soldeer te vereenigen (fig. 1, L_4 pl. II.) Het stukje glas werd nu geplatineerd en vervolgens in een koper buisje (fig. 1, L_5 pl. II) gesoldeerd, nadat het aan een glazen buisje (fig. 1, L_6 pl. II) was gesmolten, dat tot meerdere stevigte met een laagje kit

(fig. 1 L_7 , pl. II) in het koperen buisje werd vastgezet. Er werd voor zorg gedragen, dat de contactplaatsen ongeveer midden in de reservoirs kwamen. Vóór het insmelten werden de draden der thermo-elementen gegloeid, langzaam afgekoeld en gekeurd, zooals beschreven in Meded. N^o. 27, van het Nat. Lab. te Leiden, (Zitt. Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, 30 Mei 1896 en 27 Juni 1896), terwijl de ijzerdraad na het insmelten om het roesten tegen te gaan met een laagje vernis werd bedekt. Ter isolatie werd aan den ijzerdraad een dun glazen buisje (fig. 1 L_0 , pl. II). aangebracht, terwijl daar omheen de ruimte met kit werd aangevuld. Het koperbuisje (fig. 1 L_5 , pl. II) werd nu met behulp van kurkpakking (fig. 1 K_{40} , pl. II) en moer (fig. 1 K_{41} , pl. II) aan den toestel bevestigd. Ter isoleering en bescherming werd de door ventielslang (fig. 1 L_{01} , pl. II) beschutte ijzerdraad (L_2) met den nikkeldraad (L_3) te zamen in eene stevige dikwandige caoutchoucslang (fig. 1 L_{61} , pl. II) gebracht, die aansloot op het glazen buisje (fig. 1 L_6 , pl. II). Bovendien werd op het koper buisje (fig. 1 L_5 , pl. II) nog een tapstukje (fig. 1 L_{51} , pl. II) geschroefd waaraan eene caoutchoucslang (fig. 1 L_{32} , pl. II) was bevestigd, die alles omsloot. Het andere thermo-element (L^1) werd geheel op dezelfde wijze aangebracht. Daar de toestel in een waterbad moest worden opgesteld, was, vooral met het oog op den ijzerdraad zulk eene zorgvuldige wering van vocht noodig, terwijl bij het plaatsen van den toestel het gevaar van knikken der draden daardoor werd uitgesloten.

Opstelling. De toestel werd, nadat de hoogendrukleidingen K_{41} en K_{31} (fig. 2, pl. II) ter vulling en afblazen waren aangebracht, op een houten blok (fig. 2 I , pl. II) gemonteerd en dit met 2 schroeven d_1 en d_2 bevestigd in een blikken met vilt bekleeden cylinder (fig. 2 D , pl. II), ten einde het met behulp van een waterbad op constante temperatuur te kunnen houden. Om de warmtegeleiding van den toestel naar buiten zoo gering mogelijk te doen zijn werden de krukken (fig. 2 $K'_1 K'_2 K'_3$, pl. II) der kranen met pakkingen verschuifbaar in den cylinder (D) aangebracht, zoodat zij slechts bij het openen of sluiten van een kraan met den toestel in verband behoeften te worden gebracht.

Ten einde een waterbad van constante temperatuur te verkrijgen, werd een thermostaat met xylolreguleteur geconstrueerd, zooals beschreven in meded. n^o. 78, blz. 4, gewijzigd meded. n^o. 88, blz. 39, van het Nat. Lab. te Leiden (Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen 29 Mrt 1902; 26 Sept. 1903) waaruit het water door een goed in wol gepakte compositiebuis d_3 toestroomde om bij d_4 te worden afgevoerd. In dit bad werd vervolgens een kleproerder (fig. 3 *H*, pl. II) met 4 klepjes $h_1 h_2 h_3 h_4$ aangebracht, die langs twee staafjes (fig. 3 $h_5 h_6$, pl. II) met behulp van een electromotor en geschikte overbrenging regelmatig over een katrolletje (fig. 2 d_5 , pl. II) op en neer kon worden bewogen. De roerder was met zoodanig gewicht belast, dat hij door eigen zwaarte met de vereischte snelheid zonk, terwijl een tegenwicht aan het wiel, dat de beweging overbrengt, door bij het rijzen van den roerder in de draaiingsrichting van den motor en bij daling in tegengestelden zin te werken, de regelmatigheid der beweging bevorderde. In het hout waarop de toestel was gemonteerd waren boven en beneden 2 dwarskanalen I_1 en I_2 aangebracht, verbonden door een kanaal I_3 over de geheele lengte, zoodat het water daar vrij kon doorstroomen ten einde de gelijkmatige verwarming ook aan de achterzijde van den toestel te bevorderen. Een in tiende deelen van graden verdeelde thermometer (fig. 2 *M*, pl. II) reikte tot ongeveer het midden van het bad.

De andere contactplaatsen der thermo-elementen en de soldeerplaatsen met de koperdraadjes, die naar de commutatorinrichting voerden, werden in glazen buisjes, met petroleum gevuld (fig. 4, pl. II), in een poreuzen pot met smeltend ijs (fig. 5 *A*, pl. II) op 0° Celsius gehouden. Eene combinatie van een commutator en twee stroomverwisselaars (fig. 5 *B*, pl. II) (zie meded. n^o. 27 van het Nat. Lab. te Leiden, Zitt. Versl. Kon. Akad. van wetenschappen, 30 Mei 1896 en 27 Juni 1896) stelde in staat de stroom van ieder der elementen afzonderlijk, zoowel als tegen elkaar geschakeld door den galvanometer (fig. 5 *C*, pl. II) te zenden. De gebruikte galvanometer was een dikdraads *Thomson*, opgehangen volgens de methode *Julius* en voorzien van spiegel-

aflezing als beschreven in meded. n°. 25 van het Nat. Lab. (Versl. Kon. Akad. van Wetensch. April 1896).

De toestel stond door de hoogendrukleiding K_{31} in verbinding met twee buisjes gevuld met zuiver koolzuur, waarvan het eene (fig. 5 G_2 , pl. II) diende om den toestel eenige malen door te spoelen, het andere (fig. 5 G_1 , pl. II) om het met de gewenschte hoeveelheid te vullen. Door glazen verbindingen (n) met de hooge drukleiding K_{11} werd de toestel verbonden aan een groote stalen bus (fig. 5 E , pl. II), waarin beide reservoirs konden worden afgeblazen en een open kwikmanometer (fig. 5 F , pl. II). Het uiteinde (fig. 5 n_1 , pl. II) stond in verbinding met eene kwikluchtpomp van Bessel-Hagen, terwijl een kraan (fig. 5 n_2 , pl. II) gelegenheid gaf het gas in de buitenlucht af te blazen. Ten einde de temperatuur van de groote bus te kunnen bepalen was deze flink in watten gepakt, terwijl ze boven en beneden van thermometers werd voorzien.

§ 2.

Vulling van den toestel.

De bereiding van het zuivere koolzuur werd met grooten zorg verricht; het werd gezuiverd door gefractioneerde distillatie, geheel op dezelfde wijze als beschreven is in meded. n°. 88. De bijmengsels zijn derhalve te stellen op niet meer dan 0.00027 (zie Med. n°. 88 II § 2 Verslag Kon. Akad. van Wet. Sept. 1903 en V § 10 Oct. 1903).

De toestel werd nu eenige malen lediggepompt na telkens met zuiver koolzuur uit een der busjes te zijn doorgespoeld. Om den toestel te vullen werd het waterbad met behulp van ijs op $3\frac{1}{2}^{\circ}$ Cels. gebracht terwijl het proefbusje in een met water gevuld en in watten gepakt bekeerglas (G') op ongeveer 50° werd gehouden. Zoodoende werden beide reservoirs met vloeibaar koolzuur gevuld. De tusschenkraan werd nu gesloten, waarna het koolzuur uit het bovenreservoir werd afgeblazen. Vervolgens werd de tusschenkraan uiterst weinig

geopend, zoodat het koolzuur uit het benedenreservoir zich over beide reservoirs kon verdeelen zonder dat de vloeistof in het bovenreservoir kon spatten; tevens werd zorg gedragen dat het bovenreservoir iets warmer was dan het onderste zoodat in eerstgenoemd geen vloeibaar koolzuur kon overdistilleeren.

§ 3.

Waarnemingen.

a. Dichtheidsverschillen bij de herhaling van de proef van de Heen gevonden na correctie van het verschil in temperatuur der reservoirs.

De Heen brengt nu beide reservoirs op 28° met open tusschenkraan, sluit deze dan en verwarmt daarna tot ongeveer 35°, terwijl de tusschenkraan gedurende de verwarming 6 keer 4 seconden wordt geopend; vervolgens als de temperatuur op nagenoeg 35° standvastig is geworden herhaalt hij het openen nog 6 maal gedurende 4 seconden. Hij neemt aan dat dan in beide reservoirs temperatuur en druk dezelfde zijn. De reden waarom deze proef van de Heen ter herhaling werd gekozen is reeds vermeld in Med. 68 van het Nat. Lab. te Leiden. In de eerste plaats ligt de temperatuur niet te dicht bij de kritische en werden toch door de Heen belangrijke afwijkingen gevonden; in de tweede plaats staat volgens A m a g a t 's opgave de meniscus bij 28° dicht bij de middenkraan terwijl juist bij deze waarneming de Heen de zuigers van zijn „analysateur” niet verplaatst, zoodat met den bovenbeschreven toestel deze proef uitnemend was te herhalen.

De toestel werd nu onder voortdurend roeren langzaam tot 28° verwarmd. Gedurende die verwarming werd telkens de galvanometer waargenomen terwijl de elementen tegen elkaar waren geschakeld. Daar slechts geringe schommelingen werden waargenomen, bleek dat beide reservoirs zeer regelmatig en gelijk verwarmd werden. Na de temperatuur vervolgens eenigen tijd op 28° constant te hebben gehouden werd de tusschenkraan gesloten.

Ten einde er over te oordeelen in hoeverre het temperatuur- en druk-evenwicht bereikt is, werden in de eerste plaats drie bepalingen verricht waarbij de tusschenkraan respectievelijk telkens 2, 4 en 6 seconden (de tusschenkraan liet waarschijnlijk betrekkelijk minder door dan die van de Heen) geopend werd. Bij de voorlaatste en laatste opening werd de uitslag van den galvanometer waargenomen terwijl de elementen tegen elkaar waren geschakeld, ten einde de temperatuurcorrectie te kunnen aanbrengen. Intusschen nam ik bij eenige voorloopige waarnemingen bij alle openingen der tusschenkraan de uitslagen van den galvanometer waar. Een seininrichting maakte het mogelijk juist op hetzelfde oogenblik van het openen der kraan met het aflezen te beginnen, dat met behulp van een secundetikker om de 2 seconden geschiedde. Deze galvanometeruitslagen als abscissen uitzettende tegen de tijden als ordinaten verkreeg ik eene reeks van 12 krommen, uit de laatste waarvan door grafische extrapolatie de uitwijking van den galvanometer op het oogenblik dat de tusschenkraan voor het laatst gesloten werd, was op te maken. Deze aflezing der thermo-elementen bevestigde wat in meded n°. 68 van het Nat. Lab. te Leiden, Kon. Akad. van Wet. Maart en April 1901, werd opgemerkt n.l. dat telkens wanneer de tusschenkraan tot drukvereffening geopend wordt, tusschen beide reservoirs een temperatuurverschil ontstaat en dat bij het afsluiten van de kraan aan het einde van de proef een temperatuurverschil overblijft, dat in rekening moet worden gebracht.

Bij deze eerste serie waarnemingen werd snel van 28° tot 34° verwarmd onder zes keer openen der tusschenkraan, vervolgens werd ongeveer een half uur gewacht tot de temperatuur constant was geworden en daarna de kraan weder 6 keer geopend, terwijl bij de laatste 2 openingen de thermo-elementen werden waargenomen. De dichtheid in elk reservoir werd nu bepaald door het koolzuur daaruit over te laten stroomen in het groote op standvastige temperatuur gehouden reservoir met kwikmanometer. Bij de volumetrische berekeningen werden de correcties aangebracht volgens de empirische toestandsver-

gelijking V. s. 1 van med. n^o. 74 (Arch. Neerl. S. II T. VI 1901). Fouten in de dichtheid door lekken uit de reservoirs op hoogen druk zijn uitgesloten. Niet alleen werd steeds zorgvuldig nagegaan, dat er zich geen lekken voordeden, doch bovendien na affloop van een serie, de hoeveelheid koolzuur der afgeblazen reservoirs bepaald, die dan met de ingebrachte hoeveelheid in overeenstemming moest zijn.

De uitkomsten dezer serie zijn in de volgende tabel opgegeven: v heeft op het boven- l op het benedenreservoir betrekking, zoo geeft ρ_l de dichtheid in het benedenreservoir aan; het aantal malen dat de kraan gedurende de verwarming (over 15 minuten verdeeld) en daarna bij standvastige temperatuur (over een half uur verdeeld) geopend werd is afzonderlijk opgegeven; ρ'_l is ρ_l gecorrigeerd voor $t_v - t_l$.

Serie I.

Instelling van het evenwicht door het openen van de kraan.	ρ_v	ρ_l	ρ_l/ρ_v	t_v	$t_v - t_l$	Voor temperatuurverschil gecorrigeerd	
						ρ'_l	ρ'_l/ρ_v
6 maal 2 + 6 maal 2 sec.	0,418	0,506	1,21	34,°25	0,°27	0,456	1,09
6 maal 4 + 6 maal 4 sec.	0,424	0,495	1,17	34,°40	0,°22	0,454	1,08
6 maal 6 + 6 maal 6 sec.	0,427	0,489	1,15	34,°20	0,°16	0,456	1,07
6 maal 6 + 6 maal 6 sec.	0,437	0,501	1,15	34,°30	0,°20	0,466	1,07

De temperatuurcorrecties zijn ontleend aan de in Med. n^o. 68 uit A m a g a t's bepalingen afgeleide grafische voorstelling. De onzekerheid, die omtrent den juisten loop der isothermen in de nabijheid van den kritischen toestand nog bestaat, is natuurlijk op deze correcties overgegaan.

Dat de overeenstemming der dichtheden steeds beter wordt bij langere opening der tusschenkraan wijst erop, dat bij deze

waarnemingen het drukevenwicht nog niet was bereikt. Het vrij snelle verloop der verwarming van 28° op 35° verhindert verder dat de geheele toestel reeds de temperatuur van het waterbad heeft aangenomen, zoodat ook de waargenomen temperatuurverschillen zelve niet geheel zeker zijn.

Bij de volgende serie waarnemingen werd op dezelfde wijze gehandeld tot de 12^{de} opening (de 6^{de} bij standvastige temperatuur). Daarna werd 3 uur gewacht ten einde den invloed van den tijd op de dichtheden na te gaan. Bij het openen van de tusschenkraan bleek het verloop der uitslagen van den galvanometer hetzelfde als bij de vorige serie, alleen waren de overblijvende temperatuurcorrecties iets kleiner dan in de 1^{ste} serie, wat ik hieraan toeschrijf, dat alle deelen van den toestel den tijd hebben gehad de temperatuur van het waterbad aan te nemen. Van eene verhooging van druk in het benedenreservoir, die gevonden had moeten worden wanneer b. v. in dit benedenreservoir liquidogene moleculen waren gedissocieerd en die tot een grooteren galvanometeruitslag bij de laatste opening van de tusschenkraan had moeten aanleiding geven, is niets gebleken. Gevonden werd:

Serie II.

Instelling van het evenwicht door het openen van de kraan.	ρ_v	ρ_l	ρ_l/ρ_v	t_v	$t_v - t_l$	Voor temperatuurverschil gecorrigeerd	
						ρ'_l	ρ'_l/ρ_v
6 + 5 + 1 maal 2 sec.	0,430	0,497	1.16	$34,^{\circ}55$	$0,^{\circ}20$	0,466	1.08
6 + 5 + 1 maal 4 sec.	0,440	0,489	1.11	$34,^{\circ}85$	$0,^{\circ}16$	0,456	1.04
6 + 5 + 1 maal 6 sec.	0,439	0,485	1.10	$34,^{\circ}40$	$0,^{\circ}15$	0,452	1.03

Bij eene volgende waarneming werd op grond van wat de vorige over het bereiken van temperatuur en drukevenwicht hadden geleerd de kraan 12 maal 12 seconden geopend, terwijl ten slotte nog twee bepalingen gedaan werden bij welke de kraan 12 keer 4 seconden en ten slotte nog eens 5 minuten geopend werd. Gevonden werd:

Serie III.

Instelling van het evenwicht door het openen van de kraan.	ρ_v	ρ_l	ρ_l/ρ_v	t_v	$t_v - t_l$	Voor temperatuurverschil gecorrigeerd	
						ρ'_l	ρ'_l/ρ_v
6 + 6 maal 12 seconden	0,446	0,488	1.09	34,°70	0,°20	0,456	1.02
6 + 6 maal 4 seconden	0,427	0,445	1.04	34,°05	0,°06	0,432	1.01
ten slotte 5 minuten	0,462	0,478	1.03	34°,00	0,°06	0,467	1.01

De laatste waarneming werd gedaan, omdat bij de voorlaatste de gemiddelde vulling wat veel verschilde bij die der andere waarnemingen. Uit deze serie volgt dat naarmate het druk- en temperatuurevenwicht beter verkregen is, de dichtheid der fasen meer en meer gelijk wordt en dat ten slotte na het aanbrengen der temperatuurcorrectie slechts zeer kleine verschillen overblijven. De door de Heen gevonden veel grootere afwijkingen ($\rho_l/\rho_v = 1.19$ zie Med. n^o. 68) zijn dus aan bijmengselen of temperatuursverschillen toe te schrijven.

b. Dichtheidsverschillen als de door De Heen gevondene, tengevolge van eene kleine verontreiniging van het CO₂.

Besloten werd ten slotte nog eenige waarnemingen te doen,

waarbij achtereenvolgens na 6, 9 en 12 keer openen der tusschenkraan het CO_2 uit de reservoirs werd afgeblazen en de galvanometeruitslag telkens werd waargenomen om zoodoende nog eenige regelmaat in het gelijker worden der dichtheden en het kleiner worden der uitslagen op te sporen. De waarnemingen werden geheel op dezelfde wijze volbracht en gevonden:

Instelling van het evenwicht door openen van de kraan.	ρ_v	ρ_l	ρ_l/ρ_v
Alleen 6 maal 4 sec. gedurende het stijgen van de temperatuur	0,332	0,569	1,71
6 + 3 maal 4 sec.	0,358	0,561	1,57
6 + 6 maal 4 sec.	0,392	0,531	1,35

De laatste waarneming toonde absoluut geen overeenstemming met n^o. 2 van Serie I, waarom ik besloot deze nog eens te herhalen. Gevonden werd ρ_v 0,389 en ρ_l 0,530, dus wederom dezelfde afwijking.

Nadat de resteerende hoeveelheid koolzuur uit het proefbusje met behulp van vloeibare lucht in een ander was overgedistilleerd werd het eerste geopend, en in het deksel eenige uiterst kleine glanzende bolletjes gevonden, die olie bleken te zijn, terwijl ook aan het koolzuur een oliegeur was waar te nemen. Daar voor den aanvang van deze serie het busje eene kleine reparatie in de werkplaats moest ondergaan is vermoedelijk tengevolge van een verzuim in de reiniging een spoor olie achter gebleven, waarmede het koolzuur bezwangerd was geworden. Nadat ik meende den geheelen toestel met doorblazen voldoende te hebben gereinigd werd — wat tevens naast Serie I en II een oordeel geeft over het benaderen van het drukevenwicht door het herhaald openen van de kraan — gevonden:

Instelling van het evenwicht door openen van de kraan	ρ_0	ρ_l	ρ_l / ρ_0
Alleen 6 maal 4 sec. gedurende het stijgen van de temperatuur	0,385	0,555	1,44
6 + 3 maal 4 sec.	0,399	0,521	1,30
6 + 6 maal 4 sec.	0,417	0,505	1,21

Het verschil met de vorige reeks springt direct in 't oog, intusschen is de laatste waarneming nog niet in overeenstemming met N^o. 2 van serie I. Het doorblazen werd nu nog ettelijke keeren, langen tijd achter elkander onder verwarming van den toestel herhaald en vervolgens de laatste bepaling nog eens verricht. Gevonden werd:

$$6 + 6 \text{ maal } 4 \text{ sec. } | 0,426 | 0,496 | 1,19.$$

Deze waarneming stemt weder vrij wel overeen met Serie I, N^o. 2, van welke zij eene herhaling is; ook werden dezelfde galvanometeruitslagen gevonden. Zij voert tot dezelfde ρ'_l / ρ_0 . Hieruit blijkt wel hoe misleidend eene kleine verontreiniging zijn kan en dat in Med. n^o. 68 de leerpakkingen terecht eene principieele fout van den toestel van de Heen zijn genoemd.

Bij deze laatste serie werd bij de eerste waarneming de galvanometer afgelezen bij de 6de opening; bij de 2de, bij de 6de en 9de opening en bij de 3de, bij de 9de en 12de opening. De uitslag bij het sluiten der tusschenkraan was bij de 6de opening van de 2de waarneming ongeveer dezelfde als bij de 6de opening van de 1ste waarneming; hetzelfde was voor de 2de en 3de waarneming het geval bij de 9de opening, wat dus op een zeer regelmatig verloop wijst. Bij deze laatste serie bleek echter de weerstand in den keten zeer verhoogd, van 7.35 Ohm op 54.0 Ohm, wat het gevolg was van het bijna doorroesten vlak bij de plaats van insmelting van een der ijzerdraden. Daar ik eerst twee dagen na deze waarnemingen in de gelegenheid was den weerstand van 54 Ohm te bepalen is er dus aan de

galvanometeruitslagen geen beteekenis te hechten. Geeft deze serie dus niets voor het hiermede beoogde doel, zoo schijnt mij de beteekenis voor den invloed van de gevonden onzuiverheid op de dichtheden toch van belang, waarom deze uitkomsten dan ook werden opgenomen.

§ 4.

Diffusie gedurende het openen der tusschenkraan.

Ten slotte nam ik nog eenige proeven over de diffusie door de tusschenkraan, die zeer gering bleek te zijn. Hiertoe vulde ik beide reservoirs met een mengsel van lucht en koolzuur onder 80 atmosferen en blies vervolgens het bovenreservoir over een tweetal U-buisjes gevuld met gekorrelde natronkalk af, terwijl daarvoor nog een buisje met zwavelzuur was gebracht om eventueele vochtsporen tegen te houden en de uiterst langzame toevoer gemakkelijk te kunnen constateeren, terwijl in het 2de buisje ook chloorcalcium was gebracht om het gevormde water op te nemen. De doorgestroomde lucht werd opgevangen en alzoo het totaalvolume bepaald, terwijl door weging der buisjes vóór en na het doorblazen het gewicht aan koolzuur bekend werd. Daarna werd het bovenreservoir leeggepompt en gevuld met lucht onder iets hoogerem druk dan waarbij de eerste maal de reservoirs werden gevuld, vervolgens het druk-evenwicht verkregen door verbinding van boven- en benedenreservoir met een hoogendrukbuisje buiten om den toestel, waarbij dan door den hoogerem druk zekerheid werd verkregen, dat niets van het mengsel in het bovenreservoir kon komen. Boven- en benedenkraan werden nu gesloten en de tusschenkraan 5 minuten geopend, om dan op geheel dezelfde wijze als zoojuist beschreven de hoeveelheid koolzuur te bepalen, die zich in het bovenreservoir bevond. Aldus vond ik:

benedenreservoir lucht met 7% koolzuur; na 5 minuten
bovenreservoir met 0.06% koolzuur;

benedenreservoir lucht met 31 % koolzuur; na 5 minuten bovenreservoir met 0.33 % koolzuur.

Hieruit blijkt voldoende, om met de Heen te spreken, dat geen belangrijke uitwisseling van liquidogene en gasogene moleculen tusschen het boven- en benedenreservoir zou hebben kunnen plaats gevonden.

§ 5.

Correctie voor de zwaartekracht en voor kleine bijmengsels.

Conclusie.

Nu rest nog het aanbrengen van een tweetal correcties, nl. die voor den invloed van de zwaartekracht en die voor de bijmengselen. De eerste is gemakkelijk af te leiden uit de door mij in het volgende hoofdstuk gegeven berekening, waarbij wordt uitgegaan van de toestandsvergelijking *V. s. 1* van Med. n^o. 74. Voor de correctie bij 34° en 8 cm. hoogteverschil, (het verschil in afstand tusschen de middens der beide reservoirs) wordt slechts 0,0002 gevonden, zoodat zij verwaarloosd mag worden.

Wat betreft de aan te brengen correctie wegens de bijmengselen van het koolzuur, zoo werd in § 2 reeds opgemerkt, dat de onzuiverheid op 0,00027 is te stellen. Volgens de berekeningen van Verschaffelt (Med. suppl. n^o. 10, bij n^o. 85—96) is voor deze onzuiverheid bij 34° en de kritische dichtheid eene correctie van 1 a 1½ % aan te brengen. Neemt men de onzekerheid van die correctie in aanmerking, zoo moet men, waar de grens van nauwkeurigheid van deze proeven ook niet op meer dan 1 % gesteld mag worden tot de slotsom komen, dat de dichtheidsverschillen, die de Heen uit zijne proeven afleidt, indien voldoende voor druk- en temperatuurevenwicht gezorgd wordt, in zuiver CO₂ niet bestaan.

Verschillende proeven zouden nog met dezen toestel te doen zijn, daar echter intusschen de herhaling van de proeven van

Teichner met koolzuur in een glazen buisje waarin thermo-elementen zijn ingesmoiten, door mij ter hand was genomen, kwam het mij voor, dat deze laatste proeven den voorrang verdienden. In den laatsten tijd toch heeft men zich, zooals in de inleiding van dit proefschrift reeds werd opgemerkt, bij de bewering, dat er bij eene zuivere stof boven de kritische temperatuur bij denzelfden druk verschillende dichtheden mogelijk zijn, hoofdzakelijk op de proeven van Teichner beroepen.

HOOFDSTUK III.

Invloed van de zwaartekracht op de dichtheid bij den kritischen toestand.

Om de correctie, die aan ρ' / ρ_v moet worden aangebracht te berekenen, moet men de dichtheid als functie van de hoogte in een zuil zuiver CO_2 kennen. Die functie is bij de onzekerheid omtrent het juist verloop der isothermen bij den kritischen toestand, niet juist bekend. Gouy ¹⁾ heeft de vergelijking van Sarreau aan zijne berekening ervan ten grondslag gelegd en voor koolzuur den invloed berekend. De invloed van de zwaartekracht op de dichtheid is behalve voor eenvoudige stoffen ook voor mengels door Kuenen ²⁾ afgeleid.

De volgende methode, waarvan de uitkomsten van dezelfde orde van grootte zijn als die van Gouy en Kuenen en waarbij ik ben uitgegaan van de toestandsvergelijking *V. s. 1.* van Med. n^o. 74 voert tot eene eenvoudige oplossing.

Zij p de druk in dynes per cm^2 , h het verschil in hoogte in $cm.$, en ρ de dichtheid ten opzichte van water, dan zijn als g de versnelling van de zwaartekracht is, de veranderingen van druk en volume aan elkaar verbonden door de vergelijking: $dp = \rho g dh$. Is nu v het volume uitgedrukt in het normaalvolume en ρ_n de normale dichtheid zoo is

$$\rho = \frac{1}{v} \times \rho_n \text{ dus: } dp = - \rho_n g \frac{1}{v} dh \text{ of:}$$

$$p_k d v = - \rho_n g \frac{1}{v_k} \cdot \frac{1}{v} dh$$

1) C. R. t. 115, p. 720.

2) Med. 17 van het Nat. Lab. te Leiden.

(waarin μ en u respect. gereduceerde druk en gereduceerd volume voorstellen) of:

$$(I) \quad d\mu = \frac{-\rho_n g}{p_k v_k} \frac{1}{u} dh.$$

Gaan we nu μ in u uitdrukken, gebruik makende van de notatie van *Verschaffelt*, ontwikkelend naar $(t - t_k)$ en $(u - u_k)$ terwijl de voorwaarden voor het kritisch punt ($\frac{dp}{dv} = 0$; $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$) worden ingevoerd:

$$\begin{aligned} \mu = & p_k + \mu_{01} (t - t_k) + \frac{1}{2} \mu_{02} (t - t_k)^2 + \mu_{11} (t - t_k) (u - u_k) \\ & + \frac{1}{6} \mu_{03} (t - t_k)^3 + \frac{1}{2} \mu_{12} (t - t_k)^2 (u - u_k) + \frac{1}{2} \mu_{21} (t - t_k) (u - u_k)^2 \\ & + \frac{1}{6} \mu_{30} (u - u_k)^3 + \dots \end{aligned}$$

waaruit door differentieeren volgt:

$$\begin{aligned} d\mu = & [\mu_{11} (t - t_k) \\ & + \frac{1}{2} \mu_{12} (t - t_k)^2 + \mu_{21} (t - t_k) (u - u_k) + \frac{1}{2} \mu_{30} (u - u_k)^2 \\ & + \frac{1}{6} \mu_{13} (t - t_k)^3 + \frac{1}{2} \mu_{22} (t - t_k)^2 (u - u_k) + \frac{1}{2} \mu_{31} (t - t_k) (u - u_k)^2 \\ & + \frac{1}{6} \mu_{40} (u - u_k)^3 + \dots] du. \end{aligned}$$

dus:

$$-\frac{\rho_n g}{p_k v_k} \frac{1}{u} dh = [\mu_{11} (t - t_k) \text{ enz. } \dots \dots \dots] du.$$

Door met u te vermenigvuldigen en te integreeren tusschen de grenzen $u = u_0$ ¹⁾ en $u = u_k$ voor $h = 0$, wordt de formule:

$$\begin{aligned} -\frac{\rho_n g}{p_k v_k} h = & \frac{1}{2} \mu_{11} (t - t_k) (u^2 - u_k^2) \\ & + \frac{1}{2} \mu_{21} u (u - u_k)^2 (t - t_k) - \frac{1}{6} \mu_{21} (u - u_k)^3 (t - t_k) \\ & + \frac{1}{6} \mu_{30} u (u - u_k)^3 - \frac{1}{24} \mu_{30} (u - u_k)^4 \\ & + \frac{1}{12} \mu_{31} u (u - u_k)^3 (t - t_k) - \frac{1}{48} \mu_{31} (u - u_k)^4 (t - t_k) \\ & + \frac{1}{24} \mu_{40} u (u - u_k)^4 - \frac{1}{120} (u - u_k)^5 \mu_{40} \end{aligned}$$

met weglating van de termen:

$$\begin{aligned} & + \frac{1}{4} \mu_{12} (t - t_k)^2 (u^2 - u_k^2) + \frac{1}{12} \mu_{13} (t - t_k)^3 (u^2 - u_k^2) \\ & + \frac{1}{4} \mu_{22} u (u - u_k)^2 (t - t_k)^2 - \frac{1}{12} \mu_{22} (u - u_k)^3 (t - t_k)^2 \end{aligned}$$

die ten opzichte van de overige kunnen worden verwaarloosd.

1) Verder is voor u_0 weer v geschreven.

Voor het eerste lid van deze formule kan geschreven worden, door met λ te vermenigvuldigen :

$$-\lambda \frac{\rho_n g}{p_k v_k} h = -\frac{\rho_n g}{T_k} \times \frac{1}{1,0132 \times 10^6}$$

$$\text{daar } \lambda = \frac{p_k v_k}{T_k} \times \frac{1}{1,0232 \times 10^6}$$

p uitgedrukt in dynes per cm^2 . De formule wordt dus :

$$\begin{aligned} (2) \quad & -\frac{\rho_n g h}{T_k 1.0132 \times 10^6} = \frac{1}{2} \frac{\mu_{11}}{\lambda} (t-t_k) [(\lambda u)^2 - (\lambda u_k)^2] \\ & + \frac{1}{2} \frac{\mu_{21}}{\lambda^2} \lambda u [\lambda (u-u_k)]^2 (t-t_k) - \frac{1}{6} \frac{\mu_{21}}{\lambda^2} [(\lambda (u-u_k))]^3 (t-t_k) \\ & + \frac{1}{6} \frac{\mu_{31}}{\lambda^3} \lambda u [\lambda (u-u_k)]^3 - \frac{1}{24} \frac{\mu_{30}}{\lambda^3} [\lambda (u-u_k)]^4 \\ & + \frac{1}{12} \frac{\mu_{31}}{\lambda^3} \lambda u [\lambda (u-u_k)]^3 (t-t_k) - \frac{1}{48} \frac{\mu_{31}}{\lambda^3} [\lambda (u-u_k)]^4 (t-t_k) \\ & + \frac{1}{24} \frac{\mu_{40}}{\lambda^4} \lambda u [\lambda (u-u_k)]^4 - \frac{1}{120} \frac{\mu_{40}}{\lambda^4} [\lambda (u-u_k)]^5 \end{aligned}$$

Bepaling der coëfficiënten.

De coëfficiënten $\frac{\mu_{11}}{\lambda}$, $\frac{\mu_{21}}{\lambda^2}$, enz. kunnen berekend worden uit de vergelijking :

$$p = \frac{A}{\lambda u} + \frac{B}{\lambda^2 u^2} + \frac{C}{\lambda^3 u^3} + \frac{D}{\lambda^5 u^5} + \frac{E}{\lambda^7 u^7} + \frac{F}{\lambda^9 u^9} \dots$$

door te differentieëren naar u en t

Hiertoe zijn de viriaalcoëfficiënten en hunne afgeleiden naar t berekend met behulp van de temperatuurcoëfficiënten *V. s. l.* (med. 74); voor t de waarde 1.010595 invoerende, die de reeks van *Kamerlingh Onnes* stemmend maakt bij de kritische temperatuur (med. suppl. No. 14 bij No. 85-96):

$$\begin{array}{ll} A = + 366,25 \times 10^{-5} & A' = + 366,25 \times 10^{-5} \\ B = - 464,671 \times 10^{-8} & B' = + 647,133 \times 10^{-8} \\ C = + 229,610 \times 10^{-11} & C' = - 340,615 \times 10^{-11} \\ D = - 352,147 \times 10^{-18} & D' = + 781,848 \times 10^{-18} \\ E = - 686,85 \times 10^{-25} & E' = + 350,83 \times 10^{-25} \\ F = - 97,87 \times 10^{-32} & F' = - 740,61 \times 10^{-32} \end{array}$$

uit bovengenoemde vergelijking wordt dan, voor λu 1.0407×10^{-3} substitueerend, gevonden :

$$\frac{1}{\lambda} p_{11} = - 937012 \times 10^{-2}$$

$$\frac{1}{\lambda^2} p_{21} = + 248474 \times 10^2$$

$$\frac{1}{\lambda^3} p_{30} = - 470473 \times 10^4$$

$$\frac{1}{\lambda^3} p_{31} = - 111755 \times 10^6$$

$$\frac{1}{\lambda^4} p_{40} = + 614362 \times 10^8$$

In de nabijheid van $u = u_k$ kunnen nu uit (II) de bijbehorende waarden van h worden berekend, als in de formule voor $\rho_n = 0,001977$; $g = 981$; $T_k = 273 + 30,98$ wordt gesubstitueerd. Hiertoe schrijf ik (II) in den vorm :

$$\begin{aligned} - \frac{\rho_n g}{T_k \times 1,0132 \times 10^6} h &= \frac{1}{2} \frac{p_{11}}{\lambda} (\lambda u_k)^2 \left[\left(\frac{u}{u_k} \right)^2 - 1 \right] \\ + \frac{1}{2} \frac{p_{21}}{\lambda^2} (\lambda u_k)^3 \frac{u}{u_k} \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^2 (t - t_k) &- \frac{1}{6} \frac{p_{21}}{\lambda^2} (\lambda u_k)^3 \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^3 (t - t_k) \\ + \frac{1}{6} \frac{p_{30}}{\lambda^3} (\lambda u_k)^4 \frac{u}{u_k} \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^3 &- \frac{1}{24} \frac{p_{30}}{\lambda^3} (\lambda u_k)^4 \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^4 \\ + \frac{1}{12} \frac{p_{31}}{\lambda^3} (\lambda u_k)^4 \frac{u}{u_k} \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^3 (t - t_k) &- \frac{1}{48} \frac{p_{31}}{\lambda^3} (\lambda u_k)^4 \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^4 (t - t_k) \\ + \frac{1}{24} \frac{p_{40}}{\lambda^4} (\lambda u_k)^5 \frac{u}{u_k} \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^4 &- \frac{1}{120} \frac{p_{40}}{\lambda^4} (\lambda u_k)^5 \left(\frac{u - u_k}{u_k} \right)^5 \end{aligned}$$

waarin $\lambda u_k = 1.0407 \times 10^{-3}$.

voor $t - t_k$ werd achtereenvolgens gesubstitueerd : $t = t_k$

$$t = 1.005 t_k$$

$$t = 1.010 t_k$$

waardoor de volgende tabellen werden verkregen :

I.		II.		III.	
$t = t_k$		$t = 1.005 t_k$		$t = 1.010 t_k$	
$\frac{u}{u_k} = \frac{\rho_k}{\rho}$	h	$\frac{u}{u_k} = \frac{\rho_k}{\rho}$	h	$\frac{u}{u_k} = \frac{\rho_k}{\rho}$	h
0.95	- 20.55				
0.96	- 10.22	0.997	- 24.29		
0.97	- 4.25	0.998	- 16.17	0.998	- 32.33
0.98	- 1.23	0.999	- 8.08	0.999	- 16.12
0.99	- 0.15	0.9995	- 4.02	0.9995	- 8.07
1.00	0	1.00	0	1.00	0
1.01	+ 0.14	1.0005	+ 4.02	1.0005	+ 8.05
1.02	+ 1.15	1.001	+ 8.04	1.001	+ 16.09
1.03	+ 3.62	1.002	+ 16.04	1.002	+ 32.16
1.04	+ 8.32	1.003	+ 24.07		
1.05	+ 15.72				

HOOFDSTUK IV.

Dichtheidsbepalingen van koolzuur met behulp van zwevende bolletjes.

Herhaling van de proeven van Teichner.

§ 1.

Het proefbuisje.

In 1823 werden door Faraday in de *Annales de Chimie t. 24*, reeds onderzoeken vermeld over de dichtheden van vloeistoffen met behulp van glazen bolletjes als drijvertjes; de uitvinder van deze methode was Davis Guilbert, aan wien Faraday dit denkbeeld dankte.

Teichner (*Ann. der Phys.* 4^{te} folge, bd. 13. 1904) wendt deze methode aan ter bepaling van de dichtheden eener stof wanneer deze van beneden de kritische temperatuur tot daarboven verwarmd wordt. Zijne waarnemingen over de kritische dichtheid van chloorkoolstof werden verricht met behulp van dergelijke zwevende glasbolletjes van verschillende dichtheden, welke bepaald werden door ze te laten zweven in aether en isopentaaan, stoffen waarvan de dichtheden bij verschillende temperaturen door Young bepaald zijn.

Deze waarnemingen, die na het verdwijnen van den meniscus en boven de kritische temperatuur aanzienlijke dichtheidsverschillen aangaven, gaven aanleiding tot het doen van dergelijke proeven met zeer zuiver koolzuur bij uiterst constante

temperatuur. Een glazen buisje van Jenaglas van ongeveer 10 cm. lengte, 2 cm. uitwendige en 8 mm. inwendige doorsnede werd daartoe vervaardigd. Ten einde mogelijke temperatuurverschillen boven en beneden in het buisje te kunnen constateeren, werd het voorzien van thermoelementen, welk denkbeeld bij de eerste herhaling van de proeven van de Heen (Mededeeling n^o. 68 van het Nat. Lab. te Leiden) reeds in toepassing werd gebracht. ¹⁾ Daar het hier insmelten in glas geldt zijn platina en platinaïridium de daarvoor aangegeven metalen. Weliswaar heeft dit thermoelement eene geringe thermoelectromotorische kracht, doch deze is voldoende ter bepaling der temperatuurverschillen door de groote gevoeligheid van den Dubois galvanometer, dien ik te mijner beschikking had. Gebruikt werd platina en een alliage van platina met 10% iridium.

Na eenige mislukte pogingen gelukte het in de glasblazerswerkplaats van het Natuurkundig Laboratorium een dergelijk buisje te vervaardigen, bestand tegen een druk van 150 atmosferen (fig. 8 B, pl. III). De contactplaatsen der thermoelementen kwamen resp. op $\frac{1}{4}$ en $\frac{3}{4}$ van de hoogte van het buisje. De draden der thermoelementen werden geïsoleerd door glazen buisjes (fig. 8 B₂, B₃, B₄, B₅, pl. III) die aan het proef buisje zijn aangesmolten. Aan de eene zijde van het buisje bevond zich een naar boven omgebogen arm (fig. 8a B₁, pl. III) (op de teekening aan de voorzijde) van 1 mm straal, ten einde het buisje geschikt te kunnen vullen en dichtsmelten. Eene uiterst zorgvuldige koeling bleek in de eerste plaats noodzakelijk wilde het buisje bestand zijn tegen bovengenoemden druk. Op het buisje werd eene verdeeling (fig. 7 B, pl. III) aangebracht ten einde gemakkelijk de plaats van den meniscus en die van de zwevende bolletjes te kunnen vaststellen. Aan de reiniging werd groote zorg besteed: deze geschiedde door het buisje met behulp van goed uitgekookte zwarte luchtpompslang (eerst

1) Zie ook Villard (Journal de phys. (3) t. 3 1894).

Travers en Usher (Zeitsch. f. phys. Chemie bd. 57 1906 p. 365)

in kali-oplossing, daarna in dubbel gedistilleerd water) te verbinden aan een driewegkraan en deze aan een waterstraalzuigpompje bevestigd aan de waterleiding. Het buisje werd nu eerst geëvacueerd, daarna de kraan omgezet en volgezogen met warm salpeterzuur, na schudden weer leeggezogen; deze manipulatie werd een tiental keeren herhaald. Hetzelfde werd gedaan met dubbel gedistilleerd water (circa 20 keer) waarna het buisje met behulp van een phosphorpentoxyd buisje aan de kwikluchtpomp werd gedroogd.

§ 2.

De bolletjes.

In de tweede plaats kwam aan de orde het vervaardigen van eene serie glasbolletjes van verschillende dichtheid met de kritische dichtheid van koolzuur ongeveer als gemiddelde. Het vervaardigen van deze kogeltjes, die een hoog vacuum en 80 atmosferen druk moeten kunnen weerstaan, leverde vrij groote moeilijkheid, evenals het bepalen van het specifiek gewicht. Ten slotte gelukte het echter een aantal bolletjes te verkrijgen, die aan de gestelde voorwaarden voldeden. ¹⁾

Ter bepaling van het spec. gewicht kwam het mij niet wenschelijk voor gebruik te maken van eene indirecte methode zoo als door Teichner werd gevolgd. Derhalve werd aan elk bolletje bij het blazen een stukje glas bevestigd, door dit na verwarming er tegen te drukken, en de zweefmethode in een mengsel van chloroform en bromoform toegepast. Intusschen had deze methode twee nadeelen, in de eerste plaats was het niet mogelijk het bolletje vooraf afzonderlijk te wegen, zoodat eerst de geheele bewerking moest worden uitgevoerd, alvorens de al of niet geschiktheid kon blijken, in de tweede plaats kon bij het afbreken

¹⁾ Ik heb ze, evenals het insmelten der thermoelementen, aan de kunstvaardigheid van den Heer O. Kesselring, chef der glasblazerswerkplaats van het Natuurkundig Laboratorium te danken.

van het aanhangsel zeer licht een uiterst klein glassplintertje verloren gaan of het bolletje breken, terwijl de aanhechtingsplaats in vele gevallen niet bestand bleek te zijn tegen den druk. Daarom werd tot eene andere methode overgegaan, die hierin bestond, dat een klein glazen knijpertje werd vervaardigd met drie beenen, waartusschen het bolletje kon gestoken worden en waardoor de bovengenoemde bezwaren vervielen. Dit knijpertje werd nu eerst zorgvuldig gewogen, vervolgens werd met behulp van de zweefmethode de dichtheid bepaald en hieruit het volume afgeleid. Als vloeistof werd hiervoor eveneens een mengsel van chloroform en bromoform gebezigd. In een waterbad, eenige graden boven de temperatuur der omgeving, werd een met water gecalibreerde pyknometer geplaatst bestaande uit een glazen reservoir met twee naar boven omgebogen capillaire buisjes voorzien van opgeslepen stopjes. In hetzelfde bad werd een glazen vat geplaatst, waarin beide vloeistoffen goed konden worden gemengd en het zweven kon worden waargenomen. De pyknometer werd nu volgezogen, na aflezen der temperatuur uit het bad genomen, van de stopjes voorzien en gedroogd, vervolgens gewogen. Op dezelfde wijze werd de dichtheid van het vloeistofmengsel bepaald, waarin de kogeltjes met het knijpertje tot zweven werden gebracht.

De volgorde van het onderzoek der bolletjes was nu als volgt. De kogeltjes werden in een buisje gebracht, dit geëvacueerd en water ingelaten, waardoor werden afgescheiden, die een onmerkbaar klein gaatje of scheurtje hadden en zonken; vervolgens werden de bolletjes gedurende 24 uur aan een druk van 80 atmosferen blootgesteld. Degene, die beide proeven hadden overleefd, werden eerst gewogen en zoo het gewicht in betrekking tot het geschatte volume geschiktheid deed vermoeden, werd het volume op boven beschreven wijze bepaald. Zodoende gelukte het ten slotte uit eenige honderden kogeltjes eene geschikte serie te verkrijgen van 9 stuks, waarvan 4 witte, 2 groene, 2 blauwe en 1 bruin. De dichtheden waren respectievelijk: 0,365; 0,390; 0,405; 0,421; 0,443; 0,450; 0,466; 0,483; 0,510;

als volgt bepaald uit de gewichten en volumina:

	<i>g.</i>	<i>v.</i>	<i>d.</i>
1.	0,862	2,360	6,365
2.	0,958	2,455	0,390
3.	1,267	3,127	0,405
4.	1,012	2,405	0,421
5.	1,279	2,888	0,443
6.	1,379	3,064	0,450
7.	1,016	2,180	0,466
8.	1,085	2,246	0,483
9.	0,648	1,270	0,510

Om met behulp van deze bolletjes de dichtheden van het koolzuur te bepalen dient nog te worden nagegaan welke de invloed van den druk van 70 atm., die bij den kritischen toestand in het buisje heerscht, is op het volume van de kogeltjes. We hebben daartoe te beschouwen een hollen bol met dunnen wand, en kunnen uitgaan van de vergelijking (Dr. A. Clebsch, Theorie der Elasticität Fester Körper. S. 52):

$s = C r^{-2} + C' r$ waarin s de verkleining van den straal r is door uitwendigen druk en C en C' constanten zijn. De wanddikte van den bol klein stellende tegenover den diameter vindt men gemakkelijk voor de verkleining van het volume V :

$$\frac{\delta V}{V} = 3 \left(\frac{C}{R^3} + C' \right)$$

en voor de waarden der constanten;

$$\frac{C}{R^3} = \frac{p_u - p_i}{4 K} \cdot \frac{R}{3 d}; \quad C' = \frac{p_u - p_i}{2 K (1 + 3\mathfrak{S})} \cdot \frac{R}{3 d}$$

waarin p_u en p_i respectievelijk uitwendige en inwendige druk zijn, d = de dikte der bolschaal, terwijl $\frac{\mathfrak{S}}{1 + 2\mathfrak{S}} = \mu$ en $K = E \frac{1}{1 + \mu}$ waarin μ de coëfficiënt van Poisson en E de elasticiteitscoëfficiënt aangeeft.

Men vindt dan voor de formule, die de verhouding der volumeverkleining tot het oorspronkelijke volume weergeeft:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1 - \mu}{E} \cdot \frac{(p_u - p_i) R}{d}$$

Daar het volume en gewicht van elken bol, benevens het spec. gew. van het glas bekend is, is de straal en de dikte van den bolschil (d) gemakkelijk te berekenen. De laatste varieerde tusschen 0.04 en 0.05 m.M.

Voor $\mu = \frac{1}{4}$ en $E = 6500$ K.G. per m.M.² substitueerende vindt men dat de volumevermindering der bolletjes tusschen $\frac{1}{400}$ en $\frac{1}{600}$ van het oorspronkelijk volume in ligt, wanneer de inwendige druk 1 atm. en de uitwendige 70 atm. bedraagt. Daar deze verkleining binnen de grenzen der nauwkeurigheid valt, is het niet noodig de correctie aan te brengen.

§ 3.

Vulling van het buisje met zuiver CO₂.

Een eerste vereischte tot het doen van waarnemingen waaraan eenige waarde is te hechten, is de vulling van het buisje met zeer zuiver koolzuur. Hiertoe werd op de wijze beschreven in Mededeeling n^o. 18 ¹⁾, door middel van gefractioneerde distillatie een klein hoogendruk busje met koolzuur gevuld. Vervolgens werd uit dit busje ongeveer $\frac{1}{3}$ voorzichtig afgeblazen en weer $\frac{1}{3}$ overgedistilleerd in een ander busje. Het glazen buisje was met kwik gecalibreerd zoodat de vereischte hoeveelheid koolzuur ter vulling met de kritische dichtheid bij de kritische temperatuur bekend was. Het tweede busje werd dus aan een balans gehangen en uiterst langzaam afgeblazen tot het vereischte gewicht koolzuur overbleef. Vervolgens werd het met glasbuizen verbonden aan: een kwikmanometer, een derde busje met zuiver koolzuur gevuld, een kwikstraalluchtpomp en het te vullen glazen buisje. Alle verbindingen en het buisje werden nu eenige keeren met koolzuur uit dit derde busje omgespoeld en geëvacueerd.

Vervolgens werd onder het te vullen buisje een vacuum-

¹⁾ Zie ook Kuenen, Arch. Néerl. t. XXVI p. 3. Verschaft, Zitt. Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Juni '95.

glas met vloeibare lucht gebracht. Uiterst langzaam en voorzichtig werd dit steeds hooger gebracht, zoodat het buisje uit den damp ten slotte voor $\frac{2}{3}$ gedeelte in de vloeibare lucht was gedompeld. Daarna werd uit het busje met de afgepaste hoeveelheid voorzichtig overgedistilleerd totdat ten slotte de manometer geen dampspanning meer aanwees. Vervolgens werd de kwikstraalluchtpomp van *Kahlbaum*, die volgens *Prytz* met een motortje gedreven werd, aangezet, om zoodoende indien nog een spoor permanent gas aanwezig was, dit te verwijderen. Daarna werd de arm van het buisje met de blaasvlam voorzichtig toegesmolten en het buisje in een stevig kastje, bestaande uit spiegelglas waaromheen kopergeas, gehangen om weer op kamertemperatuur te komen. Na droging werd het gewogen om nauwkeurig de ingelaten hoeveelheid koolzuur te kunnen bepalen. Met eenige voorzichtigheid slaagde men volgens deze methode steeds uitstekend. Ten einde het buisje te ledigen werd het weder in den damp van vloeibare lucht gehangen en langzaam verder afgekoeld. Hierbij werd opgemerkt, dat zich steeds ongeveer $1\frac{1}{2}$ cm. van den bodem een zeer holle meniscus vormde van doorschijnend koolzuurijs, zoodat dan de drie aggregaats toestanden tegelijk waren waar te nemen. Vervolgens zette het koolzuur zich in kristallen tegen den wand af; was het koolzuur zoo geheel vast geworden dan werd de punt van het toevoerbuisje met een glasmaes afgesneden en het buisje weder uit de vloeibare lucht genomen.

§ 4

Opstelling in het waterbad.

Een verwarming, die niet tot convectiestroomen binnen het buisje aanleiding geeft, wordt ook door *Teichner* en *Traube*, om dooreenmenging van wat zich boven en beneden bevindt te vermijden, van groot gewicht geacht. *Young's* weerlegging van zijne proeven wordt door *Teichner* niet aanvaard, omdat bij *Young's* toestel convectiestroomen

niet zoo goed vermeden worden als bij die van hemzelf. De door mij gebruikte thermostaat voldoet echter weder aan veel hoogere eischen dan die van Teichner.

Een combinatie van twee baden in elkaar werd daartoe geconstrueerd. Het buitenbad bestond uit een glazen klok (fig. 6 A, pl. III) bevestigd in een koperen ring (A_1) waaraan ter versterking ring A_{11} was aangebracht, waarmede de klok steunde op den houten ring A_2 , die werd gedragen door de houten staven (A_{21} , A_{22} en A_{23}) van het statief. Aan de onderzijde werd de klok gesteund door het houten blok (A_3) waarop een laag vilt (A_{31}) was aangebracht. Met uitzondering van twee kijkgaten ter waarneming van het buisje (B) was de klok geheel in een dikke laag watten gepakt. Door middel van eene inrichting met thermoreguleur (Med. 88 van het Nat. Lab. te Leiden, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Sept 1903), werd dit bad met behulp van stroomend water dat bij A_4 toe- en bij A_5 uitstroomde op constante temperatuur gehouden. Hierin werd nu als tweede waterbad een cilindrisch vacuumglas (C) geplaatst. Dit vacuumglas rustte van onderen in het uitgeholde blok (D) dat met twee stevige koperen reepen (D_1 en D_2) was bevestigd aan den koperen ring (D_3) die bestond uit 3 deelen door houtblokjes (D_{31} , D_{32} en D_{33}), waarop stukjes kurk (D_{311} , D_{321}) ter voorkoming van beschadiging van den glaswand van A , aan elkaar bevestigd. In dezen ring, die met behulp van 3 koperen staafjes (D_{34} , D_{35} , D_{36}) aan den koperen ring (A_{11}) was opgehangen, paste juist de met een caoutchouc ring (fig. 8d, pl. III) omgeven bovenrand van het vacuumglas. Het geheel hing dus aan dien ring en drukte niet op den bodem van het buitenbad; ter voorkoming van schudden waren aan blok (D) nog drie steunen aangebracht, (D_4 , D_5 , D_6) voorzien van kurkranden (D_{41} , D_{61}) die juist den glaswand raakten zonder er op te steunen. De beide koperen reepen (D_1 en D_2) dienden tevens tot geleiders van den roerder (E) bestaande uit een koperen ring (E_1) met 4 aluminiumklepjes (zie doorsnede fig. 6, pl. III) (E_{11} , E_{12} , E_{13} , E_{14}) juist passend om het vacuumglas (C). Aan den koperen staaf (E_2) was een koord aangebracht, dat, gaande over

een katrol (E_4), door middel van eene geschikte overbrenging met een motor in verbinding stond. Als tegengewicht, ten einde den roerder recht te doen op en neer gaan werd het looden gewicht E_3 aangebracht.

Beschouwen we nu het binnenbad. Ten einde het proefbuisje in het vacuumglas te kunnen bevestigen, te kunnen verwarmen en roeren werd eene inrichting geconstrueerd als (fig. 7, pl. III) aangeeft. (F) is een koperen deksel passend op het vacuumglas. Hieraan is met behulp van de staafjes (F_1 en F_2) een vernikkelden, ovalen cylinder (R) bevestigd met twee over elkaar liggende openingen (R_1 en R_2) ter hoogte waar het buisje moet komen. Verder werden nog twee geleistaafjes (F_3 en F_4) voor den roerder aan het deksel bevestigd. Al deze staafjes waren omgeven door dunne glasbuisjes zoodat de verwarmingsspiraal (G) er geïsoleerd om heen kon worden gewikkeld. Deze spiraal was vervaardigd van constantaanband. Ten einde de windingen, die dicht langs elkaar liepen te scheiden en in den vorm te houden werden de 4 ebonietstaafjes (fig. 7 G_1 en G_2 , pl. III: fig 8 G_3 en G_4 , pl. III) er tusschen aangebracht. De beide uiteinden van den spiraal werden aan twee stevige koperdraden (G_5 en G_6) gesoldeerd, die met behulp van de caoutchouc stoppen (F_{52} en F_{62}) vast in de met opstaande randen F_{51} en F_{61} voorziene openingen (F_5 en F_6 fig. 7a, pl. III) van het deksel werden bevestigd. Het deksel bevatte verder nog eene opening (F_7) tot plaatsing van een thermometer (H) en eene tweede (F_8) met opstaanden koperen rand met een schroefdraad en moer (F_{81}) ter bevestiging van de koperen buis (I) waaraan het proefbuisje met de omgebogen arm (B_1) was vastgemaakt. Hiertoe eindigde de buis van onderen in 4 met zeemleer bekleede veerende stukken (I_1 , I_2), die met een drukring (I_3) den arm vastklemden. De openingen (F_{91} , F_{92} , F_{93} en F_{94}) dienden tot doorlating van de draden der thermoelementen, terwijl bij F_{101} en F_{102} openingen waren tot doorlating van de draden van den roerder.

Fig. 8, pl III geeft eene verticale doorsnede te zien van deze inrichting, gebracht in het vacuumglas (C). De metalen cylinder (R)

raakt met de pootjes ($R_3 R_4 R_5 R_6$) tegen het glas; daarbinnen is de roerder K aangegeven, die met de daarop gesoldeerde buisjes K_1 en K_2 langs de staafjes F_3 en F_4 op en neer kan worden bewogen. Onder aan den roerder zijn verzwaarstukken (K_3 en K_4) aangebracht, om hem voldoende snelheid te geven bij het dalen. De verticale doorsnede doet zien hoe de roerder juist om het buisje (B) past; H is de doorsnede van den thermometer waarvoor eene uitholling in den roerder is gemaakt terwijl (B_1) de doorsnede van den omgebogen arm van het buisje (B) voorstelt. De roerder is voorzien van 4 aluminium klepjes ($K_{31} K_{52} K_{53} K_{54}$) zoodat hij in den vernikkelden cylinder R werkt als een pomp en het water regelmatig doet circuleeren, waarom ook aan den cylinder een ovalen vorm is gegeven zoodat er aan twee zijden ruimte voor het terugloopen van het water tusschen den cylinder en het vacuümglas overblijft. De draden der thermo-elementen, ingesmolten in de vier glazen armen ($B_2 B_3 B_4 B_5$) van het buisje (B) worden bij hun uittreden uit het glas omgeven door caoutchoucslangetjes ($B_{21} B_{31} B_{41} B_{51}$), die op het glas aansluiten. Om ze gemakkelijker door het deksel te brengen, is op die hoogte de slang vervangen door glasbuisjes ($B_{22} B_{32} B_{42} B_{52}$) waaraan dan weder boven het deksel caoutchoucslangetjes ($B_{23} B_{33} B_{43} B_{53}$) zijn aangebracht.

Het deksel is met een breeden caoutchoucing (L) op het vacuümglas bevestigd; op het deksel is een ruim 1 cM. dikke laag zaagsel (M) aangebracht, bedekt door een ongeveer half zoo dikke laag kit (N) ten einde de warmtegeleiding naar het omringend buitenbad, daar ter plaatse te verminderen. Slechts voor de draden ($K_{41} K_{21}$) van den roerder werden nauwe openingen gelaten, waarin zij juist pasten.

Terugkeerende tot figuur VI zien we dit vacuümglas aldus toegeerust in het buitenbad geplaatst. De draden (K_{41} en K_{21}) van den roerder zijn bevestigd aan een staafje (K_6) dat door middel van een in het midden vastgemaakte draad over een katrol (K_7) regelmatig op en neer kan worden bewogen. De draden der thermoelementen met de caoutchouc-buisjes ($B_{23} B_{33} B_{43} B_{53}$) zijn nog ter bescherming in dikke, wijdere caoutchouc-

slangen (B_{231} , B_{331} , B_{431} , B_{531}) gebracht, die in het kit op het deksel zijn bevestigd. Deze draden voeren weder naar eene commutator inrichting van twee stroomverwisselaars en een commutator als bij de opstelling voor de herhaling van de proef van de Heen; terwijl de andere contactplaatsen zich op dezelfde wijze als aldaar aangegeven in ijs bevinden. De uiteinden (G_5 en G_6) der verwarmingsspiraal werden met klem-schroeven (G_{51} en G_{61}) aan twee goed geïsoleerde draden (G_{52} en G_{62}) bevestigd, die over een amperemeter (O) en een weerstandsbank (P) naar den stroombron voerden.

Alle draden komende uit het vacuumglas liepen dus eerst door het water van het buitenbad, dat bij de waarnemingen op ongeveer dezelfde temperatuur als het binnenbad werd gehouden. Daar verder met uitzondering van den thermometer het geheel door het water van het buitenbad was omgeven, werd de warmtegeleiding naar buiten tot een minimum gereduceerd en was de temperatuur in het vacuumglas uiterst constant te houden. Gemakkelijk was $0^{\circ},002$ te bereiken, terwijl bij zeer nauwkeurige instelling van den reguleur voor het buitenbad uren lang geen verandering in temperatuur in het binnenbad was waar te nemen. De thermometer was in vijftigste graden verdeeld en werd met een veerende caoutchouc-ring aan het deksel bevestigd; daar hij van boven aan een pijler van het gebouw was vastgeklemd, bleef hij ook wanneer de beide roerders in werking waren, hetgeen in den overigen toestel geringe trillingen te voorschijn riep, in rust. Met behulp van een kathetometer werd afgelezen.

De opstelling ging nu als volgt. Het proefbuisje liet ik uit het kastje, (bestaande uit dikke platen van spiegelglas in een kopermontuur, met in den lossen bodem en deksel een aantal openingen,) waarin het bewaard werd, na wegnemen van den bodem voorzichtig in een bak water van 0° C. zakken. Vervolgens werd onder water het buisje met een lange tang vastgegrepen, de buis (I) op den omgebogen arm (B_1) geschoven en de ring (I_2) vastgedrukt. Daarna werd het deksel met de daaraan bevestigde cylinder (R) er boven gebracht en de buis (I)

daardoor gestoken, terwijl voorzichtig tegelijkertijd de draden der thermoelementen door de daarvoor bestemde openingen van het deksel werden getrokken. Was het buisje juist voor de opening in (*R*) gekomen, dan werd de buis (*I*) met den moer (*F*₈₁) aan het deksel vastgezet; de draden van den roerder waren van te voren door het deksel gebracht, zoodat nu de roerder kon worden opgetrokken. Het geheel werd daarna overgebracht in het vacuumglas, dat met gedistilleerd water was gevuld. De caoutchoucing (*L*) werd nu aangelegd en het deksel met flink aangedrukt zaagsel belegd; de caoutchouc buizen (*B*₂₃₁ *B*₃₃₁ *B*₄₃₁ *B*₅₃₁) werden om de draden gebracht, de thermometer werd opgesteld en het deksel verder met kit volgegoten, daarna werd het vacuumglas in het buitenbad geplaatst en de verdere verbindingen aangebracht.

§ 5.

Waarnemingen.

De stand der bolletjes en die van den meniscus (in 't volgende aangegeven door het afgelezen getal van de deelstreep tusschen []) werd afgelezen op het buisje geëst millimeter-schaaltje, midden op het buisje bevindt zich de deelstreep 30, het nulpunt is 20 mM. boven den bodem.

Bij de eerste proef werd zeer langzaam verwarmd; aanvankelijk werd ook het binnenbad (electrisch) verwarmd, t_b heeft op het buiten-, t_i op het binnenbad betrekking. Na 3 uur werd opgemerkt, dat van het benedenste thermoelement kleine gasbelletjes opstegen, vermoedelijk veroorzaakt door warmtegeleiding langs de draden doordat t_b teveel opgelopen is. Waargenomen werd:

29 Juni 1906.

tijd	t_b	t_i	men.
11 ^u	27°.8	27°.15	[31]
11 30'		27.92	
12 20		30.00	

12"25'	30.4	30.39	het opstijgen der gasbelletjes is geëindigd, de bolletjes beginnen neiging tot scheiding te vertoonen
12 30		30.69	0.365 verheft zich
12 33		30.83	0.365 bij 33
12 36		30.88 [33]	0.510 gaat langzaam zakken tot 25
		30.94	0.510 bij 5
		30.99	0.510 op bodem
			de afzonderlijke (electrische) verwarming van het buitenbad wordt gestaakt.
12 40	31.00	31.00	0.365 bij 36 0.483 begint te dalen
12 44		31.00 [34]	0.365 tusschen 38 en 39 0.483 " 21 en 22
			zeer langzaam stijgt t_i terwijl t_b steeds iets hooger werd gehouden tot 2"50
12 48			0.483 tusschen 10 en 11 0.365 gaat met versnelde beweging naar den top 0.483 blijft zeer langzaam dalen
12 52		[34 5]	0.483 is op den bodem aangekomen alle behalve 0.510, 0.483 en 0.365 in meniscus
1		[35]	0.390 gaat zich verheffen
1 3			0.390 tusschen 37 en 38 met 0.405 naast zich iets lager
1 10			0.390 tusschen 38 en 39 met 0.421 schuin er onder
1 15		[35]	0.421 gaat zich verheffen overigens als 1"10'

Schuin van boven door het buisje naar beneden ziende wordt een licht grijze nevel waargenomen, die in de helft onder den meniscus dichter is. Recht door het buisje ziende bij doervallend licht vertoont het geheel een licht bruine kleur die onder den meniscus iets donkerder is.

De bolletjes blijven zich langzaam uit elkaar bewegen, hierbij valt op te merken, dat het opstijgen sneller gaat dan het dalen, terwijl bij de stijgende bolletjes de snelheid grooter wordt naarmate zij hooger komen ditzelfde doch in iets mindere mate bij de dalende.

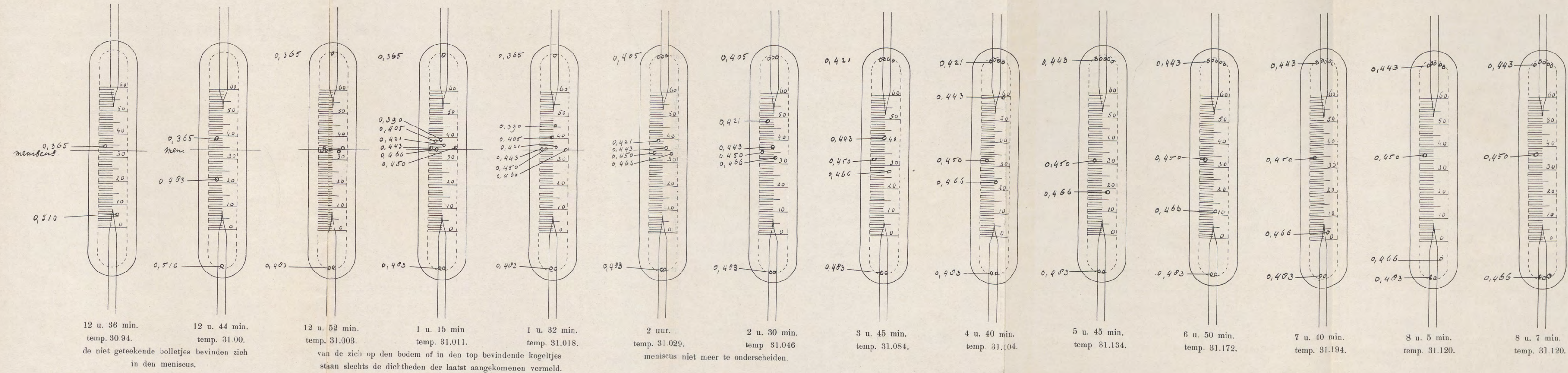
2 ^u 15'	31.032	de meniscus is allengs flauwer geworden en niet goed meer waar te nemen, slechts is nog een geringe insnoering van de lichtlijn bij 35 waar te nemen.
2 20	31.036	0.421 tusschen 42 en 43 0.443 " 36 en 37 0.450 " 34 en 35 0.466 " 32 en 33
2 50	31.22	op deze temperatuur wordt het buitenbad verder gehouden
2 50	31.050	de stijging van de temperatuur van het binnenbad is nu uiterst regelmatig
4 30	31.096	0.443 midden op 53 0,450 tusschen 32 en 33 0.466 " 24 en 25

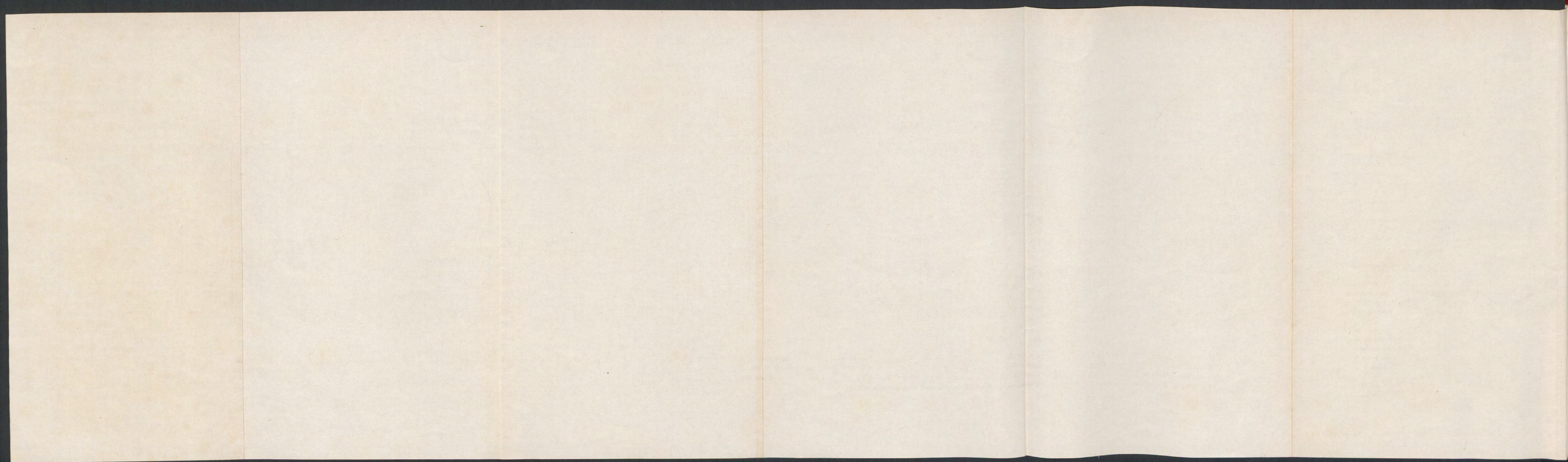
De nevel in de buis is nu overal even dicht en wordt langzamerhand minder, het uit elkaar gaan der drie nog zinkende bolletjes gaat langzaam en regelmatig door

8 7	31.210	0,466 ligt juist op den bodem 0.450 zweeft tusschen 36 en 37; heeft zich in 2 ^u 15' 4 mm. verheven en vertoont dus neiging naar boven te gaan.
-----	--------	---

Een 14-tal standen van de kogeltjes in het buisje met de daarbij behorende temperatuur en tijden van waarneming zijn hierbij in tekening gevoegd ten einde een overzichtelijk beeld van het verloop der waarneming te geven (Plaat I).

8 10	De afkoeling geschiedt door het buitenbad op lagere temperatuur te brengen
------	--





8^u30' 31.133 0.466 gaat zich van den bodem
verheffen

0.450 op dezelfde plaats

8 35 Door het geheele buisje vertoont zich een blauwachtige
nevel

8 40 Deze nevel wordt dikker

8 50 Bij [15] ontstaat een dikke melkachtig
witte nevel, die zich naar boven en beneden snel
uitzet.

30.984 Bij [10] ontstaat de meniscus. Van
de bovencontactplaats der thermoelementen vallen
druppeltjes naar beneden, van de benedencontactplaats
stijgen kleinere gasbellen op. (De afkoeling gaat te
snel). De meniscus rijst, terwijl er 3 bolletjes van
boven snel invallen en 1 van onderen er naar opstijgt.

Voor de temperatuurverschillen binnen in het buisje
werden bij de verwarming, bedragen tusschen 0°.02 en
0°.03 gevonden, zij waren echter dikwijls door storingen
niet waar te nemen. Bij de waarneming van 8^u7' waren
zij niet meer dan 0°.01

5 Juli 1906.

Bij de tweede proef werd iets sneller verwarmd. In
1^u10' werd het binnenbad gebracht op

9 10 29°.99 De splitsing der bolletjes is nu natuur-
lijk nog niet zoover gevorderd als bij de eerste waar-
neming, terwijl de uitslagen van den galvanometer
grooter waren. Het buisje bleef nu meer bij de tem-
peratuur van het waterbad achter.

9 40 31.60 [36] De meniscus is hier nog flauw te
onderscheiden, terwijl een lichte nevel door de geheele
buis zichtbaar is. Onder den meniscus vertoont zich
een iets donkerder band van lichtbruine kleur.

De stand der bolletjes is nu

0.365 in top

0.390 tusschen 43 en 44

0.405 „ 42 en 43

0.421 midden 41

0.443 „ 40

0.450 „ 39

0.466 tusschen 37 en 38

0.483 en 0.510 op den bodem

31.7 Zeer snel gaan nu 0.390 en
0.405 in top, gevolgd door 0.421

Op de plaats van den meniscus is
nog slechts een kleine insnoering en lichtbruine nevel-
band waar te nemen.

10^u45' 31.900 De temperatuur wordt hierop constant
gehouden tot 11^u37' met niet meer afwijking dan
0°.004 en vervolgens van

11 37 31.888 tot 2^u15' met niet meer afwijking dan
0°.002

2 15 De nevel is nu geheel verdwenen en de bolletjes zijn
alle uit elkaar.

0.510, 0.483, 0.466 op den bodem
0.450 en verdere in top, geen der
bolletjes zweeft meer in 't buisje;
het bolletje 0.450 ging het laatst
in top terwijl 0.466 reeds eenigen
tijd op den bodem was.

Een temperatuurverschil is niet meer te bespeuren.

De afkoeling geschiedde aanvankelijk langzamer.

3 31.550 Een lichte nevel wordt waargenomen

3 45 31.040 de nevel is duidelijk dikker ge-
worden.

5 10 30.985 [5]. Bij dezen stand ontstaat de me-
niscus uit een melkachtige wolk in het onderste deel
van het buisje. De daling in temperatuur gaat verder
te snel.

5 25 30.950 [14] Drie bolletjes drijven in den
meniscus.

Eene storing in de regeling van de temperatuur van
het buitenbad maakte een einde aan de proef.

§ 6.

Gevolgtrekkingen en Opmerkingen.

Bij de nadere beschouwing der uitkomsten van de proeven in de vorige paragraaf vermeld, komt men tot de volgende gevolgtrekkingen.

Naarmate men de temperatuur langzamer laat stijgen en dus het temperatuurevenwicht in het buisje beter bereikt kan worden, kan men meer naderen tot gelijkheid van dichtheid van de damp- en vloeistofphase bij de kritische temperatuur. Ik meen tot een geringer gemeten verschil in dichtheid te zijn gekomen, dan een der waarnemers, die zich te voren met die bepalingen bezig hielden. ¹⁾ Dit gelukte bij de derde waarneming, toen de kritische temperatuur zich liet insluiten tusschen 30°,984 en 30°,986. ²⁾ Dat bij 30°,984 noch slechts een klein verschil in dichtheid tusschen vloeistof en damp bestond, blijkt als volgt: Toen de meniscus verscheen vond ik 0,443 voor de dichtheid op de hoogte 35. Men kan dus volgens de correctie van Hoofdstuk III, de dichtheid ter hoogte van den meniscus (25) op 0,452 schatten; bolletje 0,450 drijft echter op den meniscus. De dichtheid op den bodem is < 0,483 (de horizontale afstand onder 30 is 5 cM.), de vloeistofdichtheid ter hoogte van den meniscus op 0,468 is dus te schatten; bolletje 0,466 drijft. Damp en vloeistof verschillen dus zeker minder dan $\frac{1}{10}$ en waarschijnlijk

1) Young. Journ. Chem. Soc. 71. p. 455 (1897) vindt 0°,05 beneden de kritische temperatuur een verschil van 14% tusschen de vloeistof- en dampdichtheden.

2) De temperatuuraflezingen zijn herleid tot die op een thermometer, die tot op 0°,01 nauwkeurig door de Phys. Techn. Reichsanstalt met een luchtthermometer is gecontroleerd. Mijne uitkomst stemt overeen met die van Keesom 30°,98 (Med. No. 88 van het Nat. Lab. te Leiden), met denzelfden thermometer verricht. Behalve en na de bepalingen van de kritische temperatuur van koolzuur in Landolt—Börnstein—Meyerhoffer's Phys. Chem. tabellen nog te vermelden: Verschaffelt, Zitt. Versl. Kon. Ak. van Wetenschap, Juni 1896 (31.0); van Wesendonck. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 5. p. 238 (30°,95); Brinkman. Proefschrift. Amsterdam 1904 (31°,19).

niet meer dan $\frac{1}{20}$ in dichtheid. Bij de eerste waarneming werd gevonden $\rho_v > 0,421$ en $\rho_l < 0,483$ waaruit in rekening gebracht de geschatte correctie van de zwaartekracht, volgt $\rho_v > 0,430$ en $\rho_l < 0,468$, zoodat een verschil van minder dan $\frac{1}{40}$ onder deze minder gunstige omstandigheden waarschijnlijk is verwezenlijkt. Deze uitkomsten omtrent het meer tot elkaar naderen van de dichtheid van vloeistof en damp, die geheel beantwoorden aan de opvattingen Andrews — Van der Waals, ontnemen alle beteekenis aan de veel grootere verschillen van fasen bij dezelfde temperatuur en druk boven de kritische temperatuur, die Teichner uit zijn proeven afleidt. Wel is waar zou men aan kunnen nemen, dat het evenwicht van vloeistof en damp met zoo gering dichtheidsverschil als ik waarnam, eerst na zoolangen tijd bereikt kan worden, als aan het verkrijgen van evenwicht bij de proef was besteed en dat men aanvankelijk, zoo men gelijkheid van temperatuur had kunnen verkrijgen, toestanden met grooter verschil in dichtheid van vloeistof en damp zou hebben waargenomen die men daarna onder gelijktijdige verandering van den coëxistentiedruk in den eindtoestand zou hebben zien overgaan; wanneer echter bij verandering van dichtheid, dissociaties of volumeveranderingen der moleculen zelve optraden, die duidelijk langeren tijd vereischten dan het bereiken van temperatuurevenwicht door warmtegeleiding en convectie, zoo zou men, wanneer eene phase na eene dichtheidsverandering te hebben ondergaan op standvastig volume gehouden werd, eene toename van den druk moeten vinden, zoowel voor vloeistof- en dampfasen als voor fasen boven de kritische temperatuur. Het uitblijven van latere drukstijging bij de herhaling van de Heen's proef (Hoofdstuk II. § 3, serie II) heeft echter geleerd, dat naveranderingen in dichtheid reeds na zeer korten tijd niet meer voorkomen. Grepen de zooveen bedoelde veranderingen plaats, zoo zou thermodynamisch daaruit volgen, dat de dichtheid van vloeistof in evenwicht met damp dan ook eene functie van den tijd zou moeten zijn. Ook dit is niet waargenomen.

Uit de waarnemingen kan een tamelijk scherp bepaalde

kritische dichtheid worden afgeleid. Uit de dichtheden van vloeistof en damp in de derde proef vindt men voor de kritische dichtheid 0,460, wat overeenkomt met het gemiddelde, dat uit proef I bij 2°15 zou volgen n.l. 0,450 en 0,470, afgeleid uit proef III wegens het verschijnen van den meniscus bij 25¹⁾

Bij de tot nog toe gesproken proeven werd gelijkheid van dichtheid vrij wel bereikt. Dichtheidsverschillen gelijk Teichner vindt werden echter ook wel door mij gevonden, zoo bij de tweede proef op het oogenblik dat de meniscus verdween bij betrekkelijk snel stijgende temperatuur. Zij zijn echter, nadat het buisje 3 uur boven de kritische temperatuur op dezelfde temperatuur is gehouden en de temperatuur in het buisje 0°,9 boven de kritische temperatuur tot op minder dan 0°,01 gelijkmatig is geworden, teruggebracht tot minder dan 0,466—0,450 of minder dan 3,5‰ d.i. na correctie voor de zwaartekracht < 3,3‰ over 10 cm. Dit verschil is onbeteekenend, het is weinig grooter dan het resteerend verschil bij de eerste proef, 0°,23 boven de kritische temperatuur na 6 uur verwarmen boven de kritische temperatuur. De grootte van dit verschil volgt uit het zweven van bolletje 0,450, 5,6 cm. boven 0,466. Het is dus niet meer dan 3,5‰ en gecorrigeerd voor de zwaartekracht 2,9‰.

Uit de berekeningen van Verschaffelt volgt, dat bij 0°,23 boven de kritische temperatuur 0,0001 molecuul bijmengsel ongeveer 12‰ dichtheidsverschil kan veroorzaken. Temperatuurverschillen en bijmengselen, welke de blijvende verschillen kunnen verklaren, zijn nauwelijks te vermijden ook al worden al de door mij in toepassing gebrachte voorzorgen genomen.

Van eene „Entmischung” door afkoeling bij nadering van de kritische temperatuur, zooals Traube l. c. p. 477 vermeldt, is niets door mij opgemerkt.

Teichner nam waar, dat na het verdwijnen van den meniscus op de plaats waar deze zich het laatst bevond, eene

1) Keesom (Med. No. 88 van het Nat. Lab. te Leiden p. 25) leidt uit zijne waarnemingen met behulp van den regel van den rechthoekigen diameter voor de kritische dichtheid 0,469 af.

overgangszone bestaat, waarheen zich de dichtheidsverschillen concentreeren, terwijl daar buiten de veranderingen slechts onbeduidend zijn. Bij mijne waarnemingen bleek juist het tegendeel en gingen de veranderingen in dichtheid bij verhooging van temperatuur regelmatig voort, slechts werd de beweging der bolletjes iets versneld naarmate zij meer den top van de buis naderen om de laatste 1 à 2 cm. zeer snel te doorloopen. In minder sterke mate doch op dezelfde wijze geschiedde dit met de bolletjes die daalden. Deze verschijnselen hangen samen met de wijze, waarop de lagen van bepaalde dichtheid zich in de buis verplaatsen, waarbij echter ook gelet moet worden op de verwarming en afkoeling van fasen door samendrukking en uitzetting, en wijzen er evenals de „Entmischung” op dat de temperatuurverschillen in het buisje bij de proeven van *Teichner* waarschijnlijk grooter waren dan bij de mijne.

Wat betreft de waarnemingen van de thermoelementen valt nog het volgende op te merken. Zooals reeds in § 5 van dit Hoofdstuk werd vermeld is de gewenschte zekerheid van 0°,01 niet bereikt. Tegen het oogeblik, dat de meniscus zou verdwijnen en de galvanometer werd afgelezen deden zich juist hinderlijke storingen gevoelen. Met eenige zekerheid heb ik echter kunnen afleiden, dat in deze periode de grootste temperatuurverschillen 0°,02 tot 0°,03 niet overschreden, terwijl boven in het buisje de temperatuur hooger was dan beneden.

Zeer zeker blijft het wenschelijk de proeven te herhalen en ze dan zoo in te richten, dat nog kleinere temperatuurverschillen kunnen worden gemeten. Wel is het zeer waarschijnlijk, dat inderdaad bereikt is, dat de temperatuurverschillen boven en beneden in het buisje geringer dan 0°,01 waren, doch zekerheid werd hiervan niet verkregen, en dit is toch hoogst wenschelijk.

Ik moet er nog op wijzen dat door *Prof. Traube* naar aanleiding van deze proeven op de mogelijkheid van convectiestroomen door de thermoelementen opgewekt, werd gewezen, waarom hij deze dan ook bij eventueele herhaling van

Teichner's proeven ¹⁾ zeer zeker niet zou aanwenden. ²⁾ Het komt mij echter voor, dat de invloed der warmtegeleiding door de draden der thermoelementen slechts gedurende het voorbereidende deel der proeven en in 't bijzonder terwijl de elektrische verwarming in het binnenbad nog plaats heeft of bij snelle temperatuurveranderingen een rol kan hebben gespeeld. De draden der thermoelementen liepen voor een vrij groot gedeelte door het binnenbad, dat met het buitenbad slechts zeer weinig in temperatuur verschilde, terwijl slecht bij het begin der verwarming de elektrische verwarming van het binnenbad werd benut, zoodat deze mogelijkheid toch bezwaarlijk als oorzaak van mijne, van Traube's waarnemingen afwijkende, resultaten kan worden aangevoerd, te meer waar vaststaat dat de temperatuur boven steeds iets hooger dan beneden was, zoodat dan toch slechts van uiterst geringe convectie in het beneden gedeelte sprake zou kunnen zijn.

Ten slotte zij opgemerkt, dat na wat de herhaling van de proeven van de Heen heeft geleerd omtrent de beweerde dichtheidsverschillen bij denzelfden druk en dezelfde temperatuur boven de kritische temperatuur, de herhaling van de proeven van Teichner wat de waarneming van het zweven der bolletjes betreft, meer eene eerste bijdrage geworden is tot de studie van de veranderingen der dichtheid met temperatuur en druk dan eene bepaalde weerlegging der conclusies door Teichner uit zijne waarnemingen afgeleid. Ik meen echter door mijne proeven voldoende te hebben aangetoond, dat deze gevolgtrekkingen ten onrechte zijn gemaakt

Een uitgebreid onderzoekingsveld ligt voor dergelijke waarnemingen volgens de zweefmethode nog open. In de eerste plaats zou het bij verder onderzoek op dit gebied aanbeveling

1) Traube beveelt eene herhaling van Teichner's proeven zelf ten zeerste aan.

2) Ik ontleen deze opmerkingen aan een particulier schrijven van Prof Traube, waarin hij deze meening grondt op het opstijgen van gasbolletjes van de thermoelementen bij de eerste proef, toen buiten- en binnenbad veel in temperatuur verschilden bij het begin der verwarming.

verdienen ook een thermoëlement in het binnenbad aan te brengen, waardoor het mogelijk zou worden de temperatuurverschillen boven en beneden in het buisje te meten ten opzichte van de temperatuur van het waterbad. Hierdoor zou beter kunnen worden beoordeeld, hoeveel het buisje gedurende de verwarming bij het waterbad ten achter bleef. Eene insnoering in het midden van het buisje, teneinde diffusie tegen te gaan zou, als boven opgemerkt, zoo mogelijk aanbeveling verdienen, terwijl het aanbrengen van een electromagnetischen roerder mede zeer wenschelijk is.¹⁾

Gelijk in de inleiding werd vermeld, vullen mijne waarnemingen toevalliger wijze die van Travers en Usher (172) over de verschijnselen van verschillende stoffen bij het kritisch punt aan, wat betreft de veranderingen in dichtheid, daar genoemde onderzoekers deze niet hebben waargenomen, en zich meer speciaal bezig hielden met het onderzoek der opalescentie.²⁾ Wat ik over den nevel heb opgemerkt, stemt in vele opzichten met hunne experimenten overeen. Zoo werd bij de eerste proef waargenomen, dat het geheele buisje opaliseerend was, onder de plaats waar de meniscus verdween iets sterker dan daarboven. Na het verdwijnen van den meniscus vertoonde het buisje over de geheele lengte eene geringe opalescentie, die bij verder verwarmen verdween.³⁾ In doorvallend licht was de kleur licht bruin, in opvallend licht wit. Bij de derde waarneming, waarbij de meniscus daalde, was de bruine kleur onder den meniscus veel intensiever, juist er onder het donkerst en verder naar onderen geleidelijk uitvloeiend. Langzamerhand trok alles zich tot een donker bruin bandje vlak onder den meniscus samen, dat na het verdwijnen van den meniscus eveneens verdween.

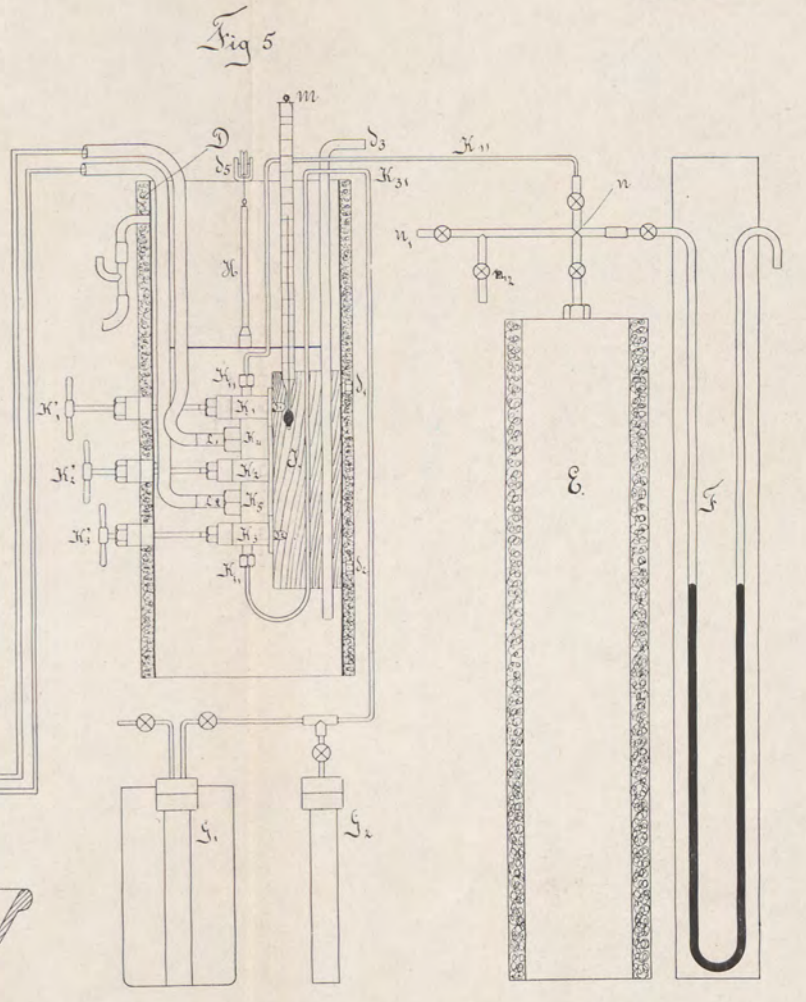
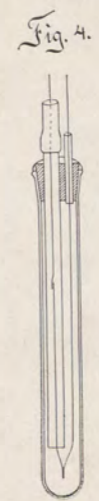
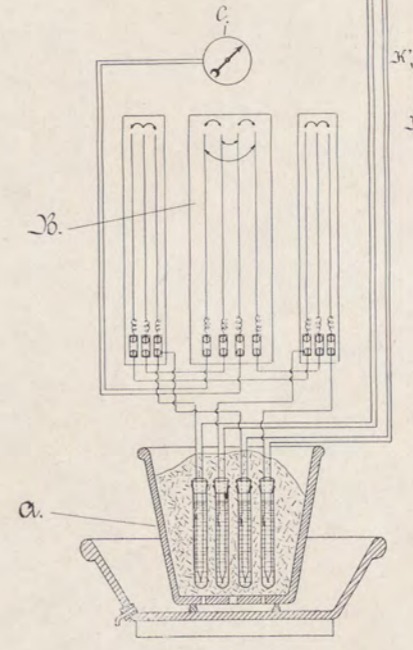
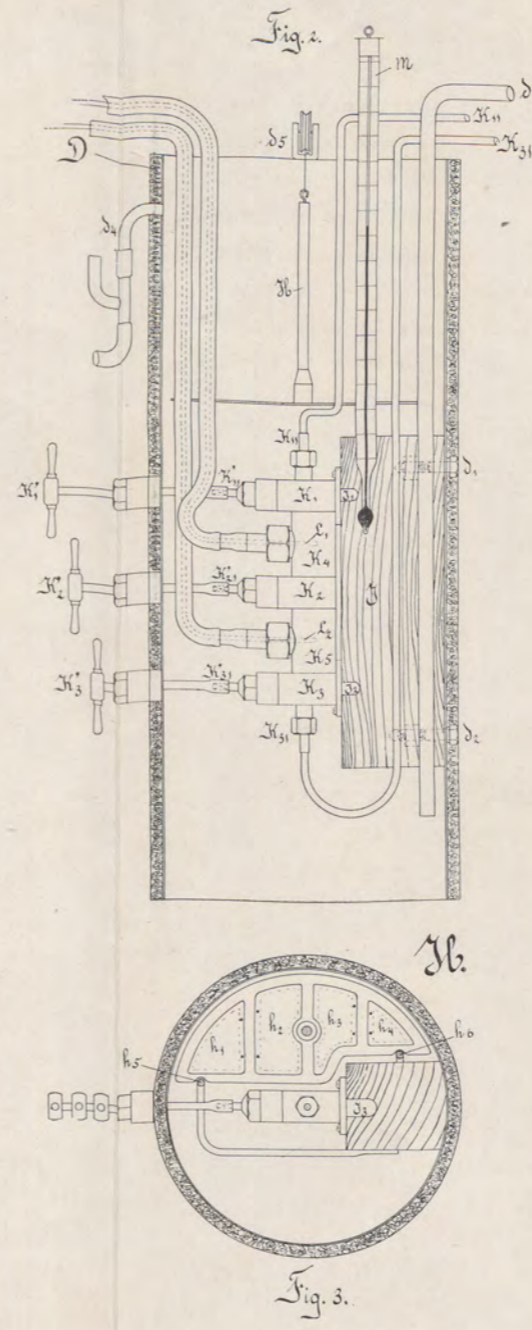
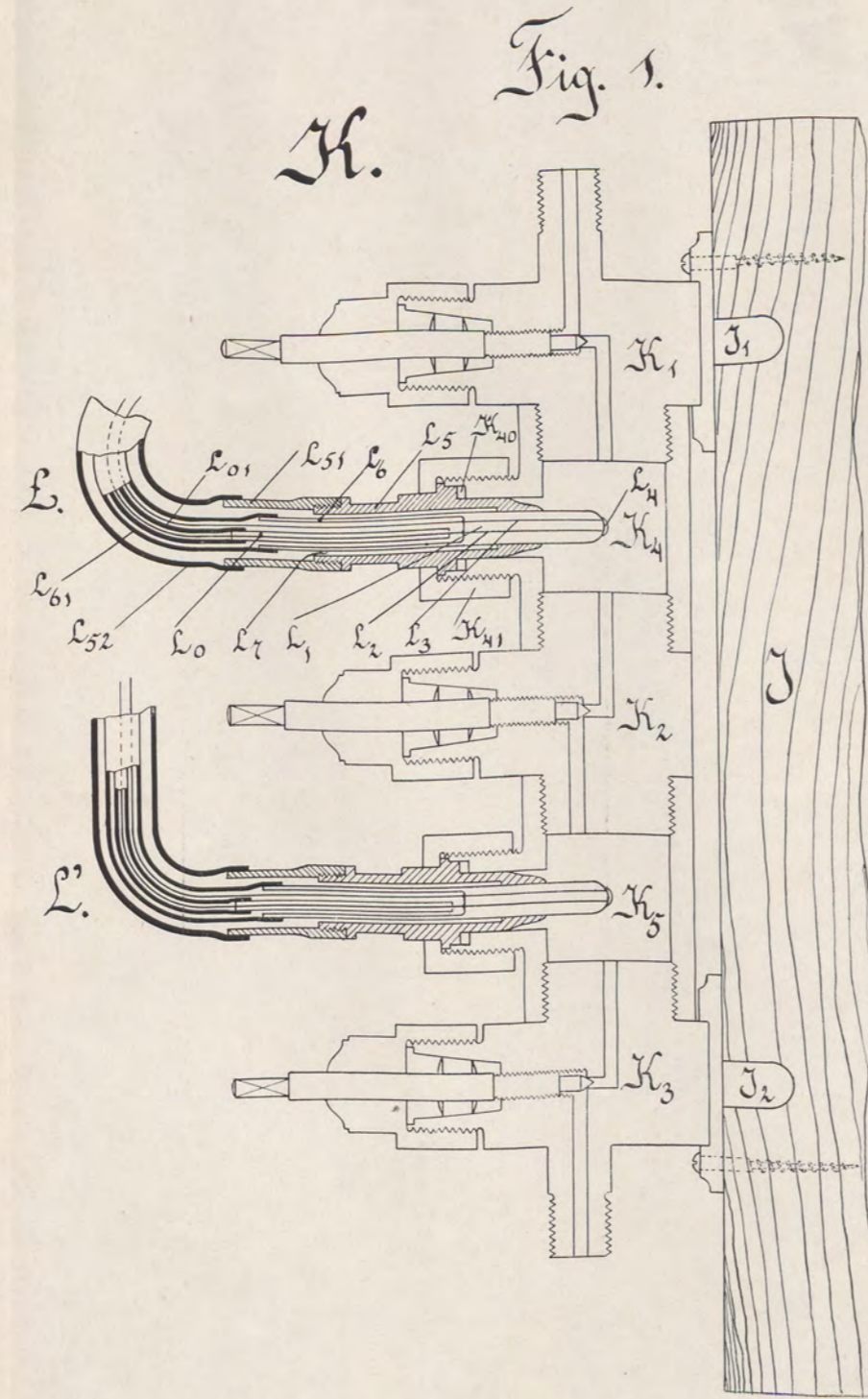
1) De opstelling zoo in te richten, dat het buisje met de beide baden tegelijk kan worden omgekeerd, geeft te veel technische bezwaren.

2) De waarnemingen van Travers en Usher zijn geheel in overeenstemming met die van Young (Chem. News. vol. 94. 149. 1906.)

3) Bij de eerste waarneming (29 Juni) is de nevel bij $31^{\circ},096$, dus $0^{\circ},14$ boven de kritische temperatuur bijna geheel verdwenen.

Travers en Usher onderzochten speciaal deze verschijnselen in verband met verschillende vullingen van het buisje. Zij vinden, dat zoo de meniscus bij het laatste verwarmen vóór het verdwijnen ongeveer midden in het buisje op dezelfde plaats blijft, het buisje over de geheele lengte zwak opaliseerend is, wat met de eerste der bovengenoemde waarnemingen overeenkomt, terwijl de kleur onder den meniscus intensiever is naarmate de meniscus dichter bij het onderende van het buisje verdwijnt, wat met de derde waarneming overeenstemt.

In § 6, Hoofdstuk I, werd reeds gewezen op de verschillende onderstellingen die te maken zijn om deze verschijnselen te verklaren. Travers en Usher nemen het bestaan van aggregaten van een zeer groot aantal molekulen aan, waarbij het veroorzaakte optische verschijnsel van de afmetingen en het aantal der aggregaten per volumeeenheid afhangt. Over de inwendige structuur der troebeling in de nabijheid van den kritischen toestand zal (verg Hoofdstuk I § 6) een spectrophotometrisch onderzoek uitsluitel moeten geven.



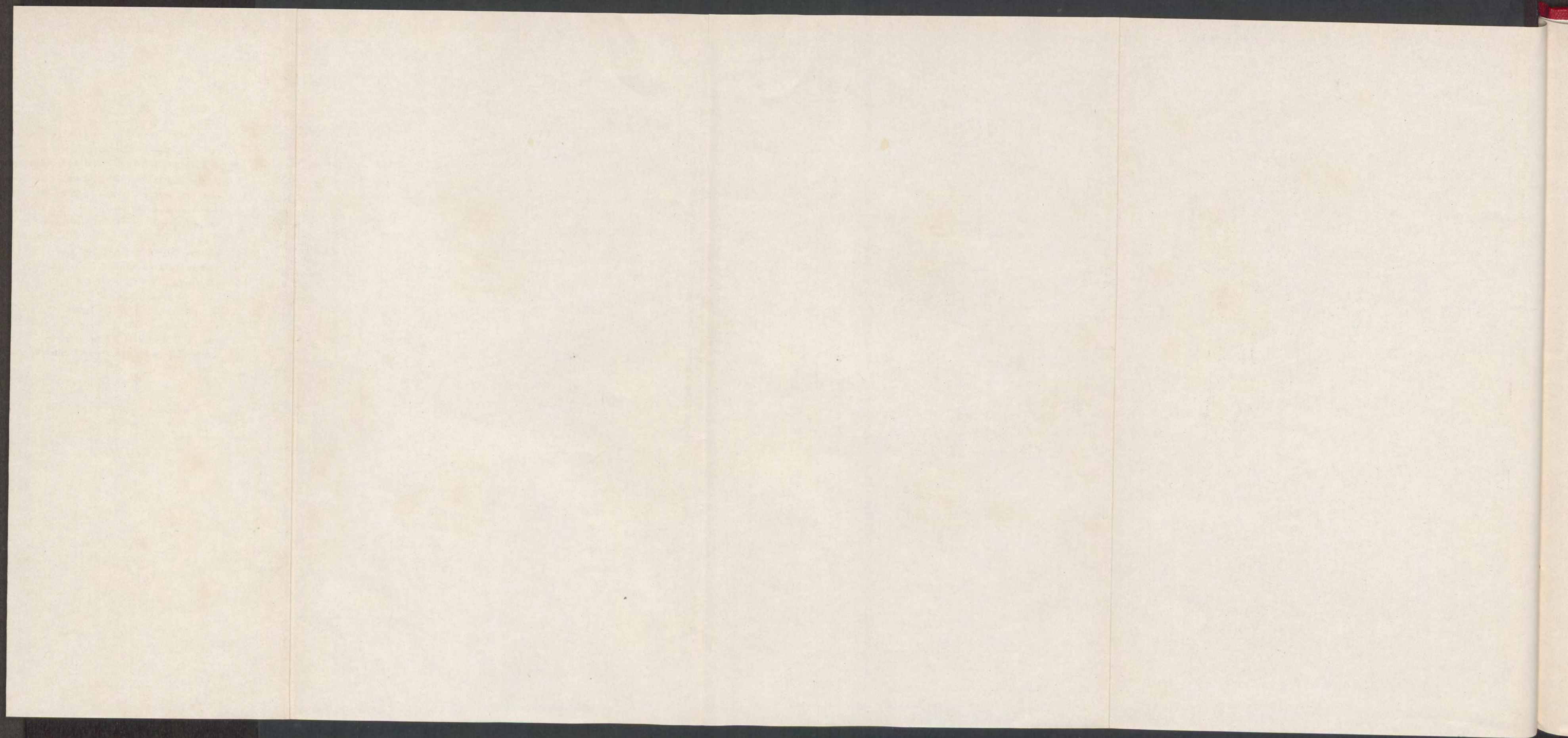


Fig. 6.

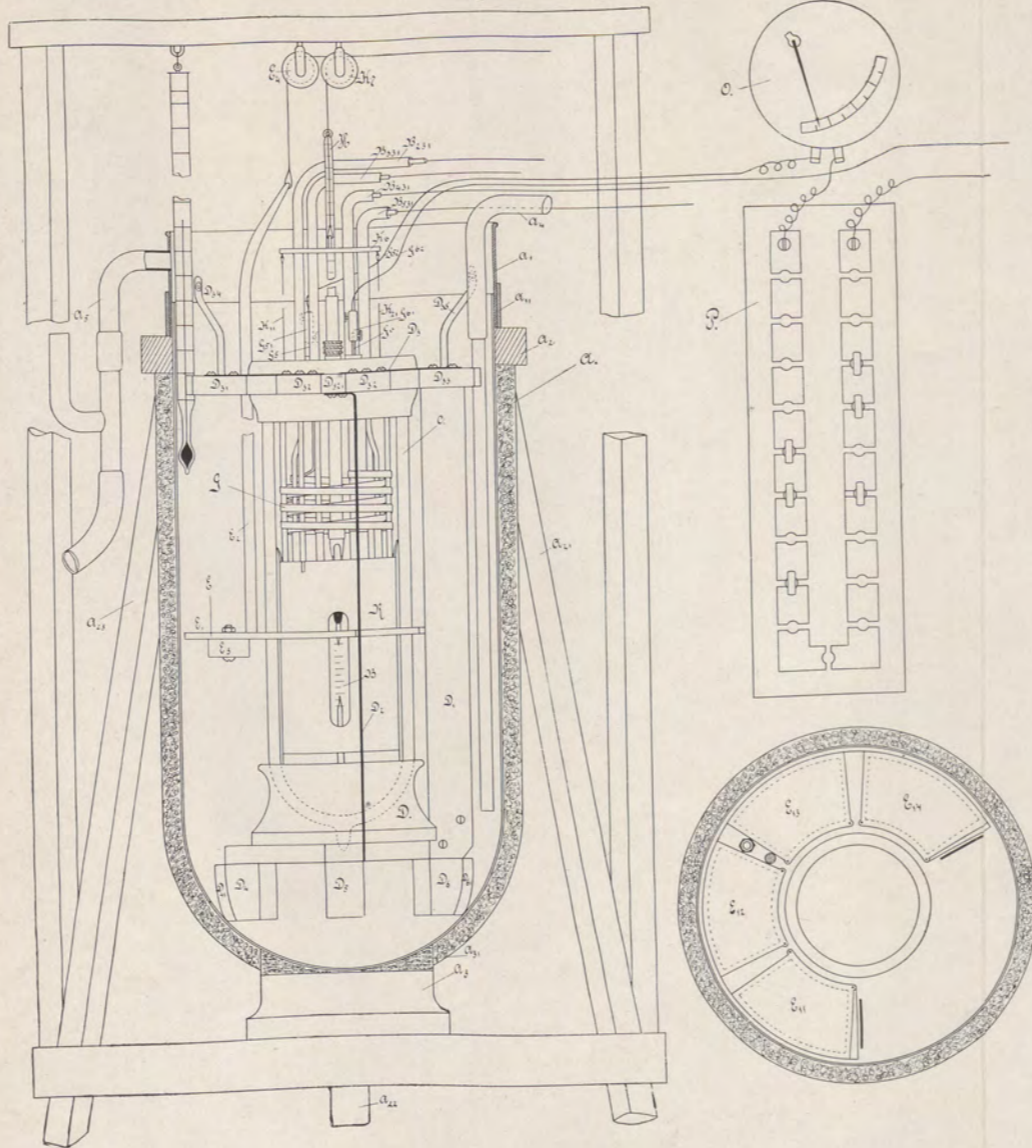


Fig. 7.

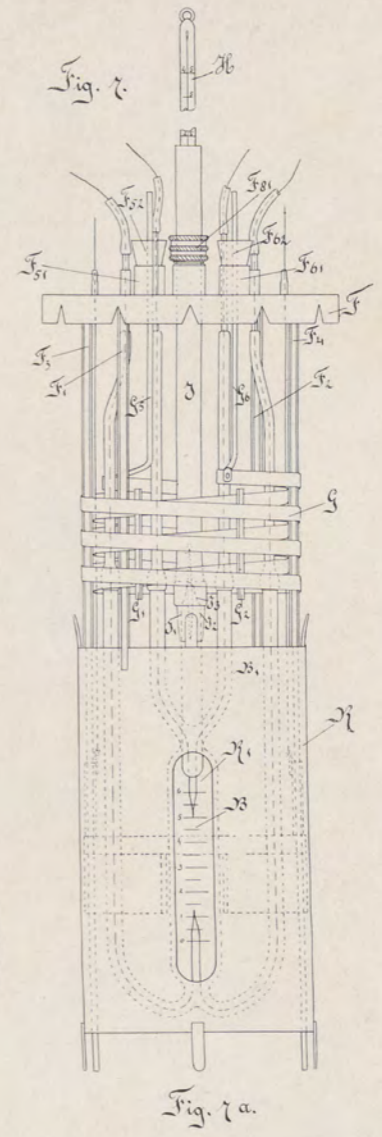


Fig. 7a.



Fig. 8.

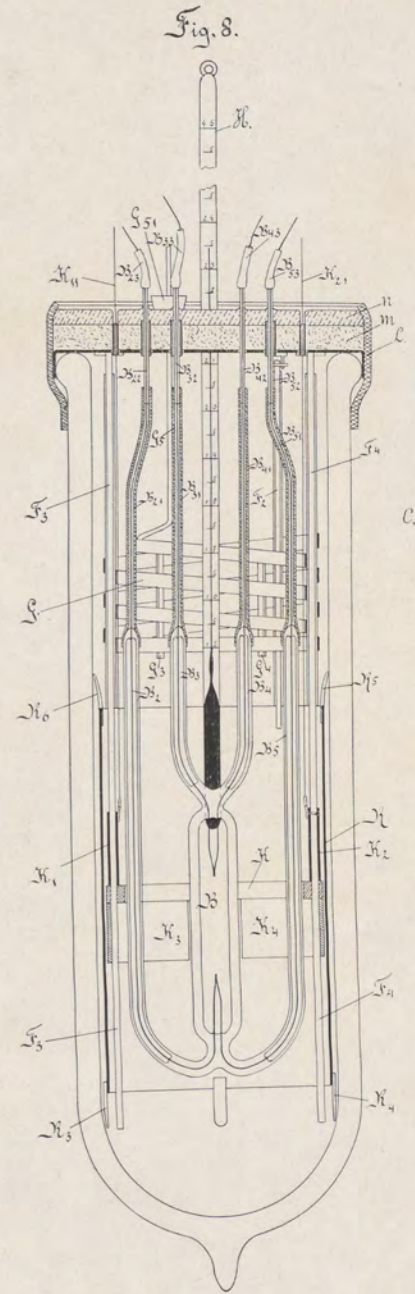
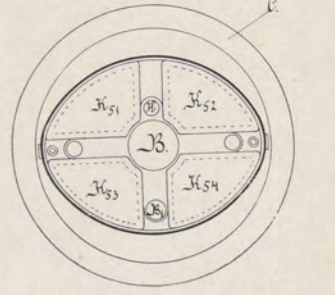
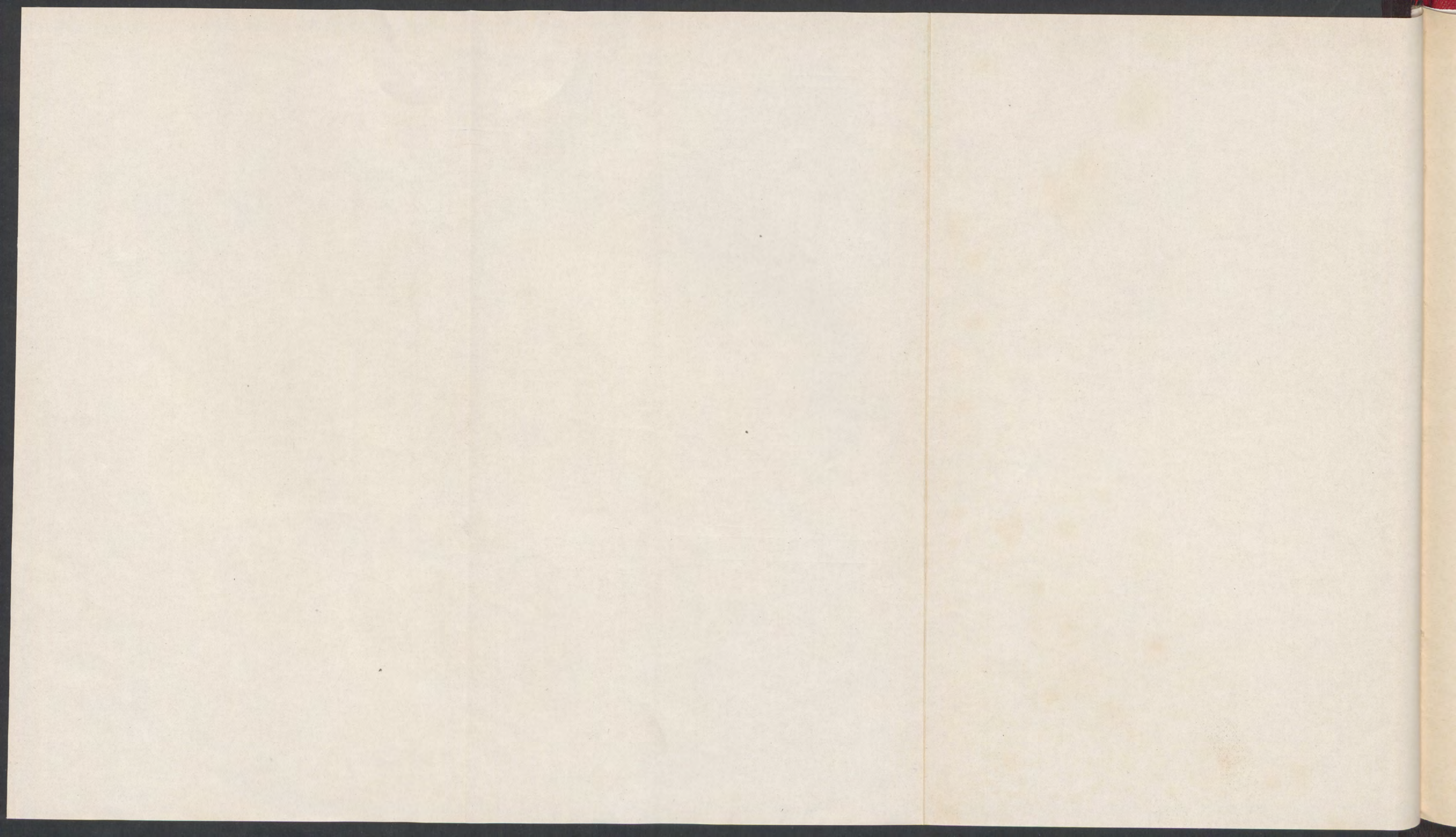
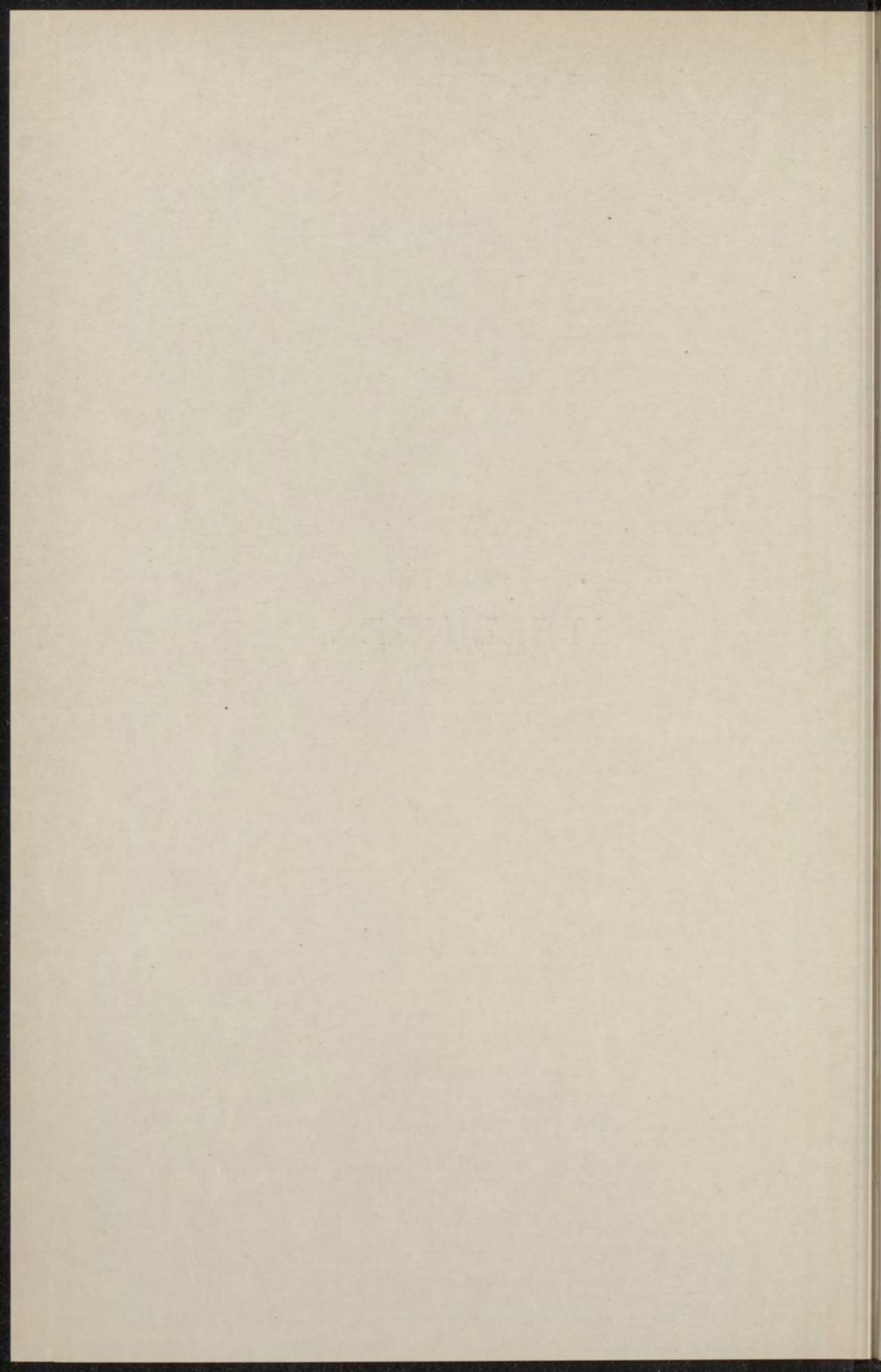


Fig. 8a.





STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

De door de Heen met den „Analysateur de l'état critique” gevonden dichtheidsverschillen, bestaan, indien voor druk- en temperatuurevenwicht wordt gezorgd, in zuiver CO_2 niet.

II.

Bij zeer langzame verwarming van uiterst zuivere stof wordt na het verdwijnen van den meniscus geen overgangszône waargenomen, waarheen zich de dichtheidsverschillen concentreeren, zooals Traube beweert.

III.

De meening van Mathias (Rapport Congrès de Paris 1900), dat het verschijnsel van Cagniard de la Tour zou plaats grijpen bij andere temperaturen dan de kritische, berust op onvoldoende en onjuiste gegevens.

IV.

Travers (Experimental Study of Gases) geeft een tabel voor de correctie van manometers wegens de afwijking van de wet van Boyle. De temperatuur waarvoor die tabel geldt

wordt niet opgegeven. Verkeerdelijk zou men daaruit besluiten, dat die correctie bij verschillende temperaturen nagenoeg gelijk is.

V.

De onderstelling van *Mathias* (Extr. des Comptes Rendus de l'Ass. Francaise, congrès d'Angers 1903), dat in de vergelijking voor de oppervlaktetensioning $K = A(1 - m)^B$, de coëfficiënten *A* en *B* constanten zouden zijn, die voor verschillende stoffen, indien de wet der overeenstemmende toestanden geldig is, dezelfde waarden hebben, is, wat *A* betreft, onjuist.

VI.

De beschouwingen van *O. Tumlirtz* (Die stabilen und labilen Zustände der Flüssigkeiten und Dämpfe, Wiener Sitz. Ber. 114, 1905, p. 167), over de stabiliteit der phase voor adiabatische toestandsveranderingen, zijn onvolledig.

VII.

Ten onrechte schrijft *Neumann* — (*Boltzmann Festschrift* p. 259): Es wäre dringend zu wünschen, dass dieses Verfahren von *Hertz*, *Boltzmann* und *Wien* (n.l. das Vermeiden der Quaternionenstenografie) zur allgemeinen Regel würde, denn gerade bei wichtigen und schwierigen Untersuchungen dürfte man doch wohl gut tun, weniger der Kürze als vielmehr der Strenge und Klarheit zu befehligen" — onduidelijkheid en onvoldoende strengheid aan het gebruik der quaternionen toe.

VIII.

Bij het vervaardigen van Cadmium-normaalelementen wordt het niet overschrijden van een onderling spanningsverschil van ten hoogste enkele honderdduizendste volt, niet gewaarborgd door volmaakte zuiverheid der stoffen.

IX.

De voorstelling die F ö p p l (Einführung in die Maxwellsche Théorie der Electricität) geeft, als zou men onder dielectrische verplaatsing te verstaan hebben eene verschuiving van den aether, is onjuist.

X.

Ten onrechte wordt H a d l e y, wat betreft de uitvinding van het spiegelsextant door B o h n e n b e r g e r, B r ü n n o w, A m b r o n n e. a. gebracht onder de verdenking van plagiaat ten opzichte van N e w t o n.

XI.

B e s s e l (Astr. Untersuchungen I, S. 42) voert bij de theorie van het aequatoriaal ten onrechte eene bijzondere coëfficiënt μ in voor de torsie van den kijker. Deze is identiek met zijn α , de coëfficiënt van de buiging der declinatieas, welke hij onvolledig in rekening heeft gebracht.

XII.

Het bewijs, dat O s t w a l d (Grundriss der allgemeinen Chemie, p. 127) geeft voor de gelijkheid van dampspanning van twee gedeeltelijk in elkaar oplossende vloeistoffen, die met elkaar in evenwicht zijn, is onjuist.

XIII.

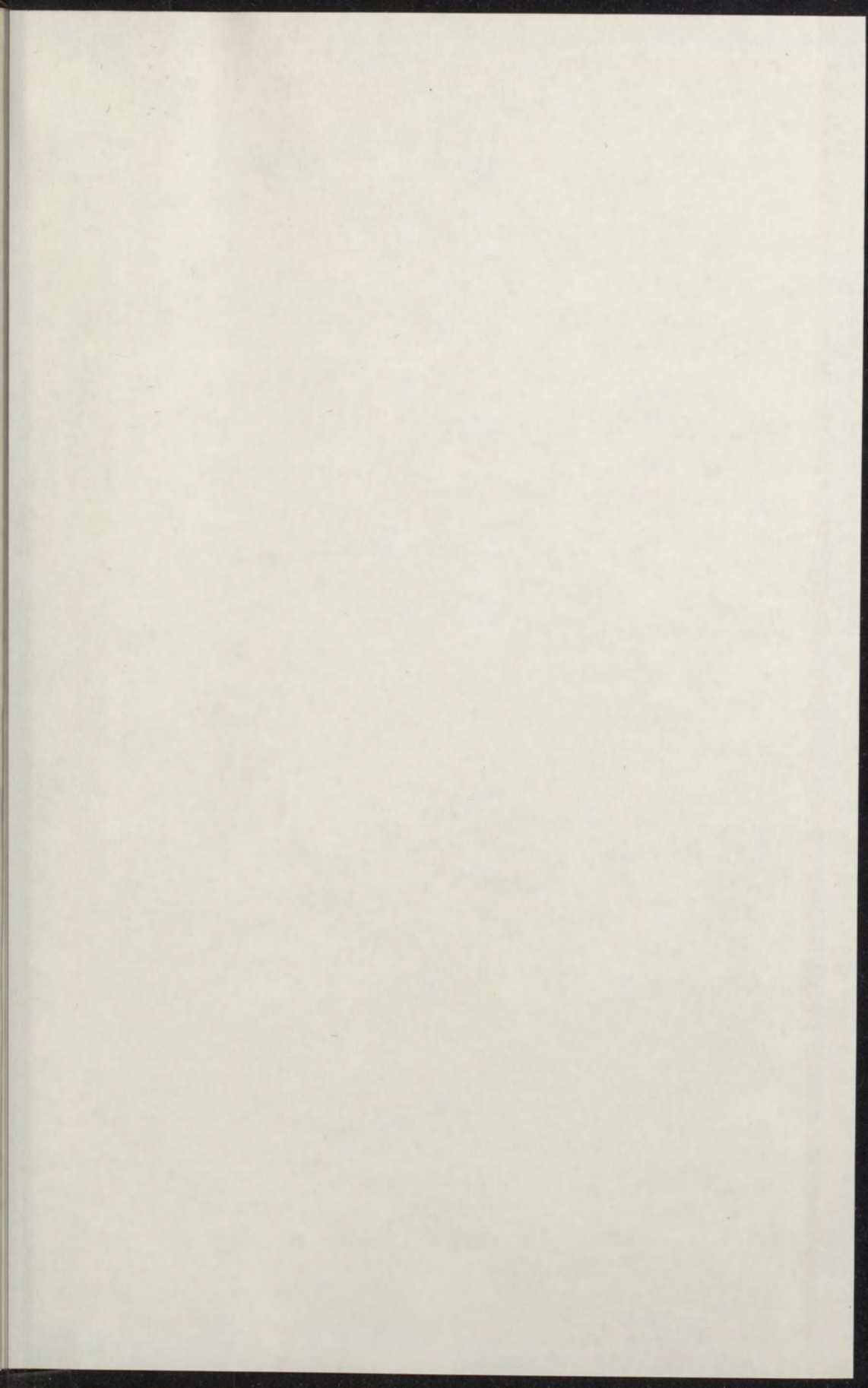
Uit een formeel oogpunt beschouwd, heeft bij lager en middelbaar onderwijs, de kennis der natuur als leervak meer waarde dan de wiskunde.

XIV.

Bij het onderwijs op eene school voor lager onderwijs met uitgebreid leerplan is eene streng wetenschappelijke bewijsvoering voor de stellingen uit de beginselen der vlakke meetkunde af te keuren.

XV.

Aan het onderwijs in de natuurkunde aan de leerlingen der 5de klasse (afdeeling A) van een gymnasium, dient eene behandeling der allereerste beginselen der scheikunde vooraf te gaan.



...the
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

