

Diss. Leiden

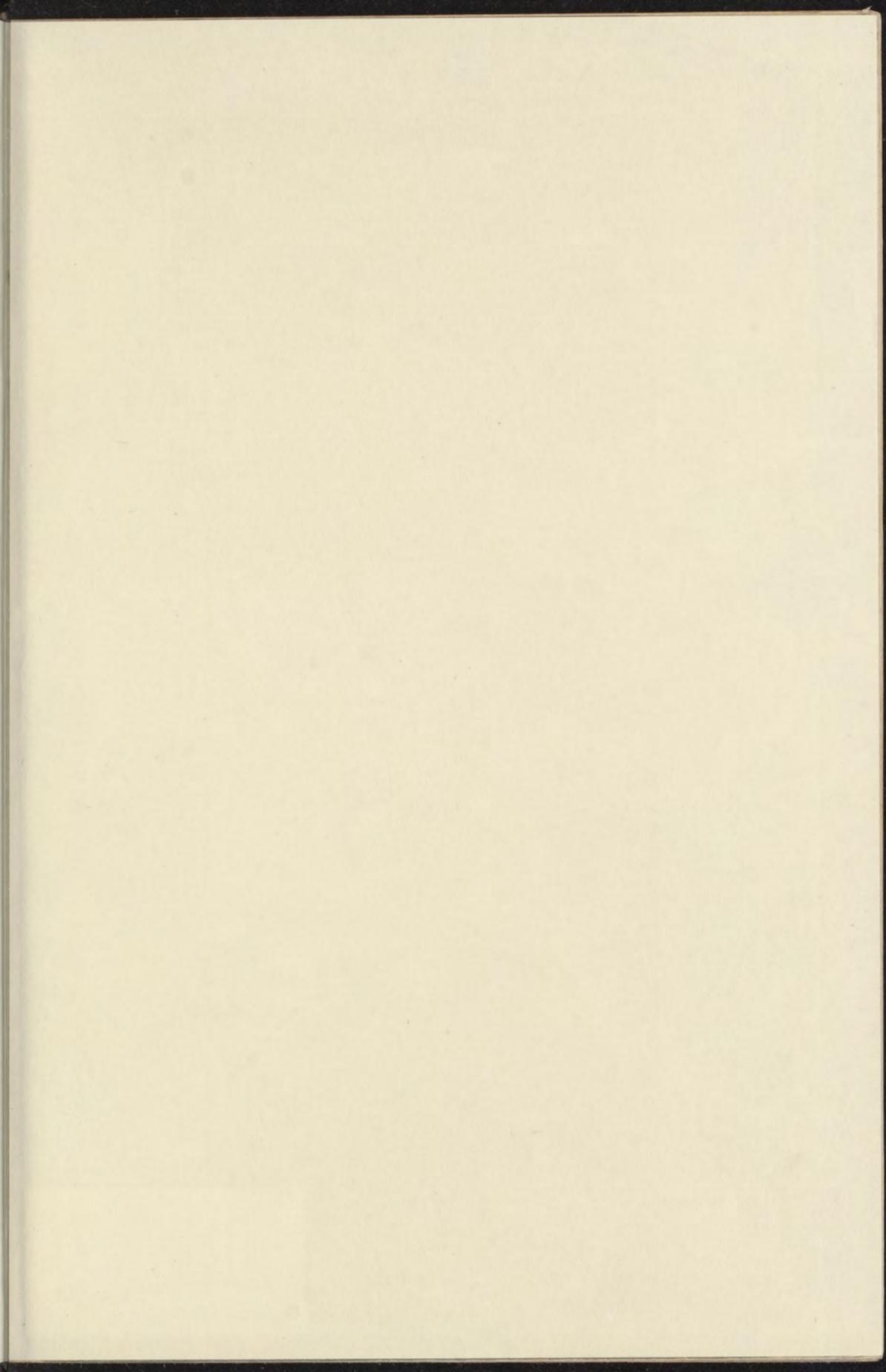
1899: 16

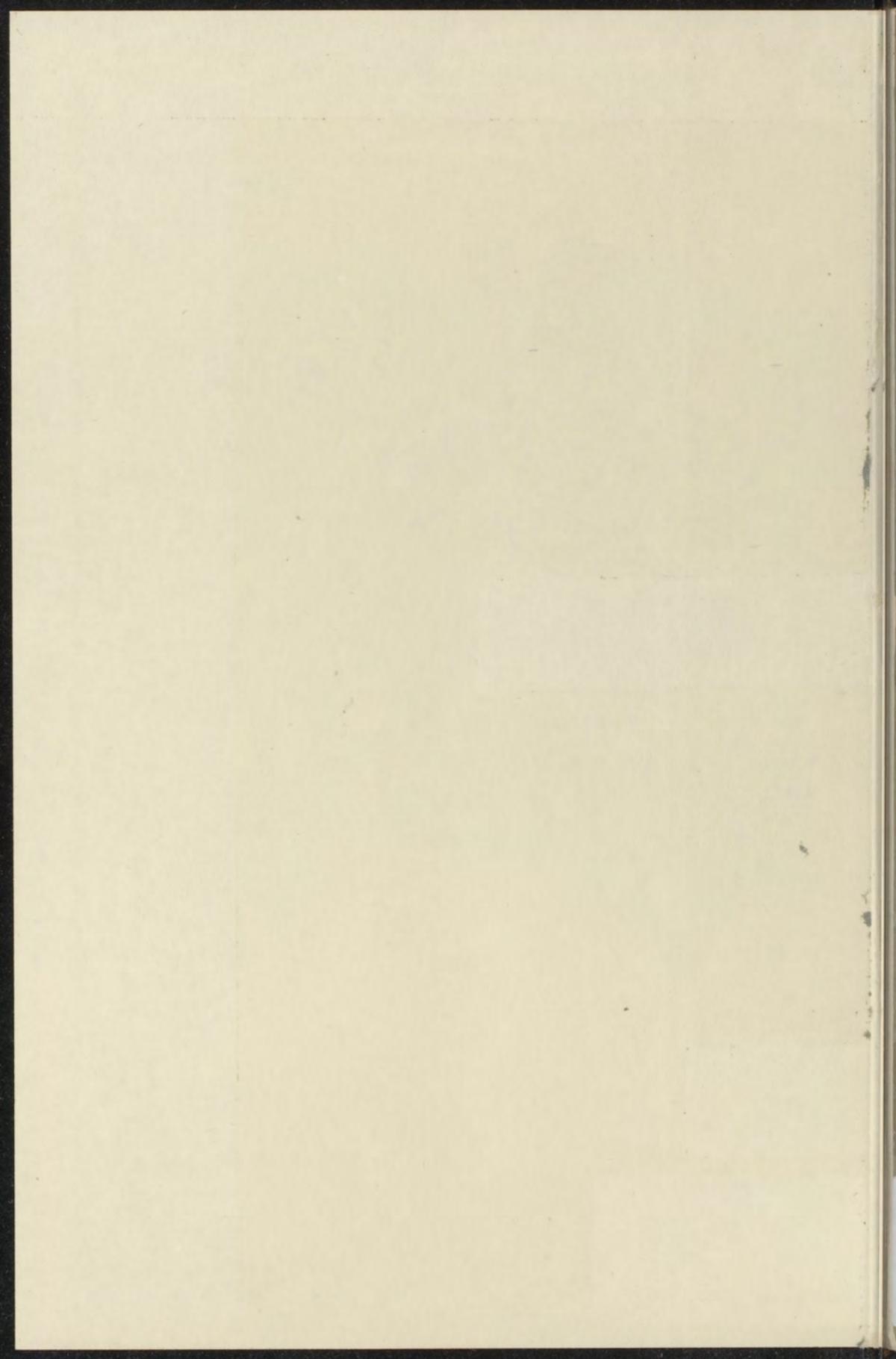
Diss. Peiam  
1899-16

RIJKSUNIVERSITEIT LEIDEN



0944 2067





M E T I N G E N

OMTRENT DE

DWARSPLOOI OP HET  $\psi$ -VLAK VAN VAN DER WAALS

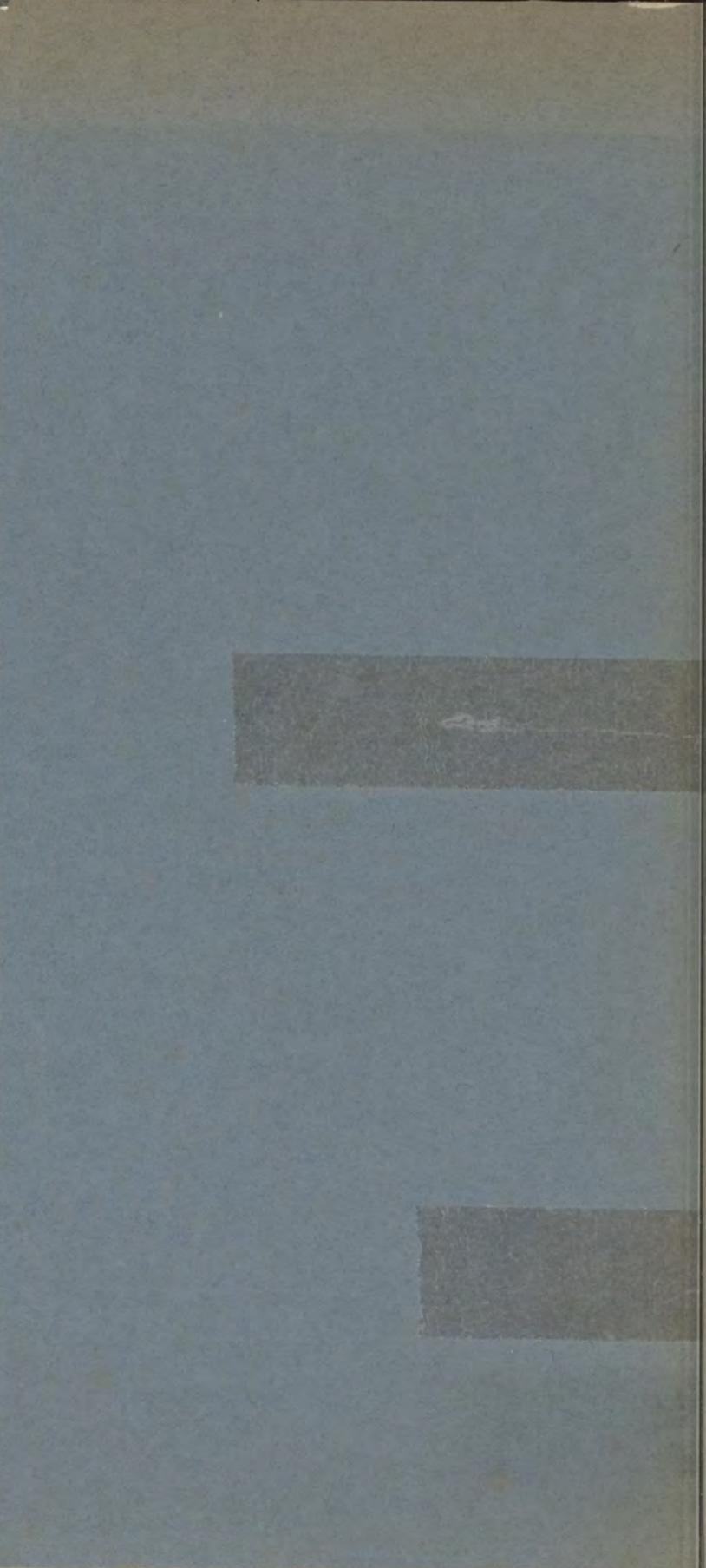
BIJ MENGSELS VAN

CHLOORMETHYL EN KOOLZUUR.

Ch. M. A. HARTMAN

Diss. Leiden

1899: 16



METINGEN

OMTRENT DE

DWARSPLOOI OP HET  $\psi$ -VLAK VAN VAN-DER WAALS

BIJ MENGSELS VAN

CHLOORMETHYL EN KOOLZUUR.

GEDRUKT BIJ EDUARD IJDO, TE LEIDEN.



6499

# M E T I N G E N

OMTRENT DE

DWARSPLOOI OP HET  $\psi$ -VLAKE VAN VAN DER WAALS

BIJ MENGSELS VAN

## CHLOORMETHYL EN KOOLZUUR.

---

### P R O E F S C H R I F T

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

D<sup>R</sup>. P. J. COSIJN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

voor de Faculteit te verdedigen

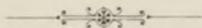
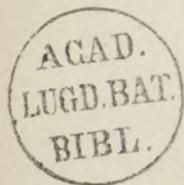
op Vrijdag 16 Juni 1899, des namiddags te 4 uren,

DOOR

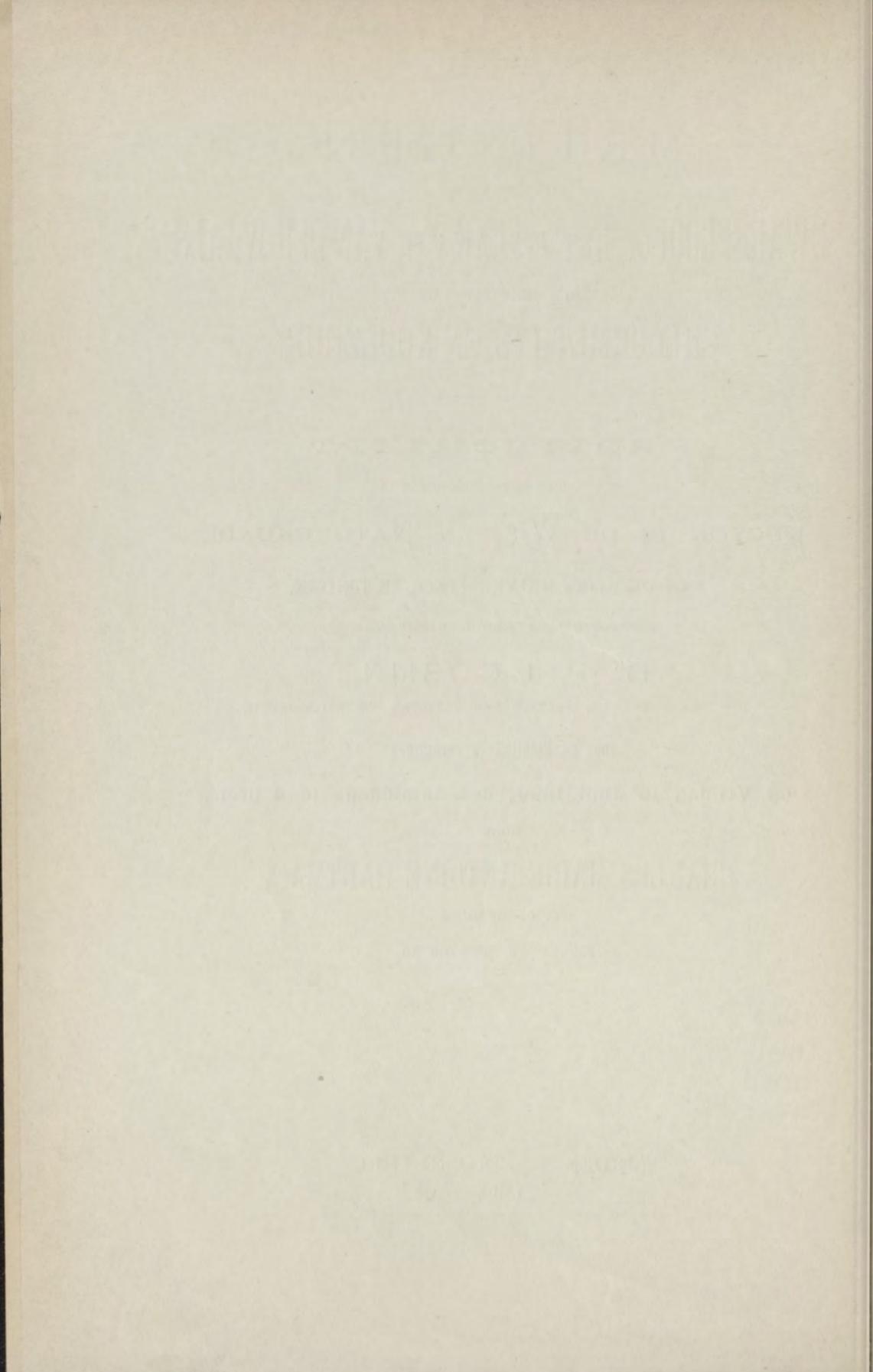
CHARLES MARIE ANTOINE HARTMAN,

Civil-Ingénieur,

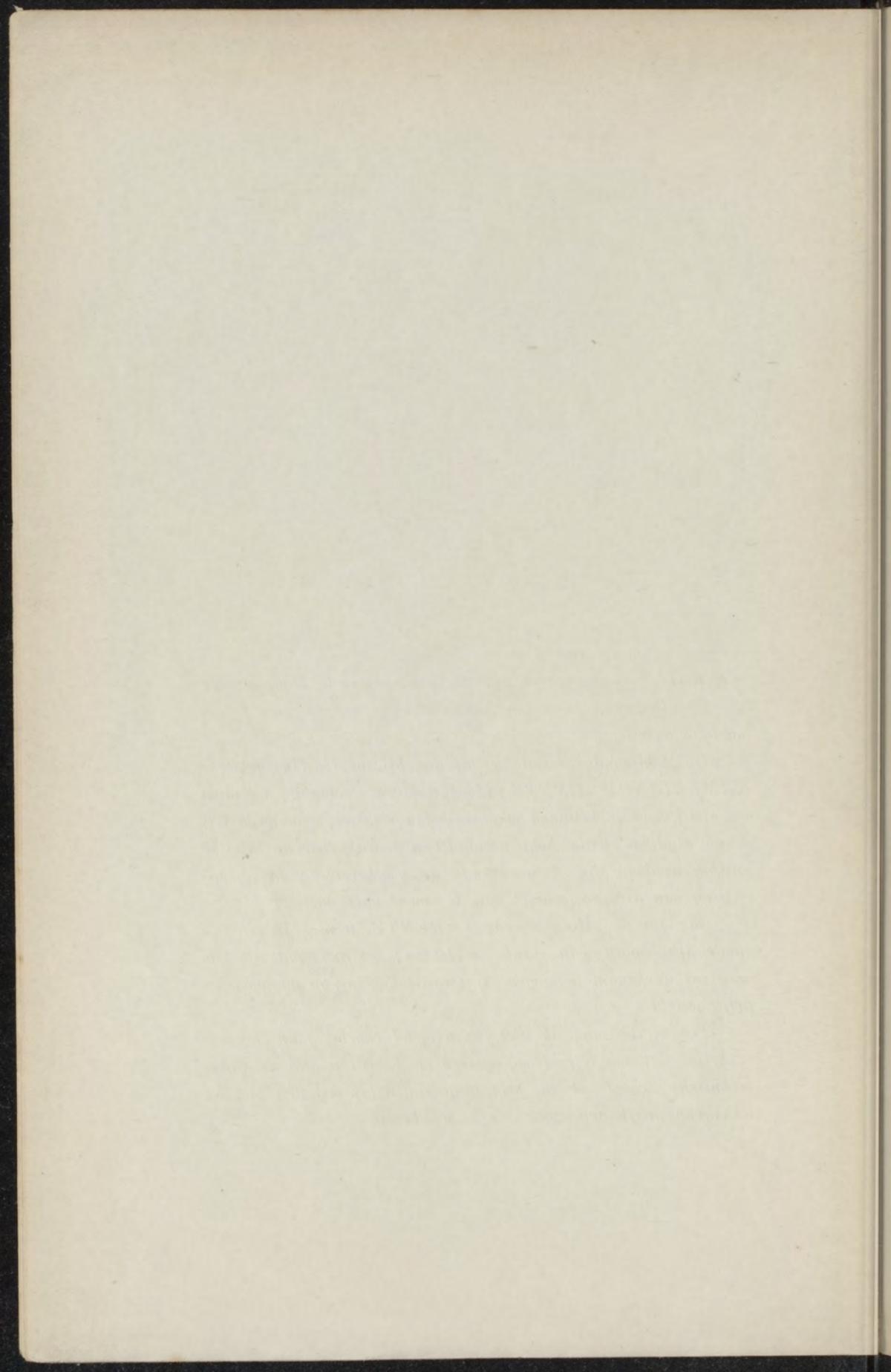
GEBOREN TE MIDDELBURG.



LEIDEN. — EDUARD IJDO.  
1899.



AAN MIJNE OUDERS.



## INLEIDING.

---

Het aantal waarnemingen, die op mengsels van vloeistoffen en gassen betrekking hebben, is in de laatste jaren zeer toegenomen. Tot de belangrijkste zijn wel die te rekenen, welke werden verricht om de theorie omtrent mengsels, door VAN DER WAALS opgesteld, te toetsen en nader toe te lichten.

Deze hebben overtuigend bewezen, dat de theorie geschikt is om van de onderzochte eigenaardigheden der mengsels van normale stoffen een eenvoudige verklaring te geven.

In het bijzonder zijn door KUENEN de kritische verschijnselen van mengsels nagegaan en heeft hij daarbij eigenaardigheden waargenomen, die geheel uit de theorie te voorspellen waren.

De meeste waarnemingen omtrent coëxisterende fasen bij mengsels zijn echter verricht op zeer grooten afstand van den kritischen toestand, en men was daarbij in den regel niet bekend met de theorie van VAN DER WAALS.

Het was wenschelijk dat ook voor een tusschentoestand, tusschen die, welke door KUENEN's onderzoekingen omvat

worden, en die, met welke de meeste andere waarnemers zich bezig houden, een onderzoek werd verricht, dat alle mengverhoudingen omvat. Daartoe werden door mij mengsels van *chloormethyl* en *koolzuur* gekozen; de door mij verrichte metingen worden in Hoofdstuk IV besproken.

De plaats, welke zij ten opzichte van andere waarnemingen innemen, kan het best blijken uit het overzicht van deze laatste, dat door mij in Hoofdstuk III wordt gegeven.

Dit overzicht is geheel uit het gezichtspunt van de theorie van VAN DER WAALS bewerkt.

Van een deel van deze theorie, nl. van dat, hetwelk het evenwicht van een dampphase en een vloeistofphase behandelt, wordt in Hoofdstuk I een overzicht gegeven, terwijl in Hoofdstuk II eenige bijzondere vraagpunten nader worden besproken. De in Hoofdstuk I gevolgde systematische toepassing van de uit de theorie van VAN DER WAALS voortvloeiende grafische voorstellingen op alle, voor het ééne door mij gekozen gebied beschikbare, waarnemingen kan, naar ik mij vlei, er toe bijdragen om de beteekenis van de theorie van VAN DER WAALS voor de leer der mengsels in het licht te stellen.

---

## HOOFDSTUK I.

### Het $\psi$ -vlak en de daaruit afgeleide voorstellingen.

#### A. Het $\psi$ -vlak.

1. De Vraagstukken over het evenwicht van fasen bij mengsels van twee stoffen, met welke wij ons zullen bezighouden, heeft VAN DER WAALS in zijn „Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes" <sup>1)</sup> met behulp van het  $\psi$ -vlak opgelost.

Men verkrijgt dit oppervlak voor een bepaalde temperatuur  $T$  door in een rechthoekig coördinatenstelsel de vrije energie  $\psi$  als functie van de moleculaire samenstelling  $x$  en van het volumen  $V$  uit te zetten.  $\psi$  en  $V$  hebben hierbij betrekking op een mengsel bestaande uit  $1-x$  gram-moleculen van het eerste en  $x$  van het tweede bestanddeel <sup>2)</sup>.

Wij zullen deze hoeveelheid een gram-molecuul van het mengsel en  $V$  het moleculair volumen van het mengsel noemen.

Welke fasen er bij een bepaalden druk  $p$  kunnen bestaan wordt, afgezien van de vraag of zij al dan niet in stabiel evenwicht zullen zijn, aangegeven door de druk-

<sup>1)</sup> Arch. Néerl. 24, p. 1—56; Zeitschr. f. phys. Chemie 5, p. 133—173, Febr. 1890.

<sup>2)</sup> Arch. Néerl. 24, p. 8.

*lijnen* (lijnen van gelijken druk) op het oppervlak, zijnde deze de meetkundige plaats der punten, waar de helling van de doorsnede van het raakvlak met het  $V\psi$ -vlak ten opzichte van de  $V$ -as dezelfde is.

Of een homogeen mengsel van een bepaald gehalte en volumen in stabielen toestand kan zijn, wordt bepaald door het antwoord op de vraag of het  $\psi$ -vlak, dat in 't algemeen de bolle zijde naar beneden keert, nabij het punt, dat den toestand van het mengsel voorstelt, gelegen is boven het raakvlak aan het  $\psi$ -vlak in dat punt.

Stelt het  $\psi$ -vlak zoowel stabiele als labiele evenwichtstoestanden voor, zoo worden deze laatsten op het  $\psi$ -vlak ingesloten door de *spinodale* lijn, die de holbolle deelen scheidt van de deelen, welke in alle richtingen hol of bol zijn, en die uit meer dan één tak kan bestaan. In dit geval is er op het oppervlak een plooï aanwezig <sup>1)</sup>.

Of er bij een bepaalden druk  $P$  twee fasen met elkander in stabiel evenwicht zullen zijn, hangt er van af, of een raakvlak, zich langs een druklijn bewegende, in eenigen stand het  $\psi$ -vlak in twee punten zal raken.

Deze twee raakpunten stellen dan twee coëxisterende stabiele evenwichtstoestanden voor; evenzoo een punt op de *raakkoorde*, welke deze twee punten verbindt, een complex van beide fasen.

De meetkundige plaats dier raakpunten is de *connodale lijn*, die buiten de spinodale lijn ligt, tegelijk met deze uit meer dan één tak kan bestaan en in 't algemeen de druklijnen doorsnijdt.

<sup>1)</sup> VAN DER WAALS l. c. p. 13 en 16.





welke druk  $p$  bij elk volumen  $V$  zou behooren zoo het mengsel steeds homogeen bleef. Alsdan kan men in het gewone  $V$   $p$ -diagram een *theoretische* isotherm van het onveranderde mengsel construeeren. Evenzoo zal men voor dat zelfde mengsel met behulp van de raakkoorden kunnen aflezen, welke twee-phasedruk  $P$  bij het complex behoort, waarin het mengsel bij samendrukking tot een bepaald volumen  $V$  zich splitst. Aldus zal men in hetzelfde diagram een *experimentele* isotherm kunnen opmaken. Deze twee isothermen snijden elkander in dit diagram dan slechts één keer; dit geschiedt bij het volumen, waar in het diagram van fig. 1 de projectiën van een druklijn en van de erbij behorende raakkoorde elkander in de lijn  $x = x_1$  snijden (punt  $J$ ).

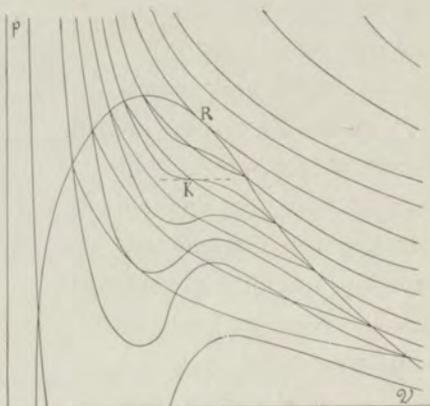


Fig. 2.

Door de isothermen voor gegeven  $x$  te rangschikken naar  $T$  als parameter, of voor gegeven  $T$  naar  $x$  als parameter krijgt men het on-

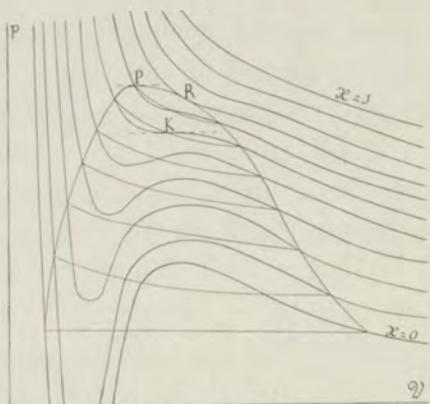


Fig. 3.

beperkte diagram fig. 2 of het beperkte diagram fig. 3.

Wordt een gram-molecuul van het mengsel samengedrukt tot het gekomen is tot op het volumen, aangeduid door  $F'$  (fig. 1) zoo begint zich een vloeistofphase af te scheiden; is de samendrukking gevorderd tot het volumen door  $G$  aangegeven, zoo is de bedoelde hoeveelheid gesplitst in de twee fasen  $H$  en  $H'$  en wel verhouden zich de moleculaire hoeveelheden in  $H$  en  $H'$  omgekeerd evenredig met de stukken, waarin  $G$  de raakkoorde verdeelt <sup>1)</sup>.

De druk, welke alsdan dit complex vertoont, wordt echter niet aangegeven door de druklijn door  $G$  gaande, doch door die, waarop de punten  $H$  en  $H'$  liggen. Bij samendrukking zal dan steeds de moleculaire hoeveelheid vloeistof toenemen. — Dit verloop kan men *normale condensatie* noemen.

3. In dit voorbeeld beschouwden wij het geval van twee coëxisterende fasen. Of er evenzoo drie fasen met elkander in evenwicht zullen zijn, hangt er van af of een raakvlak het  $\psi$ -vlak in drie punten zal raken.

Deze drie raakpunten stellen dan de drie coëxisterende fasen voor; een punt binnen den vlakken driehoek, door die drie punten gevormd, een complex der drie fasen.

Wij zullen het geval dat er vaste fasen voorkomen niet behandelen.

Van de drie genoemde fasen is er één (de damp) aan de zijde der groote volumina; terwijl de twee coëxisterende vloeistofphasen, naar de zijde der kleine volumina

<sup>1)</sup> VAN DER WAALS l. c. p. 26.

er op wijzen dat er behalve de dwarsplooï een lengteplooï is.

In dit proefschrift zal deze *lengteplooï* niet nader beschouwd worden, doch alleen de *dwarsplooï*; hierbij wordt de vloeistofphase door  $x$  en  $V$ , de dampphase door  $x'$  en  $V'$  aangeduid.

4. Bij stijging van temperatuur zal het gebied der labiele toestanden inkrimpen, zoodanig dat in het  $xV$ -vlak de projectie der connodale lijn verschuift. Zoo stellen in fig. 1 van Plaat I, II en III  $\alpha$  en  $\alpha'$  voor de beide takken der connodale lijn bij een temperatuur ver beneden de kritische temperaturen der componenten,  $\beta$  en  $\beta'$  evenzoo bij een temperatuur slechts weinig hieronder, terwijl  $\gamma$  de connodale lijn voorstelt, indien de dwarsplooï zich niet meer over de geheele breedte uitstrekt.

In dit geval is de connodale lijn doorlopend en wordt zij door een druklijn zoodanig geraakt (Zie Plaat I, fig. 5), dat beide naar een zelfde zijde gekromd zijn <sup>1)</sup>; de gemeenschappelijke raaklijn alhier is in 't algemeen niet evenwijdig aan het  $v\psi$ -vlak.

Het punt, waar deze raking plaats heeft, heet *plooïpunt*; <sup>1)</sup> in dit punt,  $P$  (zie ook fig. 3 pag. 6), worden twee coëxisterende fasen identiek.

Van bijzondere beteekenis is daarenboven het raakpunt  $R$  (zie ook fig. 2 en 3 pag. 6) van de connodale lijn met een vlak evenwijdig aan het  $v\psi$ -vlak. De splitsing in twee

<sup>1)</sup> Zie hierover KORTEWEG, „Ueber Faltenpunkte” Wiener Sitzber. 98, p. 1154; Arch. Néerl. 24, p. 57 en p. 295.

phasen zal bij een mengsel van grooter gehalte, dan door dat punt wordt aangegeven, niet meer plaats kunnen hebben; bij een kleiner gehalte echter wel <sup>1)</sup>. Dit punt is het *kritisch raakpunt* <sup>2)</sup>.

De overgang van de lijnen  $\beta$  tot  $\gamma$  vormt de plooi voor de kritische temperatuur van de tweede componente. Alsdan raakt de connodale lijn aan het vlak  $x = 1$  en vallen plooi punt en kritisch raakpunt met het kritische punt van de enkele stof samen <sup>3)</sup>.

De plaats der plooi punten bij opvolgende temperaturen wordt in projectie door lijn  $\vartheta$  aangegeven, die der raakpunten door lijn  $\lambda$  (fig. 1 van Plaat I, II en III).

5. Wordt bij de temperatuur, waarop  $\gamma$  betrekking heeft (fig. 5 Plaat I) een mengsel samengedrukt, waarvan de samenstelling gelegen is tusschen de concentraties, die bij het plooi punt  $P$  en bij het kritisch raakpunt  $R$  behooren, dan zal de condensatie niet meer normaal zijn.

Ligt het plooi punt aan de zijde der kleine volumina,

---

<sup>1)</sup> VAN DER WAALS, l. c. p. 56. Reeds veel vroeger echter (zie *Continuität*, ROTH 1881 p. 145, noot) is door VAN DER WAALS aangegeven hoe dit punt in het isothermen-diagram wordt gevonden; dit is uitgedrukt in mijn fig. 2 p. 6, punt R.

<sup>2)</sup> Zie KUENEN, Zittingsversl. Kon. Akad. 25 Juni 1892, p. 15; Comm. Phys. Lab. Leiden N<sup>o</sup>. 4, p. 9.

<sup>3)</sup> In strijd hiermede is de onjuiste, nog in Aug. 1890 door BLÜMCKE gemaakte voorstelling, (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 8, p. 554 seq. fig. 1), volgens welke de projectie dezer lijn uit twee elkander en de  $V$ -as snijdende stukken bestaat.

dan zal bij voortgezette condensatie nadat de kritische raakpuntsdruk bereikt is, de hoeveelheid der phase met kleiner moleculair volumen verminderen en zullen tevens de concentraties der beide fasen tot elkander naderen. De phase met grooter moleculair volumen heeft dan geheel het karakter van vloeistof verkregen en blijft ten slotte alleen over. Dit is door KUENEN <sup>1)</sup> *retrograde condensatie van de eerste soort* genoemd.

Ligt daarentegen het plooi punt aan de zijde der groote volumina, dan zal bij condensatie in den aanvang een phase met grooter moleculair volumen ontstaan, die later weer vermindert en verdwijnt. De oorspronkelijke damp-phase neemt dan geheel ongemerkt het vloeistofkarakter aan. Dit is de *retrograde condensatie van de tweede soort*. (KUENEN) <sup>1)</sup>.

Voor de kennis van den loop der druklijnen in het gebied der retrograde condensatie in de nabijheid van het plooi punt is het van belang op te merken dat de druklijn, die door het kritisch raakpunt gaat, aan de raakkoorde raakt, zooals in Hoofdstuk II nader zal worden besproken. (Zie fig. 5 Plaat I.)

Verder verdient het punt *K*, waar in het buigpunt van de druklijn in het  $x$  *V*-vlak tevens de raaklijn evenwijdig aan de *V*-as loopt, vermelding. Dit punt geeft aan de samenstelling van een mengsel dat, zoo het homogeen kon blijven, bij het door *K* aangewezen volumen en bij de beschouwde temperatuur zich juist in den kritischen toestand

---

<sup>1)</sup> Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. 25 Juni 1892; Comm. Leiden No. 4, p. 8.

zou bevinden; (zie ook fig. 2 en 3, pag. 6). Wij komen bij pag. 13 hierop terug.

6. In welken zin de twee-phasendruk bij standvastige temperatuur met de samenstelling verandert, volgt uit den loop der druklijnen en der connodale lijn op het  $\psi$ -vlak, met welke de onderlinge stand der raakkoorden samenhangt. Hiertusschen bestaat steeds dit verband, dat in ieder punt van de connodale lijn de raakkoorde en het labiele deel van de druklijn steeds aan een zelfde zijde liggen van het vlak  $x = x_1$ .

In het geval van normale condensatie zal, indien de concentratie der tweede stof in de dampphase ( $x'$ ) grooter is dan die in de vloeistofphase ( $x$ ), de twee-phasendruk met deze concentraties toenemen. Hetzelfde geldt voor de concentraties der andere componenten. <sup>1)</sup> (Zie fig. 1, bladz. 5).

Bij de retrograde condensatie van de 1ste soort zal daarentegen de twee-phasendruk afnemen bij vermeerdering van de concentratie der tweede stof in de phase met grooter moleculair volumen, indien deze concentratie grooter is dan die in de phase met kleiner moleculair volumen; (zie fig. 5, Plaat I) en evenzoo zal bij retrograde condensatie van de 2de soort de druk afnemen bij vermeerdering van de concentratie der tweede stof in de laatstgenoemde phase, indien deze concentratie kleiner is dan die in de eerstgenoemde

---

<sup>1)</sup> Deze eigenschap is reeds in 1881 door KONOWALOW, Wied. Ann. 14, p. 48 afgeleid.

phase. De figuur hiervoor is geheel analoog aan laatstgenoemde figuur <sup>1)</sup>.

7. Doet zich het bijzonder geval voor, dat een raakkoorde evenwijdig aan het  $v\psi$ -vlak loopt, (fig. 5, Plaat II) dan heeft de twee-phasendruk voor het mengsel, waarop deze raakkoorde betrekking heeft, een maximum- of minimum-waarde, vergeleken bij de waarde van dezen druk voor andere nabijgelegen mengsels. De figuur geeft een schematische voorstelling van de wijze waarop in dit geval de druklijnen op het  $\psi$ -vlak loopen.

De waaivormige rangschikking der andere raakkoorden is dan ten opzichte van deze koorde ongeveer symmetrisch.

Naderen zij elkander aan de zijde der groote volumina, dan heeft het mengsel, dat zich aldus onderscheidt, een maximum-dampdruk; naderen zij elkander aan de zijde der vloeistofphase, dan heeft de dampdruk een minimum-waarde.

Voor dat *maximum-* (of *minimum-*) *mengsel* zal er dan zoowel in de damp- als in de vloeistofphase aanraking van druklijn en connodale lijn plaats hebben. (punt *E* en *E'*).

Dit leidt er toe de vloeistofparen in typen te verdeelen <sup>2)</sup> al naarmate in de nabijheid van den kritischen toestand voor gelijke temperatuur bij steeds toenemende concentratie van een der componenten de dampdruk òf steeds in een zelfden zin zal veranderen (*eerste type*, Pl. I), òf een maxi-

<sup>1)</sup> Op deze afwijking van den regel van KONOWALOW heeft VAN DER WAALS gewezen (zie KUENEN, Arch. Néerl. 26, p. 379, noot).

<sup>2)</sup> KONOWALOW, Wied. Ann. 14, p. 49.



mum-waarde zal bereiken (*tweede type*, Plaat II) of een minimum-waarde (*derde type*, Plaat III).

Gaat men van de kritische temperatuur naar lagere temperaturen, zoo zal in 't algemeen de samenstelling van dit maximum- (of minimum-)mengsel veranderen. Het kan zelfs gebeuren, dat vloeistofparen bij lagere temperatuur een maximum- of minimum-druk vertoonen, terwijl zij deze eigenschap niet bij den kritischen toestand hebben. De betrekking tusschen deze samenstelling en het volumen van damp- en vloeistofphase bij verschillende temperaturen wordt door de lijn  $\varepsilon$  (fig. 1, Plaat III) voorgesteld. In fig. 1, Plaat II valt lijn  $\varepsilon$  samen met een lijn evenwijdig aan de  $V$ -as dus met de maximum-raakcoördinaten.

8. Vloeistofparen met een maximum-mengsel zullen nimmer een maximum-, doch gewoonlijk wel een minimum-kritische temperatuur bezitten <sup>1)</sup>; bij deze temperatuur splitst zich de plooi en de connodale lijn wordt door twee elkander snijdende krommen gevormd <sup>2)</sup>. (snijpunt  $A$ , fig. 1, Plaat II). Voor het mengsel, waarbij dit snijpunt behoort, vallen dan plooi- en kritische raakpunts-temperatuur samen.

Bij hogere temperaturen bestaat voor dit type van mengsels de plooi uit twee deelen; het eene vertoont retrograde condensatie van de eerste soort, het andere, waartoe het maximum-mengsel behoort, die van de tweede soort.

Loopt bij dit type de raaklijn aan de connodale lijn in het plooi-punt evenwijdig aan het  $v\psi$ -vlak, (lijn  $\gamma_0$  en punt

<sup>1)</sup> VAN DER WAALS, Arch. néerl. **30**, p. 266 seq.

<sup>2)</sup> VAN DER WAALS zie KUENEN, Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 16, p. 24.

*B*, fig. 1, Plaat II) dan zal er bij die bepaalde temperatuur geen retrograde condensatie plaats kunnen hebben. Voor het mengsel, waarop dit plooi punt dan betrekking heeft, is de plooi punt temperatuur tevens kritische raakpuntstemperatuur. In dit plooi punt zullen de connodale lijn  $\gamma_0$ , de druklijn  $\pi$  en de lijn  $\varepsilon$  (zie opmerking aan slot van n<sup>o</sup> 7) elkander raken.

Bij nog hoogere temperatuur vertoonen de beide deelen der plooi slechts retrograde condensatie van de 1ste soort.

9. Bij vloeistoffparen met een minimum-drukmengsel komen daarentegen in 't algemeen kritische temperaturen voor, hooger dan die der beide componenten.

Alsdan zijn de connodale lijnen geheel gesloten kromme lijnen met twee plooi punten; (lijn  $\gamma$ , fig. 1, Plaat III) de bijzonderheden nabij het plooi punt zijn overigens geheel analoog aan die bij het vorig type. (Verg. hierboven voor lijn  $\gamma_0$ ).

Bij de maximum-kritische temperatuur trekt zich de geheele plooi tot één punt *A* samen.

10. Voor het geval van vloeistoffparen van het tweede en derde type valt het punt *K*, zie pag. 10, zeer in de nabijheid van de punten *P* en *R* en voor het maximum- en het minimum-mengsel zelf geheel er mede samen.

### B. Het $xTP$ -vlak.

11. Zijn voor alle temperaturen de  $\psi$ -vlakken en de daarop gelegen druklijnen en connodale lijnen bekend, dan kan met behulp van de daarop afgelezen gegevens de samenhang van gehalte, temperatuur en druk bij coëxisterende fasen grafisch in rechthoekige coördinaten door het  $xTP$ -vlak worden voorgesteld.

Dit oppervlak bestaat uit twee boven elkander gelegen en met elkander samenhangende bladen; zij worden aan beide zijden begrensd door de dampspanningslijnen der zuivere componenten.

Het oppervlak heeft overigens eenigszins den vorm van een naar de zijde der  $x$ -as plat uitlopend kussen.

Uit den afstand van beide bladen volgt, welke drukvermeerdering een mengsel bij condensatie vertoonen zal, of — wat op hetzelfde neerkomt — welke kookpuntsverhooging bij verdamping.

Op de belangrijke en dikwijls behandelde vraag, of en onder welke omstandigheden scheiding van twee stoffen door gefractioneerde destillatie meer of minder gemakkelijk zal zijn, geeft de theorie van VAN DER WAALS een zeer eenvoudig antwoord. Komen groote afstanden tusschen de twee bladen voor, dan zal bij gefractioneerde destillatie een scheiding der beide componenten spoedig tot stand te brengen zijn.

De coëxisterende fasen worden op dit oppervlak teruggevonden in de beide snijpunten ervan met een lijn, evenwijdig aan de  $x$ -as; de op deze lijn tusschen die snijpunten gelegen punten stellen dan complexen der beide fasen

voor; evenzoo de punten buiten het  $xTP$ -vlak in de ruimte tusschen de vlakken  $x=0$  en  $x=1$  homogene gas- of vloeistofphasen. De *plooipuntskromme* <sup>1)</sup>, welke wij in 't vervolg lijn  $d$  zullen noemen, is voorts op dit oppervlak de lijn, die de plooipunten verbindt; in deze punten is het raakvlak evenwijdig aan de  $x$ -as.

Evenzoo worden de kritische raakpunten verbonden door de *kritische raakpuntskromme* lijn  $l$  <sup>1)</sup>; in de punten hiervan is het raakvlak evenwijdig aan de  $P$ -as.

Bij de maximum- en de minimum-mengsels, die bij onveranderden druk en temperatuur condenseeren en verdampen, zullen beide bladen elkander raken. De meetkundige plaats dier raakpunten wordt op het oppervlak door de *maximum-* (of *minimum-*)*kromme*, lijn  $e$ , gevormd; het raakvlak aan het oppervlak in deze punten loopt evenwijdig aan de  $x$ -as.

Een overzicht van den aard van dit oppervlak verkrijgt men door de projectiën op de coördinaten-vlakken van de lijnen  $d$ ,  $l$  en  $e$  en van de doorsneden van het oppervlak met platte vlakken loodrecht op de assen.

Daarbij zullen wij in deze projectiën voor de verschillende typen gelijkwaardige punten en lijnen met dezelfde letters aanduiden.

12. Terwijl in het  $TP$ -diagram (fig. 3, van Plaat I, II en III) de betrekking tusschen  $T$  en  $P$  voor zuivere stoffen grafisch wordt voorgesteld door lijnen  $f_1$ ,  $f_2$  met de

<sup>1)</sup> De betekenis van deze lijnen is het eerst door KUENEN, Zittingversl. Kon. Akad. v. Wet., 25 Juni 1892, aangetoond.

bolle zijde naar de  $T$ -as gekeerd en eindigend in het kritisch punt, komen bij mengsels hiervoor lusvormige *grenslijnen*,  $f$ , in de plaats.

Het meest rechtsche punt  $R$  der grenslijn geeft de kritische raakpunts-temperatuur van het mengsel aan.

Een ander bijzonder punt op de grenslijn is het hoogste punt  $M$ , den twee-fasendruk aangevende, dien wij *maximum-coëxistentie-druk* zullen noemen, d. w. z. den grootsten druk, waaronder een gegeven mengsel met een ander in evenwicht kan bestaan.

Op het  $xT$   $P$ -vlak worden deze punten  $M$  teruggevonden in de punten, waar het raakvlak evenwijdig aan de  $T$ -as loopt (lijn  $m$ ).

Het snijpunt van twee grenslijnen wijst aan onder welke omstandigheden twee mengsels van gegeven samenstelling zullen coëxisteeeren <sup>1)</sup>.

Het snijpunt van twee grenslijnen van oneindig weinig verschillende samenstelling, is het plooi punt.

De grenslijnen  $f$  worden derhalve omhuld door de plooi-puntslijn  $d_x$ ; de vorm dezer lijn hangt van het type van het vloeistofpaar af; de plaats van het plooi punt op de grenslijn en op de plooi-puntslijn daarenboven van de samenstelling.

In 't algemeen liggen de grenslijnen tusschen de beide dampspanningslijnen in; bij vloeistoffparen met max.- of min.-drukmengsel zijn een deel der grenslijnen er boven of onder gelegen. Verandert de samenstelling van het max.- of min.-mengsel met de temperatuur, dan wijst de

<sup>1)</sup> Het snijden van drie grenslijnen in één punt komt bij de hier beschouwde gevallen, dat er op het  $\psi$ -vlak alleen een dwarsplooi aanwezig is, niet voor.

onderlinge raking van damp- en vloeistoftak van een zelfde grenslijn aan, onder welke omstandigheden vloeistof en dampphase van dezelfde samenstelling onderling in evenwicht zijn. De meetkundige plaats dezer raakpunten is de lijn  $e_x$ . (Fig. 3, Plaat II en III).

Bij de minimum- (of maximum)-kritische temperatuur zullen de lijnen  $d_x$  en  $l_x$  onderling raken (zie detailtekening in fig. 3 van Plaat II).

Voor het mengsel, dat in zijn kritischen toestand tevens maximum- (of minimum)-mengsel is, eindigt de grenslijn in een keerpunt  $B$ . Hier raken de damp- en de vloeistoftak zoowel onderling, als aan de lijn en  $d_x$ ,  $l_x$ ,  $m_x$  en  $e_x$ . (zie detailtekening in fig. 3 van Plaat II).

Behoort de maximum- (of minimum)-druk steeds bij dezelfde samenstelling, dan wordt voor dit mengsel het verloop der condensatie door een enkelvoudige dampspanningslijn grafisch bepaald, die dan geheel met  $l_x$  samenvalt.

13. In het  $xP$ -diagram (fig. 2, Plaat I, II en III), wordt de samenhang tusschen samenstelling van vloeistof- en dampphase en twee-phasedruk, m. a. w. tusschen samenstelling en *verdampingsdruk*  $P$  en *condensatie-druk*  $P'$  bij gelijke temperatuur als parameter grafisch voorgesteld.

Voor een temperatuur beneden de kritische temperaturen der betrokken mengsels zijn de lijnen  $a$  en  $a'$  de bij elkander behoorende vloeistoftak en dampfase en evenzoo de lijnen  $b$  en  $b'$ ; deze zijn geheel gescheiden en snijden elkander slechts in de eindpunten; vertoont de plooi van het  $\psi$ -vlak de bijzonderheid van een raakkoorde evenwijdig aan het  $v\psi$ -vlak, dan hebben zij daarenboven eene ge-

meenschappelijke hoogste of laagste top (punt  $E$  fig. 2, Plaat II en III).

Is er een temperatuur, waarbij de plooi zich splitst, dan zal bij die minimum-kritische temperatuur de  $xP$ -kromme uit twee elkander in punt  $A$  snijdende takken bestaan (lijn  $b_0$ , detailteekening in fig. 2, Plaat II).

Loopt de plooi bij hogere temperaturen niet over de geheele breedte door, dan heeft de  $xP$ -kromme den vorm eener lus (lijnen  $c$ , fig. 2, Pl. I, II, III). Het plooi punt vinden wij dan terug in het hoogste of het laagste punt dier lus al naarmate wij met retrograde condensatie der 1ste of der 2de soort te maken hebben; het kritisch raakpunt evenzoo in het meest rechtsche of linksche punt.

Door deze punten gaan de plooi puntslin  $d_T$  (fig. 2, Pl. I, II, III), en de kritische raakpuntslin  $l_T$  (fig. 2, Pl. I).

Bij de kritische temperatuur van het maximum- (of minimum)-drukmengsel eindigt de lus in een keerpunt (lijn  $c_0$ , fig. 2, Plaat II en III). In dit punt  $B$  eindigt dan lijn  $e_T$  de meetkundige plaats der toppen  $E$ .

De lussen worden omhuld door de *maximum-coëxistentie-druklijn*, d. i. de meetkundige plaats der punten  $M$  (lijn  $m_x$ )<sup>1)</sup> (deze lijn is in fig. 2 van Pl. I, II en III van lijn  $d$  niet te onderscheiden; vergelijk detailteekening in fig. 2, Pl. II).

14. Geheel analoge beschouwingen gelden voor het  $xT$ -diagram (fig. 4, Plaat I, II en III) waarin wordt aangegeven

<sup>1)</sup> Dit is door KUENEN (Zeitschr. f. phys. Chem. 24, p. 690, April 1897) waarschijnlijk over het hoofd gezien, waar hij zegt: „het punt  $M$  heeft geen eenvoudige geometrische beteekenis in de  $xP$ -figuur.” Integendeel, het punt  $M$  vervult daarbij dezelfde rol als het plooi punt in de  $TP$ -figuur.

hoe bij gelijken druk de *kooktemperatuur*  $T$  en de *condensatietemperatuur*  $T'$  van de samenstelling afhangt.

Strekt de plooi zich over de geheele breedte uit, dan wordt deze betrekking door de twee lijnen  $g$  en  $g'$  bepaald, voor hoogere drukkingen door  $h$  en  $h'$  (fig. 4 Pl. II en III); de eerste, de vloeistoftak, is het meest nabij de  $x$ -as <sup>1)</sup>.

Daar het mengsel van max.- (of min.-)dampdruk tevens mengsel van min.- (of max.-)kookpunt is, zullen voor dit geval de beide takken elkander in den top raken, dat is in het punt  $E$  het meest nabij de  $x$ -as (fig. 4 Pl. II) of het verst ervan verwijderd. (fig. 4 Pl. III).

Voor drukkingen, grooter dan de kritische druk van een der componenten, is de  $x$   $T$ -lijn, een lus, in welker top het plooi punt gelegen is.

Voor vloeistofparen van het eerste type wordt deze lus voor hoogere drukkingen een geheel gesloten kromme met twee plooi punten, die geen der beide zuivere stoffen omvat. (lijn  $k$  fig. 4, Pl. I).

Voor vloeistofparen van het tweede en derde type blijft de lus daarentegen altijd tot aan een der componenten uitgestrekt; (lijn  $k$  fig. 4, Pl. II en III).

De plooi puntlijn in dit diagram  $d_p$  gaat door de toppen der lussen  $k$ . (fig. 4, Pl. I).

De lijn die deze lussen in dit diagram omhult, is de projectie van de kritische raakpuntskromme (lijn  $l_p$ ). (fig. 4 Pl. I, II en III).

---

<sup>1)</sup> Geheel ten onrechte acht BANCROFT (The phase-rule p. 124) het mogelijk dat de lijn  $g'$  ten deele boven, ten deele onder lijn  $g$  gelegen zij.



## HOOFDSTUK II.

### Bespreking van eenige bijzondere vraagpunten.

15. Ten einde betrekkingen af te leiden tusschen tweephasedruk, samenstelling en moleculair volumen drukt VAN DER WAALS de voorwaarden voor het coëxisteeën van twee fasen met behulp van de vrije energie  $\psi$  aldus uit, dat er dan in de beide fasen gelijkheid moet zijn van de grootheden

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x, \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V \quad \text{en} \quad \psi - V \left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x - x \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V \quad ^1).$$

De temperatuur wordt hier steeds standvastig gedacht.

Hieruit volgt, dat de aangroeiing van den tweephasedruk  $P$  met de samenstelling van ieder der fasen aan de volgende betrekkingen moet voldoen :

$$\text{en} \quad \left. \begin{array}{l} \left\{ \frac{V' - V}{x' - x} - \left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_P \right\} \cdot \frac{dP}{dx'} = \frac{f(\psi')}{\partial V^2} \\ \left\{ \frac{V' - V}{x' - x} - \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_P \right\} \cdot \frac{dP}{dx} = \frac{f(\psi)}{\partial V^2} \end{array} \right\} A \quad ^2)$$

<sup>1)</sup> Zittingsverslag Kon. Akad. v. Wet. 23 Febr. 1889.

<sup>2)</sup> Arch. Néerl. 24, p. 15.

waarin  $x$ ,  $V$  en  $\psi$  bij de vloeistofphase en  $x'$ ,  $V'$  en  $\psi'$  bij de dampphase behooren, en

$$f(\psi) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left( \frac{\partial_2 \psi}{\partial V \cdot \partial x} \right)^2.$$

Noemen wij  $\zeta$  de thermodynamische potentiaal voor dezelfde moleculaire hoeveelheid, zoo is

$$\frac{f(\psi)}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}} = \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right)_p$$

Elke poging om met behulp van bijzondere onderstellingen de betrekkingen tusschen samenstellingen, volumen en tweefasendruk analytisch uit te drukken moet in deze vergelijkingen  $A$  van VAN DER WAALS haar steun vinden, gelijk zij dan ook herhaaldelijk door hem voor het afleiden van verschillende regels is gebruikt.

6. Indien voor het dampmengsel mag worden aangenomen dat de beide bestanddeelen daarin de gaswetten volgen, dan kan de eerste vergelijking  $A$  nader uitgewerkt worden.

Immers  $\left( \frac{\delta V'}{\delta x'} \right)_p$  is dan  $= 0$ , terwijl de waarde van het tweede lid volgt uit:

$$\psi' = -MRT \log V' + MRT \left\{ (1-x') \log (1-x') + x' \log x' \right\}$$

Deze laatste vergelijking is ook te schrijven, indien  $\pi_1 = (1-x') P$  en  $\pi_2 = x' P$  de partiële spanningen der bestanddeelen in het mengsel zijn:

$$\zeta' = MRT \left\{ (1-x') \log \pi_1 + x' \log \pi_2 \right\} + MRT(1 - \log MRT)$$

of  $\zeta' = (1-x') \zeta'_1(\pi_1) + x' \zeta'_2(\pi_2)$

in woorden:

de thermodynamische potentiaal van een volkomen gasmengsel in een gegeven ruimte is gelijk aan de som der potentialen, welke de beide bestanddeelen hebben, indien deze ieder dezelfde ruimte innemen.

Uit dezen vorm voor  $\zeta'$  volgt  $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = \frac{MRT}{x(1-x')} = \frac{P \cdot V'}{x'(1-x')}$

De eerste vergelijking *A* gaat dus over in:

$$\left(1 - \frac{V}{V'}\right) \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dx'} = \frac{x'-x}{x'(1-x')} \cdot \dots \dots \dots B^1)$$

Deze betrekking mag in vele gevallen nog vereenvoudigd worden door het vloeistof-volumen *V* tegenover dat van den damp *V'* te verwaarloozen.

7. De formule *B* kan gemakkelijk aan de waarnemingen getoetst worden, in al die gevallen, waarin deze zoowel de lijn *a* als de lijn *a'* in het *xP*-diagram omvatten.

In het bijzonder zijn hieraan wetten te ontleenen, welke voor verdunde oplossingen gelden, daar voor kleine waarden van *x* en *x'* dan gesteld mag worden:

$$\frac{dP}{dx'} = \frac{P-P_1}{x'}$$

Zoo volgt er uit in het geval, dat de opgeloste niet vluchtig is, de bekende formule voor de moleculaire dampspanningsvermindering:

$$\frac{P_1-P}{P_1} = x$$

op welke bevestiging VAN DER WAALS reeds gewezen heeft <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> l. c. p. 44.

<sup>2)</sup> l. c. p. 44.

Evenzoo volgt er uit de door PLANCK <sup>1)</sup> medegedeelde formule voor verdunde oplossingen :

$$\frac{P - P_1}{P_1} = x' - x$$

Deze formule, waarin alle grootheden op een zelfde temperatuur  $T$  betrekking hebben, is om te zetten in een andere door hem medegedeelde, die het verband aangeeft tusschen de samenstellingen van beide fasen, de absolute kookpunten  $T$  en  $T_1$ , van het mengsel en van het oplossingsmiddel en de verdampingswarmte  $Q$  van dit laatste, alles bij een zelfden druk  $P$ .

Uit de formule van CLAUSIUS

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{Q}{V}$$

toegepast op het oplossingsmiddel volgt

$$P - P_1 = \frac{1}{T_1} \cdot \frac{Q_1}{V_1} \cdot (T_1 - T)$$

Deze waarde van  $P - P_1$  in de eerste formule van PLANCK invoerende en in aanmerking nemende dat  $P V_1$  aan de absolute temperatuur  $T_1$  gelijk is, volgt er uit :

$$x' - x = \frac{Q_1}{T_1^2} (T_1 - T)$$

Voor niet vluchtige opgeloste stoffen geeft dit de formule voor de kookpuntsverhooging.

Eindelijk is ook uit vergelijking  $B$  af te leiden de door NERNST <sup>2)</sup> voorgestelde formule :

$$\frac{P_1 - \pi_1}{P_1} = x$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie **2**, p. 405, Juni 1888.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie. **8**, p. 124, Juli 1881.

waarin  $\pi_1 = (1-x') P$  de partiële spanning van het oplossingsmiddel in het dampmengsel voorstelt.

Dat deze formule onmiddellijk uit de vergelijking  $B$  van VAN DER WAALS volgt, is door NERNST over het hoofd gezien.

Deze formule is ten onrechte door CLARENCE L. SPEYERS <sup>1)</sup> op niet verdunde oplossingen toegepast om aldus het moleculair gewicht in den vloeistofoestand voor ieder der componenten af te leiden.

18. Dezelfde vergelijking  $B$  van VAN DER WAALS bovendien met verwaarloozing van het vloeistof-volumen is later nog eens door LEHFELDT <sup>2)</sup> afgeleid, zonder dat hij echter op het onderzoek van VAN DER WAALS verwijst.

Hij gaat daarbij van het volgende uit:

Wordt de thermo-dynamische potentiaal voor een vloeistofmengsel bestaande uit  $m + n$  gewichtsaandeelen gelijk aan  $\Phi$  gesteld, en die voor een dampmengsel van  $m' + n'$  eenheden gelijk aan  $\Phi'$ , dan vereischt dit evenwicht dat bij gelijken tweephasendruk  $P$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m} = \frac{\partial \Phi'}{\partial m'} \text{ en } \frac{\partial \Phi}{\partial n} = \frac{\partial \Phi'}{\partial n'}$$

Deze voorwaarden zijn geheel terug te brengen tot die, welke aan de eigenschappen van het  $\psi$ -vlak ontleend zijn, en komen dus geheel overeen met die, van welke VAN DER WAALS uitgaat.

Evenals VAN DER WAALS beperkt LEHFELDT zich voorts

<sup>1)</sup> Journ. of phys. Chem. 2, p. 347, Juni 1898.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (5) 40, p. 397, Nov. 1895.

tot de gevallen, dat in het dampmengsel de beide componenten de gaswetten volgen; zijn  $\varphi'_1$ ,  $\varphi'_2$ ,  $\varphi_1$  en  $\varphi_2$  de thermodynamische potentialen van de gewichtseenheden der zuivere componenten in damp- en in vloeistofoestand, dan drukt hij dit uit door te stellen, geheel analoog aan den vorm voor  $\zeta'(P)$ :

$$\Phi' = m'. \varphi'_1 (\pi_1) + n'. \varphi'_2 (\pi_2).$$

Verder onderstelt hij dat in den vloeistofoestand

$$\varphi_1 (P) = \varphi_1 (P_1) \text{ dus ook } = \varphi'_1 (P_1);$$

hetgeen hierop neerkomt, dat het vloeistofvolumen tegenover dat van den damp verwaarloosd wordt, wat door VAN DER WAALS niet gedaan behoefde te worden.

Eindelijk voert hij eene hulpfunctie  $f\left(\frac{m}{n}, P\right)$  in zoodanig, dat

$$\Phi = m. \varphi_1 (P) + n. \varphi_2 (P) + (m + n). f\left(\frac{m}{n}, P\right)$$

Men kan echter alle gevolgtrekkingen van LEHFELDT evengoed verkrijgen door eenvoudig  $\Phi = n. f\left(\frac{m}{n}, P\right)$  te stellen.

De wijze, waarop LEHFELDT zijne vergelijking afleidt, is derhalve noodeloos omslachtig.

19. Behalve de vergelijkingen *A* en *B* voor de aangroeiing van den tweefasendruk heeft VAN DER WAALS <sup>1)</sup> daarenboven voor den tweefasendruk zelf een formule uit de

<sup>1)</sup> Zittingsversl. Kon. Akad. 28 Maart 1891; Zeitschr. f. phys. Chem., 8, p. 188 Aug. 1891.

drie voorwaarden van het stabiel evenwicht afgeleid <sup>1)</sup>); deze is echter als benaderingsvorm op te vatten. De afleiding geef ik hier weer wegens het bijzonder belang, dat de uitkomst heeft in verband met mijne metingen die in Hoofdstuk IV behandeld worden.

De dampphase wordt hierbij weder ondersteld de gas-

<sup>1)</sup> Het zou mogelijk zijn den tweefasendruk te bepalen, wanneer in de vergelijking  $Bx$  als functie van  $x'$  bekend was. Een betrekking van zuiver empirischen aard, die daartoe zou kunnen dienen, is door LEHFELDT (Phil. Mag. (5) 40, p. 402, Nov. 1895) voorgesteld, nl.:

$$\frac{1-x'}{x'} = k' \cdot \left(\frac{1-x}{x}\right)^r$$

waarin  $k'$  en  $r$  constanten zijn.

Met behulp van deze betrekking is vergelijking  $B$  na verwaarloozing van het vloeistofvolumen te integreeren; dit geeft dan voor den druk  $P$  den vorm:

$$P = (1-x-x')^r \cdot P_1 + x'^r \cdot P_2$$

en daarenboven. . . .  $k' = \frac{P_1}{P_2}$ .

Een dergelijke betrekking, doch met  $r = 1$ , was reeds door BROWN (Journ. chem. Soc. 35, p. 547, Juni 1879) voorgesteld; hierbij zou dus de druk steeds lineair met de samenstelling veranderen, hetgeen bij de meeste vloeistofparen niet het geval is. Stelt men met LEHFELDT  $r$  kleiner of groter dan de eenheid, dan volgt uit de verkregen betrekking, dat de druk steeds een maximum- of een minimum-waarde verkrijgt, hetgeen dan mengsels van het eerste type zou uitsluiten. De voorgestelde betrekking voldoet wel aan de voorwaarden, dat  $x$  en  $x'$  tegelijk  $= 0$  en tegelijk  $= 1$  worden en dat de aard der betrekking niet verandert, indien  $x$  en  $x'$  door  $1-x$  en  $1-x'$  worden vervangen. Zij is echter blijkens het voorgaande niet bruikbaar.

wetten te volgen; de temperatuur wordt steeds constant gedacht.

In verband met de waarde, welke  $\psi$  in den gastoestand heeft, voert VAN DER WAALS als hulpfunctie in:

$$\mu = \psi + p \cdot V - M R T \left\{ (1-x) \log(1-x) + x \log x \right\}$$

en beschouwt hij deze als functie van  $x$  en  $p$ .

Voor de zuivere componenten is deze  $\mu$  dan gelijk aan den thermodynamischen potentiaal; en in den gastoestand zijn dan

$$\mu' = M R T \log \frac{p}{M R T} + M R T \text{ en } \left( \frac{\partial \mu'}{\partial x'} \right)_p = 0$$

Dit invoerende worden de voorwaarden:

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} + M R T \log \frac{x}{1-x} = M R T \log \frac{x'}{1-x'}$$

$$\text{en } \mu - x \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} + M R T \log(1-x) = M R T \log \frac{(1-x')P}{M R T} + M R T.$$

Derhalve is:

$$(1-x'). P = \pi_1 = (1-x) \cdot M R T \cdot e^{\frac{\mu - x \frac{\partial \mu}{\partial x}}{M R T} - 1}$$

$$\text{en } x' \cdot P = \pi_2 = x \cdot M R T \cdot e^{\frac{\mu + (1-x) \frac{\partial \mu}{\partial x}}{M R T} - 1}$$

$$\text{dus } P = M R T \left[ (1-x) \cdot e^{\frac{\mu - x \frac{\partial \mu}{\partial x}}{M R T} - 1} + x \cdot e^{\frac{\mu + (1-x) \frac{\partial \mu}{\partial x}}{M R T} - 1} \right] \dots \dots C$$

Hieruit volgt voor  $x = 0$  en voor  $x = 1$

$$P_1 = M R T \cdot e^{\frac{\mu_1}{M R T} - 1} \text{ en } P_2 = M R T \cdot e^{\frac{\mu_2}{M R T} - 1}$$



waarin  $\mu_1$  en  $\mu_2$  aan de waarde van den potentiaal bij den tweephasendruk  $P_1$  en  $P_2$  gelijk zijn.

De vorm voor  $P$  gaat hierdoor over in: . . . . D

$$P = P_1 \cdot (1-x) \cdot e^{-\frac{1}{MRT} \cdot \frac{x^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}} + P_2 \cdot x \cdot e^{-\frac{1}{MRT} \cdot \frac{(1-x)^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}}$$

daar bij benadering

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{\partial \mu}{\partial x} \text{ en } \frac{d^2 \mu}{dx^2} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$$

gesteld mag worden.

De factor, waarmede  $P_1 (1-x)$  vermenigvuldigd wordt, wijst aan welke wijziging de dampdruk van eene vloeistof ondergaat, indien  $x$  moleculen ervan door een gelijk aantal van eene andere vloeistof vervangen worden.

Bij de toepassing van de formule op oplossingen van gassen in vloeistoffen, is  $P_1$  ten opzichte van  $P$  te verwaarloozen en  $x$  klein; dus is dan

$$\frac{P}{MRT} = x \cdot e^{\frac{\mu + (1-x) \frac{\partial \mu}{\partial x}}{MRT} - 1}$$

en bij benadering  $PV$  en  $\frac{\partial V}{\partial x}$  ten opzichte van  $MRT$  verwaarloozende:

$$\frac{x}{P} \cdot \frac{dP}{dx} = 1 + \frac{x(1-x)}{MRT} \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$$

Volgens de wet van HENRY zou  $\frac{x}{P} \cdot \frac{dP}{dx} = 1$  zijn; de af-

wijkingen van deze wet hangen dus van de grootte van  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$  af.

Daar  $\frac{d^2 P}{dx^2}$  en  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$  hetzelfde teeken hebben, zal het teeken van  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$  bepalen, of de vloeistof in het  $Px$ -diagram hare holle of bolle zijde naar de  $x$ -as keert.

20. Uit deze vergelijkingen  $A$  zijn daarenboven verschillende eigenschappen af te leiden in Hoofdstuk I reeds vermeld.

De vergelijking geldt bij gegeven temperatuur slechts voor die punten van het  $\psi$ -vlak, die op de connodale lijn gelegen zijn; derhalve heeft het tweede lid dier vergelijking in 't algemeen een eindige waarde, die of positief of nul is.

Het laatste is het geval in het plooi punt, derhalve is hier ook  $\frac{dP}{dx} = 0$ .

Overigens moeten de beide factoren van het eerste lid gelijk van teeken zijn. Hieruit zijn een paar gevolgtrekkingen te maken, wat betreft den onderlingen stand in een punt der connodale lijn van de projectiën van raakkoorde en druklijn in het  $xv$ -vlak.

De helling ten opzichte van de  $x$ -as wordt voor de raakkoorde door den term  $\frac{V' - V}{x' - x}$ , voor de druklijn door den term  $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p$  aangegeven.

Bij normale condensatie is, indien beide hellingen gelijk

van teeken zijn, de eerste helling grooter dan de tweede; daarentegen waar retrograde condensatie plaats heeft, moeten beide hellingen gelijk van teeken zijn en helt de druklijn sterker dan de raakkoorde.

In het kritisch raakpunt, waar  $\frac{dP}{dx}$  oneindig groot is, zal dus ook in projectie de raakkoorde aan de druklijn raken <sup>1)</sup>.

Hieruit kan worden afgeleid, dat DUHEM ten onrechte beweert, dat de theoretische en de experimenteele isotherm elkander tweemaal kunnen snijden.

21. Om numerieke uitkomsten aan de vergelijking *C* van pag. 25 of aan de daaruit afgeleide te kunnen ontleenen, zal men nu den juisten vorm van het  $\psi$ -vlak moeten kennen.

VAN DER WAALS heeft daartoe in zijn „Théorie mol. etc.” voor *p* den vorm voorgesteld

$$p = \frac{MRT}{V-b_x} - \frac{a_x}{V^2},$$

waaruit voor  $\psi$  dan volgt:

$$\psi = -MRT \log(V-b_x) - \frac{a_x}{V} + MRT \left\{ (1-x) \log(1-x) + x \log x \right\}$$

Voor de grootheid  $a_x$ , den moleculairen druk in absolute maat, komt VAN DER WAALS tot den vorm <sup>2)</sup>

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{1.2}x(1-x) + a_2x^2$$

Een analogen door LORENTZ <sup>3)</sup> voorgestelden vorm neemt hij insgelijks voor  $b_x$  aan.

<sup>1)</sup> Vergelijk VAN DER WAALS, Arch. Néerl. 24, p. 56.

<sup>2)</sup> l. c. p. 4.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 12, p. 134, 1881.

Het  $\psi$ -vlak voor twee bekende stoffen wordt dus door  $a_{1.2}$  en  $b_{1.2}$  bepaald.

Met behulp van deze aannamen wordt door VAN DER WAALS bijv. de loop der plooiingslijn voor mengsels van het tweede en het derde type en het criterium voor het bestaan van een minimum-kritische temperatuur bij benadering afgeleid (Zie pag. 13).

Tot nog toe is het echter niet gelukt door extrapolatie uit waarnemingen omtrent mengsels in den gastoestand  $a_{1.2}$  en  $b_{1.2}$  zoo te bepalen, dat, bij gegeven tweefasendruk, de gehalten en moleculaire volumina der coëxisterende fasen in overeenstemming met de waarnemingen uit de toestandsvergelijking konden worden afgeleid.

Omtrent het verband tusschen de waarden van de constanten  $a_{1.2}$  en  $b_{1.2}$  met de waarden van  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  en  $b_2$  is verder nog niets met zekerheid bekend.

Op de vraag, tot welk type mengsels van twee gegeven stoffen zullen behooren, welken invloed de physische bouw heeft en of hiervoor vaste regels te stellen zijn, is derhalve nog geen antwoord te geven.

Bij stoffen, waarvan de dampspanningen voor een zelfde temperatuur bijna gelijk zijn en dus de raakkoorden voor de zuivere stoffen nagenoeg evenwijdig zijn, is het wel waarschijnlijk, dat de raakkoorden ergens midden op het  $\psi$ -vlak tot het tweede of tot het derde type behooren; het is echter a priori moeilijk tusschen beide typen een keuze te doen.

LEHFELDT <sup>1)</sup> is zonder de gronden voor zijne opmerkin-

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 40, p. 408, Nov. 1895.

gen te vermelden tot een dergelijke onderstelling gekomen. Hij heeft echter de mogelijkheid van het derde type niet in aanmerking genomen.

22. De theorie van VAN DER WAALS is ontwikkeld voor normale stoffen<sup>1)</sup>, welke geen chemische werking op elkander uitoefenen. Door verschillende onderzoekers zijn waarnemingen verricht met stoffen, die in meerdere of mindere mate van deze eenvoudige onderstellingen afwijken.

Een deel van de door hen waargenomen verschijnselen kan dus op rekening worden gesteld van den toestand van associatie of dissociatie die reeds in de componenten bestaat of op rekening van chemische wisselwerkingen, welke met de menging gepaard gaan.

Ongetwijfeld zal de theorie van VAN DER WAALS eenige wijziging en uitbreiding moeten ondergaan om deze gevallen te kunnen omvatten. Maar het is wel zeker, dat voor de beoordeeling van deze gevallen door de waarnemers op dezen factor ten onrechte alleen gelet wordt.

Zoo wordt door BROWN<sup>2)</sup> ondersteld zonder theoretische gronden te vermelden, dat een minimum-kookpunt zal optreden, indien een der componenten de hydroxyl-groep bevat, dus bijvoorbeeld water of een der alcoholen is; en evenzoo door LEHFELDT<sup>3)</sup> dat een mengsel tot het eerste type behoort, indien beide componenten normale stoffen zijn.

---

<sup>1)</sup> Het geval van associatie van een enkele stof bespreekt VAN DER WAALS uit het oogpunt zijner theorie in § 14 der „Théorie mol.”

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 39, p. 528, Oct. 1881.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. (5) 46, p. 52, Juli 1898.

Het gelukt hun echter niet regels op te stellen of bewijzen aan te brengen en klaarblijkelijk is het LEHFELDT ontgaan, dat het optreden van een maximum-druk bij mengsels van normale stoffen niet alleen met de theorie van VAN DER WAALS in overeenstemming is, maar ook proefondervindelijk door KUENEN's onderzoeken gebleken is.

GUTHRIE <sup>1)</sup> heeft opgemerkt dat bij vloeistofparen van het tweede type de menging veelal met uitzetting en warmte-absorptie gepaard gaat. Om dit te verklaren onderstelt hij dat de samenstelling, die bij den maximum-druk behoort, betrekking heeft op eene chemische „anti-verbinding” of „maximum-effect van repulsie”; deze toestanden zijn volgens hem even talrijk als de gewone verbindingen.

Het is echter mogelijk alleen met behulp van de eigenschappen van het  $\psi$ -vlak het verband tusschen het optreden van een maximum-druk en volumen-vermeerdering bij menging toe te lichten.

Voor vloeistofparen met minimum-kritische temperatuur bestaat de connodale lijn bij die temperatuur uit twee elkander snijdende takken (zie pag. 13); voor een lagere temperatuur is dan te verwachten, dat in projectie op het  $xV$ -vlak de vloeistoftak zijn holle en de damp tak zijn bolle zijde naar de  $x$ -as zal keeren. Het eerste wijst nu juist op uitzetting bij menging, het tweede op het optreden van een maximum-druk.

Dit samengaan van minimum-kritische temperatuur en minimum-druk is door KUENEN (zie p. 77) bij verscheidene mengsels waargenomen en door VAN DER WAALS verklaard (zie pag. 13 en 32).

---

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (5) 18, p. 495 seq., Dec. 1884.

Wanneer verder volumenvermeerdering bij menging van gassen onder gelijkblijvenden druk plaats heeft, heeft VAN DER WAALS <sup>1)</sup> aangetoond, dat de grootheid

$$A = \frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1,2}}{b_1 b_2}$$

positief is; en evenzoo, dat wanneer  $A$  positief is, er warmte-absorptie bij de menging plaats heeft <sup>2)</sup>.

De onderstelling van GUTHRIE is dus voor de verklaring van de eigenaardigheden der mengsels overbodig. Zij brengt mede, dat in die nieuwe toestanden er eene eenvoudige verhouding zou moeten bestaan tusschen het aantal moleculen van beide bestanddeelen; dit wordt echter tegengesproken door vele onderzoekingen, waarbij een verandering van de samenstelling van het maximum-mengsel met den druk is waargenomen (Zie Hoofdstuk IIIc).

Bij vloeistofparen van het eerste type heeft GUTHRIE <sup>3)</sup> waargenomen dat menging in den regel met contractie der vloeistof en met warmte-ontwikkeling gepaard gaat; vooral indien zooals bij *chloroform-aether* de lijn  $a$  in het  $x$   $P$ -diagram de bolle zijde naar de  $x$ -as keert. (Zie fig. 6, Plaat I).

Dit schrijft hij toe aan het ontstaan van moleculaire verbindingen van denzelfden aard als hydraten.

Ook in dit geval is een dergelijke hypothese niet noodig: de contractie is door een groote wederzijdsche aantrekkings te verklaren en de warmteontwikkeling kan een noodzakelijk gevolg van de contractie zijn.

<sup>1)</sup> Zittingsversl. Kon. Akad. 26 Nov. 1898.

<sup>2)</sup> Arch. Néerl. 24, p. 52.

<sup>3)</sup> l. c., p. 506.

Mocht men echter met GUTHRIE het bestaan van deze moleculaire verbinding willen aannemen, dan zou men met een mengsel van drie stoffen te doen hebben, waarvan de ééne, de moleculaire verbinding, zich in de beide andere kan omzetten en in den damp waarschijnlijk slechts tot een zeer gering bedrag voorkomt.

Meer dan de tot nog toe besproken verschijnselen geeft het optreden van een aanzienlijke vermeerdering van de dampdichtheid door de menging grond om aan te nemen, dat de chemische werkingen bij deze mengingsverschijnselen een rol spelen.

Zoo is er veel te zeggen voor de onderstelling van FRIEDEL <sup>1)</sup> dat bij een mengsel van *zoutzuur* en *methylaether* de vloeistofphase uit een moleculaire verbinding bestaat, waarin de gasvormige componenten opgelost zijn. Deze meening steunt nl. op de waarneming, dat de dampdichtheid van het mengsel belangrijk grooter is dan overeenkomt met die der componenten.

---

<sup>1)</sup> C. R. 81, p. 152, Juli 1875.



## HOOFDSTUK III.

---

### Overzicht van de onderzoekingen omtrent mengsels.

23. In dit overzicht worden bij ieder der lijnen van de in Hoofdstuk I besproken figuren de waarnemingen vermeld, die daarop betrekking hebben. Hierbij zijn tot het tweede of het derde type die vloeistofparen gerekend, bij welke de waarnemingen — of althans de meest betrouwbare — daartoe aanleiding gaven; alle overige mengsels zijn onder het eerste type gerangschikt. Plaat I heeft op het eerste, Plaat II op het tweede en Plaat III op het derde type betrekking.

Ofschoon de theorie van VAN DER WAALS slechts op normale stoffen betrekking heeft, heb ik echter in dit overzicht vloeistofparen, bij welke een der beide componenten associatie of dissociatie vertoont, niet geheel uitgesloten. Dikwijls zijn deze afwijkingen van betrekkelijk geringen invloed op het karakter der verschijnselen.

Zooveel mogelijk zijn alle waarnemingen in de teekeningen opgenomen. Ondertusschen loopen de waarden van temperatuur en druk te veel uiteen, dan dat alle lijnen van een zelfde diagram op een zelfde teekening zou kunnen

gegeven worden. Daaraan is tegemoet gekomen door voor een aantal vloeistofparen naast of in de hoofdfiguren op in 't oog vallende wijze de lijnen op een andere schaal te trekken. De getrokken lijnen stellen uitkomsten van waarnemingen op schaal voor; de gestippelde vullen schematisch de waarnemingen aan.

De methoden, volgens welke de waarnemingen verricht zijn, worden in hoofdzaak vooraf te zamen besproken, terwijl een litteratuur-overzicht met betrekking tot deze waarnemingen dit Hoofdstuk zal besluiten. Is van een zelfden schrijver meer dan één verhandeling besproken, dan worden deze in volgorde bij diens naam door een cijfer aangeduid.

Veelal geven de onderzoekers de samenstellingen der mengsels in gewichtsprocenten aan; deze zijn door mij tot moleculaire hoeveelheden herleid, ten einde de waarnemingen uit het oogpunt van het  $\psi$ -vlak en het  $xTP$ -vlak te kunnen beschouwen.

In aansluiting aan de in Hoofdstuk I gevolgde notaties worden de twee-phasendruk  $P$  en de dampspanningen van de zuivere stoffen  $P_1$  en  $P_2$  genoemd en hebben voorts  $x$ ,  $V$ ,  $T$  en  $P$  op de vloeistof- en  $x'$ ,  $V'$ ,  $T'$  en  $P'$  op de dampphase betrekking.

### A. Methoden.

24. Het onderzoek naar dampspanningen, kookpunten, kritische temperaturen, enz. van mengsels kan analoog aan dat bij enkelvoudige stoffen geschieden; echter brengt het feit, dat men met mengsels te doen heeft, bij iedere methode de noodzakelijkheid van eigenaardige voorzorgen mede.

Het bespreken van eenige dezer voorzorgen is het doel van deze afdeeling; de algemeene methoden tot het bepalen van dampspanningen, dichtheden, kritische grootheden, enz. bij enkelvoudige stoffen worden hier bekend ondersteld.

25. Bij drukkingen, die den barometerstand niet of slechts in geringe mate overschrijden, is een eerste wijze van onderzoek deze langs *statischen* weg, bijvoorbeeld in gewone barometerbuizen, te meten.

Deze methode is toegepast door REGNAULT, WÜLLNER, DRONKE, GUTHRIE, KONOWALOW, TAMMANN, RAOULT (2).

Het komt er bij deze proeven op aan, dat de samenstelling van de vloeistofphase nagenoeg gelijk zij aan die van het ingebrachte mengsel; daartoe werd door genoemde onderzoekers de hoeveelheid hiervan betrekkelijk groot genomen en het dampvolumen gering gemaakt door verkorte meetbuizen te gebruiken.

In het algemeen is deze maatregel niet voldoende. Bij dampvorming uit het vloeistofmengsel zullen zich hierin, zooals TAMMANN heeft opgemerkt, verschillende lagen vormen, en het zijn de samenstellingen van de twee in aanraking zijnde grenslagen bij damp en vloeistof, die den druk bepalen.

In sommige gevallen kan de zwaartekracht aan de menging bevorderlijk zijn.

Bij mengsels van het 1<sup>ste</sup> type zal n.l. de zoeven besproken vloeistoflaag alsdan meer van de eerste stof bevatten dan het oorspronkelijk mengsel. Bij de meeste der onderzochte vloeistofparen is de tweede (meest vluchtige) stof tevens soortelijk lichter en heeft dus die grenslaag eene grootere dichtheid; er zullen dan convection-stroomen ontstaan, die het stabiele evenwicht tot stand doen komen.

Bij mengsels van het 2<sup>de</sup> type zal hetzelfde het geval zijn, indien het maximum-druk-mengsel soortelijk lichter is dan de componente, aan welker zijde het mengsel in onderzoek gelegen is; bij die van het 3<sup>de</sup> type, indien het minimum-druk-mengsel een grooter soortelijk gewicht heeft.

RAOULT (2) tracht aan het bezwaar van het optreden van lagen van verschillende samenstelling tegemoet te komen door de buizen om een horizontale as, aan het voeteinde aangebracht, heen en weer te schudden. Doch hierbij verandert het dampvolumen voortdurend, zoodat homogene menging aldus niet verzekerd is.

Een ander bezwaar is dat aanwezigheid van lucht gewoonlijk niet geheel uitgesloten is; hieraan komt KONOWALOW tegemoet door aan den toestel den vorm van een hevelbarometer te geven en deze zoodanig in te richten, dat het mengsel eerst van de mogelijk aanwezige lucht gezuiverd wordt, vóórdat het in het gesloten been van den barometer toegelaten wordt.

26. Eene tweede wijze van onderzoek is de *dynamische* methode, door REGNAULT (2) aldus genoemd, waarbij in een

gesloten toestel de vloeistof aan het koken wordt gebracht. REGNAULT verkrijgt hierbij den gewenschten druk door de kolf in verbinding te brengen met een reservoir, gevuld met lucht van willekeurige spanning. De opstijgende damp condenseert in een afkoeler; de aldus gevormde vloeistof wordt wederom door den damp op temperatuur gebracht, vóórdat zij in de kolf terugkeert.

LEHFELDT (2) gebruikt evenzoo een gesloten kookkolf, doch zonder den damp met lucht in aanraking te brengen. Hierbij verandert evenals bij de eerstbesproken methode de samenstelling van de vloeistof wel door de dampvorming, doch indien het totale gewicht van den damp gering is, vergeleken bij dat van de kokende vloeistof (bij LEHFELDT bedroeg dit  $\frac{1}{250}$ ) is de invloed hiervan evenzeer gering.

De bewegingen in de vloeistof tengevolge van het koken moeten hierbij het homogeen blijven van het vloeistofmengsel bevorderen.

Als contrôle of door vorming of ontsnappen van damp de samenstelling merkbaar gewijzigd werd, bepaalde LEHFELDT vóór en na iedere proef den brekingsindex van het vloeistofmengsel. Het resultaat hiervan was zeer bevredigend.

Door NERNST, door JACKSON en YOUNG en door THAYER zijn kookpuntsbepalingen met den toestel van BECKMANN verricht.

27. De samenstelling van het dampmengsel is door BROWN en LEHFELDT bepaald door dit over te destilleeren.

Zij namen hierbij de voorzorg den damp niet te vroeg

te laten afkoelen, door bijv. deze eerst door verwarmde spiralen boven de kookkolf te leiden, of de kolf zelf van boven af te verwarmen.

Vooraf is hierbij een nauwe verbinding van kolf en ontvanger noodig om convectiestroomen te verhinderen. Het blijft echter de vraag of het verkregen vloeibare destillaat in samenstelling geheel met den damp overeenkomt. Alleen het afsluiten van een bepaald dampvolumen kan bij deze methode zekerheid geven.

De samenstelling van het destillaat werd door BROWN uit de dichtheid, door LEHFELDT uit den brekings-index bepaald.

Door WINKELMANN werd het dampmengsel afgezonderd, hetzij door droge lucht langzaam door de vloeistof heen te zuigen, hetzij door de ruimte boven de vloeistof te verdunnen en aldus een zacht koken er van te veroorzaken. Beide methoden gaven dezelfde resultaten. De vloeistof had hierbij eene temperatuur van  $17^{\circ}$  tot  $50^{\circ}$ .

De damp werd vervolgens gecondenseerd en de samenstelling ervan uit den brekings-index afgeleid. De temperatuur van den condensor (tusschen  $-70^{\circ}$  en  $-18^{\circ}$ ) had geen invloed op het gehalte van den opgevangen damp; dus mocht wel aangenomen worden, dat de damp hierbij in zijn geheel condenseerde.

28. Bij onderzoekingen onder hoogen druk is eene voldoende menging der phasen, om een stabielen toestand te verkrijgen, niet minder noodzakelijk. Onvoldoend roeren heeft vertraging zoowel bij condensatie- als bij kritische verschijnselen ten gevolge.

DE KHANIKOFF en LOUGUININE hebben daarom bij het

bepalen van de oplosbaarheid van koolzuur in water bij verschillende drukkingen, voor welk doel zij een dikwandige glazen buis bezigden, waarvan het volumen door inpersing van kwik verminderd kon worden, terwijl het kwik tevens met een open manometer in verbinding stond, den toestel zoodanig ingericht, dat de glazen buis om eene horizontale as draaien kon, terwijl de kwikgemeenschap tijdelijk afgesloten was.

Aldus was een voldoende menging verzekerd.

Ook BLÜMCKE (4) heeft eene bijzondere aandacht aan deze vertraging geschonken. Hij stelt in het licht, dat vertraging van condensatie en van dampvorming bij mengsels gemakkelijker te bereiken is dan bij zuivere stoffen, omdat niet alleen de dichtheid van een deel van de homogene stof dan moet veranderen, doch ook de samenstelling. Vertraging van dampvorming wordt bevorderd door de glasbuis zonder spits te doen eindigen; aldus gelukte het hem den druk op een vloeistofmengsel 16 atm. te doen dalen beneden den dampdruk van de vloeistof, welke bij de temperatuur van proefneming 35 atm. bedroeg.

Evenzoo bleef de damp gasvormig bij drukverhooging van 0,2 atm.

KUENEN, den invloed van vertragingverschijnselen onderzochte hebbende, kwam tot de gevolgtrekking, dat waarnemingen over mengsels alleen dan tot betrouwbare resultaten leiden, indien daarbij geroerd wordt. Dit gelukte hem door den roerder langs electro-magnetischen weg te bewegen.

Dit middel is sedert door VAN ELDIK, VAN DER LEE, VERSCHAFFELT en mijzelven toegepast.

Aan onvoldoende menging moet worden toegeschreven, dat onderzoekingen van andere waarnemers lijnen van onregelmatigen vorm opleveren. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de plooi-puntslijn, aan de proeven van ANSDELL ontleend (zie pag. 50 en fig. 2, Plaat I); ook zijn mogelijk door VILLARD door deze oorzaak veel te hooge damp- en kritische drukkingen waargenomen (zie pag. 54).

29. Bepalingen van het soortelijk gewicht van vloeistoffen onder hoogen druk, zooals bij oplossingen van koolzuur in water, zijn door BLÜMCKE (1), (2) en (3) op een geheel bijzondere wijze verricht.

De oplossing werd verkregen door in een reservoir, dat een bekende hoeveelheid koolzuurgas onder druk bevatte, een eveneens bepaalde hoeveelheid water te persen, waarin het koolzuur dan meer of min oplost, afhankelijk van de snelheid van inspuiting.

In het reservoir bevindt zich een om een as draaibare drijver, voorzien van een spiegel, waarvan de verplaatsingen door spiegelaflezing werden gemeten. Voor het ijken van den drijver werden vergelijkingsvloeistoffen gebruikt.

De hoeveelheid geabsorbeerd koolzuur werd afgeleid uit die van het boven de oplossing overgeblevene gas, waarbij de hierin aanwezige waterdamp verwaarloosd werd.

Coëxisterende fasen worden aldus niet verkregen, zoodat er geen verband bestaat tusschen de samenstelling der oplossing en den druk van het daar boven zijnde gas.

---



### B. Mengsels van het eerste type. (Plaat I).

30. Bij deze mengsels is als eerste stof steeds genomen de componente, die bij dezelfde temperatuur de kleinste dampspanning heeft; daar de dampspanningslijnen in het  $TP$ -vlak bij de onderzochte vloeistoffen, tot dit type behoorende, elkander niet snijden, is dit dus bij alle temperaturen het geval en heeft die stof dus ook in 't bijzonder het hoogste kookpunt.

Bijna altijd heeft zij dan tevens de hoogste kritische temperatuur.

Op de uitzonderingen zal ter plaatse gewezen worden.

---

#### § 1. HET $xP$ -DIAGRAM.

31. De in fig. 2 met  $a$  en  $a'$  schematisch aangegeven krommen behooren bij mengsels, die zich in den gewonen vloeistofoestand bevinden, d. w. z. bij een temperatuur en onder een druk ver beneden den kritischen toestand van beide componenten. Uit de volgende onderzoekingen zijn deze lijnen meer of min volledig te construeeren; zij zijn in fig. 6 op schaal voorgesteld.

*Chloroform + aether.* GUTHRIE: lijn  $a$  voor  $19,02^\circ$  keert met geringe kromming de bolle zijde naar de  $x$ -as.

*Terpentijnolie + aether.* RAOULT (2): Lijn  $a$  voor  $16,2^\circ$  is nagenoeg recht.

Hetzelfde geldt voor mengsels van *aniline*, *nitrobenzol* en andere weinig vluchtige stoffen met *aether*.

*Benzol + methyl-acetaat.* LEHFELDT (1) bepaalde de bij elk-ander behoorende waarden van  $x$  en  $x'$  voor  $18^\circ$ , echter zonder tevens dampspanningen te meten. De uiteenloopende waarde van de dampspanningen der beide componenten doet volgens hem groote waarden van  $x' - x$  verwachten. Als maximum hiervan werd 0,18 gevonden.

*Toluol + chloorkoolstof.* LEHFELDT (2): Lijnen  $a$  en  $a'$  voor  $50^\circ$ ; lijn  $a$  is nagenoeg recht, lijn  $a'$  keert de bolle zijde naar beneden; de grootste waarde van  $x' - x$  is hier 0,247.

*Benzol + chloorkoolstof.* LEHFELDT (2): Lijnen  $a$  en  $a'$  voor  $50^\circ$  beiden flauw gebogen met de holle zijde naar de  $x$ -as; bij een zelfden druk is het verschil  $x' - x$  gering, hoogstens 0,036.

Daarenboven heeft LINEBARGER van een aantal vloeistofparen de lijnen  $a$  en  $a'$  voor één temperatuur bepaald.

Bij het vloeistofpaar *benzol + chloorkoolstof* vertoont de door hem opgegeven lijn  $a$  tegelijk een maximum en een minimum, terwijl blijkens de medegedeelde partiële dampspanningen der bestanddeelen de waarde van  $x'$  toch steeds grooter is dan die van  $x$ .

Daar volgens den regel van KONOWALOW dit onderling in strijd is en daarenboven het gelijktijdig optreden van een maximum- en van een minimum-druk zeer onwaarschijnlijk is, hebben deze waarnemingen geene waarde voor de constructie der lijnen  $a$  en  $a'$ .

*Alkohol + aether.* WÜLLNER: Lijnen  $a$  voor een tiental temperaturen tusschen  $7,2^\circ$  en  $25,5^\circ$ , ontleend aan de grenslijnen in het  $TP$ -diagram voor de mengsels  $x = 0,617$ ,

0,763 en 0,865, zijn allen zeer flauw gebogen en keeren de holle zijde naar de  $x$ -as. De lijn voor  $25,5^\circ$  is in de teekening opgenomen.

*Azijnzuur + water.* KONOWALOW: Lijnen  $a$  voor temperaturen tusschen  $16^\circ$  en  $100^\circ$ , ontleend aan drie grenslijnen in het  $TP$ -diagram, zijn allen flauw gebogen. De lijn voor  $100^\circ$  is in de teekening opgenomen.

*Propionzuur + water.* KONOWALOW: Lijnen  $a$  voor dezelfde temperaturen evenzoo aan drie grenslijnen ontleend, vertoonen een sterke bocht. De lijn voor  $100^\circ$  is in de teekening opgenomen.

Dat de lijn  $a$  voor  $64^\circ$  een maximum- en tevens een minimum-druk zou bezitten, zooals uit de niet zeer nauwkeurige figuur van KONOWALOW zou volgen, is in tegenspraak met de medegedeelde waarnemingen; construeert men de lijnen  $f$  voor de mengsels  $x = 0,71$  en  $x = 0,91$ , dan valt de  $TP$ -lijn voor het eerste mengsel geheel beneden die voor het tweede. \*

Dit is over het hoofd gezien door BANCROFT, die het eerst besproken beloop der lijn  $a$  theoretisch mogelijk acht.

De laatste twee vloeistoffparen hebben de bijzonderheid dat, terwijl de kritische temperatuur van het water hooger is dan die der zuren, de dampspanningslijnen dezer laatsten beneden die van het water liggen. Wanneer dit tot den kritischen toestand doorgaat, zullen de mengsels dus bij temperaturen boven de kritische temperatuur van het zuur in alle mengverhoudingen retrograde van de tweede soort condensatie II kunnen vertoonen.

32. De in fig. 2 met  $b$  en  $b'$  aangeduide lijnen behooren bij toestanden, die wat den vloeistoftak  $b$  betreft niet meer met gewone vloeistoffen gelijk staan, terwijl van de dampen door  $b'$  voorgesteld, niet meer aangenomen mag worden, dat zij gaswetten ten naastenbij volgen. De lijnen  $c$  hebben betrekking op temperaturen boven de kritische temperatuur van de tweede componente. Voor deze lijnen kan van de volgende waarnemingen gebruik worden gemaakt.

*Zoutzuur + koolzuur.* ANSDELL heeft van een zevental mengsels dampspanningen onderzocht en dit van af  $0^\circ$  tot aan den kritischen toestand uitgestrekt, doch hierbij is het onzeker of de medegedeelde drukkingen bij het begin of bij het einde van de condensatie behooren.

Daarenboven zijn waarschijnlijk eenige mengsels met lucht verontreinigd, zoodat te hooge spanningen waargenomen zijn.

De aan de dampspanningen ontleende lijnen  $b$  en  $c$  zijn dan ook zeer onregelmatig van vorm, en doen vermoeden dat bij sommige mengsels in het bijzonder drukkingen aan het einde, bij andere die aan het begin der condensatie zijn waargenomen. Als een voorbeeld is de lijn voor  $0^\circ$  getrokken, met welke de waarnemingen, die zij voorstellen, door lijntjes verbonden zijn.

Bij de bespreking van fig. 3 (§ 2 p. 58) wordt op dit onderzoek teruggekomen.

*Zwaveligzuur + koolzuur.* BLÜMCKE (3) bepaalde dampspanninglijnen voor mengsels van  $x = 0$  tot  $x = 0,38$ , waaruit gedeelten van lijn  $b$  voor  $-15^\circ$  tot  $35^\circ$  zijn af te leiden. De gehalten van de 12 gebruikte mengsels werden bepaald uit de drukkingen bij  $0^\circ$ . Bij de hiertoe verwaar-

digde vergelijkings-mengsels wordt — evenals bij de reeds gemelde onderzoekingen van WÜLLNER e. a. met gewone vloeistoffen — de samenstelling van de vloeistofphase afgeleid uit de hoeveelheden van de componenten in de proefbuis gebracht. Hier werd over het hoofd gezien, dat bij de hierbij optredende spanningen de hoeveelheid damp ten opzichte van de vloeistof niet verwaarloosd mag worden; BLÜMCKE vermeldt trouwens zelf dat de druk in de proefbuis afhangt van de totale hoeveelheid ingebrachte vloeistof.

De punten ( $x_1$ ,  $P$ ) uit zijne waarnemingen verkregen liggen derhalve een weinig onder de lijn  $b$ . Als een voorbeeld trekken wij het deel der lus voor  $35^\circ$ , voor zoover dit uit zijne waarnemingen is af te leiden.

De omstandigheid dat er wat de lijnen  $b$  en  $b'$  betreft geene onderzoekingen gedaan zijn, die zich voor één bepaalde temperatuur over de geheele breedte van fig. 2 uitstrekken, gaf mij aanleiding zelf zulk een onderzoek in te stellen. Daar zooals wij zien zullen de meest systematische onderzoekingen op dit gebied door KUENEN verricht zijn, koos ik in aansluiting hiermede ook

*Chloormethyl* en *koolzuur* als de te mengen stoffen. Uit mijne waarnemingen volgt, dat bij een temperatuur van  $9,5^\circ$  de lijn  $b$  nagenoeg recht en lijn  $b'$  sterk gebogen is; de grootste waarde van  $x' - x$  is ongeveer 0,50. De in fig. 2 geteekende lijnen  $b$  en  $b'$  geven mijne waarnemingen op schaal weer. De bijzonderheden van dit onderzoek worden in Hoofdstuk IV vermeld.

33. De plooi puntlijn  $d_T$  door de toppen der lussen  $c$

gaande is bij de meeste onderzoeken slechts bij benadering uit waarnemingen af te leiden.

*Zoutzuur + koolzuur.* Wil men aan de proeven van ANSDELL een plooi-puntlijn ontleenen, zoo zou men daaraan een onregelmatigen vorm moeten toeschrijven, zooals ook te verwachten is, daar verdragingsverschijnselen niet werden uitgesloten.

Van hetzelfde vloeistofpaar bepaalde VAN DER WAALS voor het mengsel  $x = 0,7$  de kritische temperatuur en druk op  $31,6^\circ$  en  $90$  atm., getallen die sterk van die van ANSDELL afwijken. Ik heb echter zoo goed mogelijk een lijn getrokken met welke de verschillende waarnemingen door lijntjes verbonden zijn.

*Chloormethyl + koolzuur.* Door KUENEN (1) zijn voor drie mengsels nauwkeurig de kritische raak-temperaturen met de daarbij behoorende drukkingen bepaald; de plooi-punt-drukkingen bedragen waarschijnlijk ongeveer  $2$  à  $3$  atm. meer. Dit aannemende kom ik tot een benaderde plooi-puntlijn  $d_T$ . Zij is naar boven gebogen en heeft een top ongeveer bij  $x = 0,5$ .

34. Een andere gedaante krijgen de lijnen van fig. 2, indien  $x' - x$  zeer groot kan worden en de eenheid kan naderen.

Dit is veelal het geval, indien de kritische temperaturen der componenten ver uiteen liggen, dus bijvoorbeeld indien de eerste stof nog de eigenschappen van gewone vloeistoffen heeft bij temperaturen waarbij de tweede stof reeds een

gas is. Fig. 8 geeft voor dit geval een voorstelling der lijnen van het  $xP$ -diagram.

Hierin geeft lijn  $a$  in den aanvang (d. i. beginnende bij de eerste component) aan, hoe bij standvastige temperatuur lager dan de kritische temperatuur van het gas de oplosbaarheid ervan in de vloeistof van den druk afhangt. De helling van dit deel der lijn  $a$  is blijkens de waarnemingen hieromtrent zeer sterk.

Volgens de wet van HENRY (zie p. 29) is bovendien dit deel recht; echter zijn bij verschillende oplossingen van gassen uitzonderingen op deze wet aangetoond.

Zoo vinden voor mengsels van verschillende alcoholen met *ammonia* PAGLIANI en EMO, dat de  $Px$ -isotherm nabij  $P_1$  hare bolle zijde naar de  $x$ -as keert.

Voor mengsels van *zwavelkoolstof* en van *chloroform* met *koolzuur* vindt WOUKOLOFF dat de lijn  $a$  hare holle zijde naar de  $x$ -as keert, zoodat de berekende absorptie-coëfficiënten verschillen van 4% aanwijzen.

Voor mengsels van *water* en van *zwavelzuur* met *koolzuur* vindt SETSCHENOW bij verschillende spanningen vrij standvastige waarden voor den coëfficiënt; de temperatuur, waarop deze waarnemingen betrekking hadden, was 15,2 resp. 17°.

Bij hoogere drukkingen blijft echter voor water + koolzuur de lijn  $a$  niet recht. Dit blijkt uit waarnemingen van DE KHANIKOF en LOUGUININE, verricht bij 15° en bij drukkingen tot aan 4 atm.: de oplosbaarheid stijgt sterker dan de partiële spanning van het koolzuur.

De proeven van BLÜMCKE (1) en (2) omtrent de dichtheid van deze mengsels onder hoogen druk leveren geen materiaal voor de lijn  $a$ , daar het geheel onzeker is, of bij de

vermelde spanningen het water met koolzuur verzadigd was.

Wat het verder beloop der lijn *a* betreft, is het mogelijk dat bij grootere concentratie van het gas de helling minder wordt, zoodat ten slotte lijn *a* onder geringe helling in het eindpunt aankomt. Maar ook is het mogelijk, dat bij samendrukking van een mengsel een druk bereikt wordt waarbij twee vloeistofflagen coëxisterend met den damp optreden. Volgens onderzoekingen van DEWAR heeft het eerste plaats bij mengsels van *chloroform* en van *benzol* met *koolzuur*, en zou het laatste bij *zwavelkoolstof* + *koolzuur* plaats hebben.

De druk, waarbij de twee vloeistofflagen met den damp coëxisteeën, neemt hierbij met de temperatuur toe.

Er zijn bij de waarnemingen van DEWAR zonder twijfel vertragingverschijnselen van invloed geweest; want bij het laatste mengsel heeft KUENEN (2) gevonden, dat de twee vloeistofflagen ook bij lage temperatuur bij voldoende menging in ééne phase overgaan.

De door DEWAR medegedeelde drukkingen zijn wegens den genoemden invloed grooter dan die bij den stabielen evenwichtstoestand behooren. Er is daarom geene aanleiding getallen daaromtrent te vermelden.

Bij *water* + *koolzuur* is een splitsing in twee vloeistofflagen buiten twijfel gesteld en blijft het vloeibare koolzuur boven het water drijven.

Wij zullen hierover niet verder uitweiden daar wij ons uitsluitend met de dwarsplooï bezighouden.

Omtrent de lijnen *a'* mag aangenomen worden, dat zij tot dicht nabij  $x = 1$  eene geringe helling hebben; want daarbij geldt de wet van DALTON volgens welke de par-



tiële spanning van de vloeistof in het dampmengsel gelijk zij aan de dampspanning van de zuivere vloeistof zelve. En deze is gering in vergelijking met den totalen druk onder welken de oplossing verkeert.

De lijn  $a'$  zal dan nabij  $x' = 1$  ten slotte sterk stijgen.

35. Coëxisterende fasen in het geval dat de temperatuur van waarneming hooger is dan de kritische temperatuur van de tweede stof worden voor deze mengsels door lijn  $c$  voorgesteld.

Hierop hebben betrekking de onderzoekingen van BUNSEN, BOHR en BOCK, TIMOFEJEF, CARIUS e. a. omtrent de oplosbaarheid van verscheidene gassen in water en in alcohol.

Uit deze proeven, die zich van  $0^\circ$  tot  $100^\circ$  uitstrekken, volgt dat de helling der lijn  $c$  in den aanvang zeer aanzienlijk is en bij stijgende temperatuur toeneemt.

Een minimum-absorptie-coëfficiënt, dat is dus een grootste helling der lijn  $c$ , is waargenomen door BOHR en BOCK voor waterstof in water bij  $60^\circ$ ; in overeenstemming hiermede is de formule door TIMOFEJEW afgeleid uit zijne proeven tusschen  $1^\circ$  en  $26^\circ$ .

Evenals bij de lijn  $a'$  mogen wij aannemen, dat de lijn  $c'$  in den aanvang nagenoeg horizontaal loopende, sterker stijgt als  $P = 1$  atm. wordt en dus overgaat in een stuk  $c''$ . Dit stuk kan echter niet doorloopen tot aan  $x' = 1$ , daar de lus bij eene temperatuur behoort, hooger dan de kritische temperatuur van het gas.

In de onderstelling dat er in den vloeistofoestand altijd menging mogelijk is, zal dan deze lijn bij verdere stijging

naar links moeten ombuigen en in het stuk  $c'''$  overgaan.<sup>1)</sup>

Het meest rechtsche punt geeft dan den toestand van het kritisch raakpunt aan. De druk, waaronder de stukken  $c$  en  $c'''$  elkander in het plooi punt ontmoeten kan zeer aanzienlijk zijn.

Treedt echter, zooals door KUENEN en ROBSON bij mengsels van eenige alcoholen met aethaan gevonden is, scheiding in twee vloeistofflagen op, dan is het plooi punt bij een minder hoogen druk te verwachten.

Als een bewijs dat werkelijk de lus een stuk bevat door  $c'''$  voorgesteld kunnen de proeven van VILLARD omtrent het oplossen van vloeistoffen en vaste stoffen in gassen onder hoogen druk worden aangehaald.

Deze proeven bewegen zich in de richting van die van KUNDT<sup>2)</sup> „om bij gewone temperatuur den kritischen toestand te bereiken”. Door VAN ELDIK is dit terecht genoemd „het maken van een mengsel, waarvan de waarnemings-temperatuur de plooi puntstemperatuur is”. Terwijl echter VAN ELDIK om zijn vloeistof (chloormethyl) in zijn gas (aethyleen boven den kritischen toestand) op te lossen, slechts geringe drukkingen noodig had, heeft VILLARD bij

<sup>1)</sup> De loop der damplijn, die uit deze redeneering volgt, wijst aan dat een zeer geringe toevoeging van water aan lucht (stellig minder dan 0,5 %) voldoende is om de kritische raakpuntstemperatuur van dit laatste tot 0° C. te doen stijgen.

<sup>2)</sup> Berl. ber. 21 Oct. 1880. Door VAN DER WAALS werd terzelfder tijd (*Overeenstemmende eigenschappen*, enz. Aug. 1880, p. 24) de stelling uitgesproken, dat „alle stoffen zich met elkander kunnen mengen, mits de druk een zekere waarde te boven ga.”

meer uiteenlopende stoffen veel grootere drukkingen waargenomen, vóórdát merkbare oplossing plaats greep, en kan dus daarbij het eigenaardig verloop van  $b'''$  worden aangetoond.

De door hem medegedeelde gegevens zijn wel is waar meest van kwalitatieven aard, daar zelden de mengverhoudingen der verkregen oplossingen vermeld zijn, en misschien ook wel niet waargenomen konden worden; toch zijn met behulp van de eigenschappen van het  $\psi$ -vlak eenige gevolgtrekkingen er uit te maken.

Zoo b. v. vindt hij dat bij  $17^\circ$  bromium, opgelost in samengeperste zuurstof, deze bij 4 atm. reeds merkbaar kleurt, en bij 300 atm. hieraan de kleur van broomwater geeft, gelijk jodium zich volgens CAILLETET en HAUTEFEUILLE in koolzuur merkbaar oplost.

In het eerste geval is hoogst waarschijnlijk de moleculaire hoeveelheid van bromium geringer dan in het tweede geval; de richting van de damplijn wordt derhalve hier door lijn  $b^{411}$  aangegeven en waarschijnlijk is bij die temperatuur de plooi puntsdruk, door de top der lus aangegeven, nog veel grooter.

Bij dezelfde temperatuur lost bromium merkbaar op in waterstof bij 200 à 300 atm., jodium in zuurstof bij 200 atm., in methaan bij 300 atm. (kleur intens violet); 1 vol. aethyl-chloride in 5 vol. methaan bij 200 atm.; zwavelkoolstof in methaan bij 550 atm. De plooi puntsdruk bij  $17^\circ$  is dus voor die verschillende mengsels nog grooter.

Het is wel mogelijk dat door onvoldoende schudden het oplossen vertraagd is, zoodat de waargenomen drukkingen grooter zijn, dan die, welke bij coëxisterende fasen op-

treedt; doch de waarnemingen wijzen er wel op, dat de plooi-puntsdruk veel grooter is dan de kritische druk der componenten. (Zie verder § 2, pag. 64).

Deze meerdere oplosbaarheid bij hooger en druk is ook aangetoond door HANNAY en HOGARTH bij verschillende metaalzouten in alcohol, chloorkoolstof, enz. en door SCHILLER bij oplossing van aether en chloroform in lucht. (Zie verder § 2, pag. 63).

36. Voor temperaturen niet veel beneden de kritische temperatuur van de eerste stof krijgt de lus een minder grooten omvang.

Deze zijn af te leiden uit de zeer zorgvuldige waarnemingen, onlangs door VERSCHAFFELT gedaan met mengsels van *koolzuur* en *waterstof*. Zoo verkrijgt men voor de lus bij 24.20° :

$$\begin{array}{rcccc}
 x = & 0 & 0,05 & 0,10 & 0,13^5 \text{ (geïnterpoleerd)} \\
 P_1 = \left\{ \begin{array}{l} 62,1 \\ 97,5 \end{array} \right. & 74 & 87,9 & & \left. \right\} 109\frac{1}{2} \text{ (R.p.) idem.} \\
 P = \left\{ \begin{array}{l} 62,1 \\ 97,5 \end{array} \right. & 97,5 & 114,3 \text{ (Pl.p.)} & & \left. \right\}
 \end{array}$$

De lus is dus niet breed, doch stijgt sterk.

Nog kleinere lussen zal men verkrijgen, wanneer bij de vloeistof slechts uiterst weinig gas gemengd is. Het onderzoek van de kritische verschijnselen bij niet volkomen zuivere stoffen heeft aanleiding gegeven tot allerlei beweringen, als zouden de vloeistoffen zich niet gedragen volgens de eenvoudige voorstellingen van ANDREWS en v. d. WAALS. Druk, dichtheid en temperatuur van den kritischen toestand zouden afhankelijk zijn van het volume waarin een bepaalde hoeveelheid der onderzochte, en als zuiver beschouwde, stof

werd gebracht. Al deze waarnemingen kunnen worden beschouwd als even zoovele bijdragen tot het onderzoek van zich op het  $\psi$ -vlak uiterst weinig uitstrekkende plooiën.

Ik zal hier niet treden in een volledige opsomming dier waarnemingen, welke tot nog toe slechts geschikt zijn om kwalitatief door de eigenschappen van het  $\psi$ -vlak te worden verklaard, en meen te kunnen volstaan met te verwijzen naar KUENEN's (3) onderzoek, waardoor overtuigend gebleken is, dat men zelfs bij de beste dier onderzoekingen nog met mengsels te doen had. Om die afwijkingen te voorschijn te roepen zijn volgens zijn onderzoek slechts gehalten als  $x = 0,000138$  aan verontreinigend gas noodig.

37. Tot een aanverwant gebied van verschijnselen behooren de proeven over de verandering van de dampdichtheid van eene voor zuiver gehouden stof wanneer de ruimte waarin zij zich bevindt vergroot of verkleind wordt, of in een zelfde ruimte meer of minder van deze stof gebracht wordt.

Ook deze kunnen tot nog toe slechts kwalitatief verklaard worden, zoodat ik wederom mij van een overzicht dier waarnemingen kan onthouden. Dat zij echter als verschijnselen van mengsels moeten worden opgevat, wordt o.a. wat dampen bij gewone omstandigheden betreft, uiteengezet door TAMMANN en JULIUS, en wat de dampdichtheid in de nabijheid der kritische temperatuur betreft, voor welke bijv. door DE HEEN zeer aanzienlijke afwijkingen zijn gevonden, zoo is door nog niet gepubliceerde onderzoekingen in het Natuurk. Labor. te Leiden buiten twijfel gesteld, dat de afwijkingen daarbij aan bijmengsels moeten worden toegeschreven.

---

§ 2. HET  $TP$ -DIAGRAM.

38. Van de grenslijnen  $f$  in fig. 3 is het deel van den vloeistoftak, dat ver van het plooi punt verwijderd is, uit de waarnemingen van WÜLLNER en van KONOWALOW voor de door hen onderzochte mengsels (zie p. 46) af te leiden.

Deze lijnen liggen allen tusschen de dampspanningslijnen  $f_1$   $f_2$  der componenten; zij komen wat vorm betreft geheel met deze laatste overeen en zijn daarom in de fig. niet weergegeven.

Hetzelfde is door REGNAULT (2) bij de volgende vloeistoffen gevonden:

*Chloorkoolstof + zwavelkoolstof.* Lijnen  $f$  tusschen  $8^\circ$  en  $48^\circ$  voor de mengsels  $x = 0,398$  en  $0,616$ .

*Benzol + zwavelkoolstof.* Lijn  $f$  voor  $x = 0,591$  tusschen  $23,11^\circ$  ( $P = 225,19$  m.m.) en  $142,17^\circ$  ( $P = 5827,14$  m.m. =  $7\frac{1}{3}$  atm.)

Op deze waarnemingen van REGNAULT komen wij later (p. 65) terug.

*Zwaveligzuur + koolzuur.* Uit de proeven van BLÜMCKE (3) volgt een hooger gelegen deel van den vloeistoftak van  $f$ ; voor de eerste componente en voor 12 mengsels hebben deze lijnen allen een regelmatig vorm, die voor het mengsel  $x = 0,38$  is in de fig. voorgesteld.

*Zoutzuur + koolzuur.* De druklijnen voor de mengsels door ANSDELL onderzocht loopen volgens de door hem

medegedeelde tabel niet zoo regelmatig als de er bij gevoegde figuur doet vermoeden. De grenslijn voor een mengsel zal de daarvan waargenomen druklijn geheel moeten insluiten en, het gering verschil in dampspanning der componenten in aanmerking genomen, niet zeer breed zijn.

Het verschil in druk bij begin en einde der condensatie zal hierbij 4 atm. waarschijnlijk niet belangrijk overschrijden, indien wij mogen onderstellen dat de grenslijnen der mengsels allen tusschen de dampspanningslijnen der componenten liggen.

In tegenspraak hiermede vindt VAN DER WAALS voor het mengsel  $x = 0,7$  als begin- en einddruk :

bij $0^\circ$	$P' = 39$ atm.	$P = 150$	$P_2 = 34,3$
$22,5^\circ$	69	115	59,7

en DEWAR als begindruk voor het mengsel  $x = 0,5$  :

bij $0^\circ$	$P' = 36,0$ atm.	$P_2 = 34,3$
$34^\circ$	83,0	
$35,5^\circ$	90,0	

Volgens deze waarnemingen zou dit vloeistofpaar tot het tweede type behooren. Echter is het evenzeer mogelijk, dat deze hooge drukkingen door aanwezigheid van lucht of door vertraging in de condensatie veroorzaakt zijn. De reden waarom ik dit vloeistofpaar dan ook tot het eerste type gerekend heb, is te vinden in den regelmatigen loop van de plooi puntlijn in het  $x$   $T$ -diagram (zie fig. 4 Plaat I).

*Chloormethyl + koolzuur.* Het opperste deel van de grenslijn voor het mengsel  $x = 0,41$  volgt uit latere waarnemingen van KUENEN.

Als drukkingen bij begin en einde der condensatie bij verschillende temperaturen verkreeg hij o. a.:

temperaturen	70°	101,5	103,0	106,8°
druk bij het begin	28,8	65,7	67,9	} 79,5
druk aan het einde	64,9	84,7	84,0	

De plooi-puntslijn  $d$  rakend aan deze grenslijn in het punt  $T = 103,0$   $P = 8,40$  atm. en door de eindpunten getrokken, ligt zooals te verwachten is boven de drie waargenomene kritische raakpunten (zie pag. 50). Van af beide eindpunten begint de plooi-puntslijn te stijgen, zoodat er overeenkomstig de plooi-puntslijn in fig. 1 voor omstreeks  $x = \frac{1}{2}$  een top is.

*Acetyleen + koolzuur.* KUENEN verkreeg van het mengsel  $x = 0,5$  als kritische temperatuur en druk  $32,55^\circ$  en  $66,52$  atm.; hier vallen plooi-punts- en raak-punts-temperatuur nagenoeg samen. De grenslijn  $f$  voor dit mengsel, en dus waarschijnlijk ook voor die van andere samenstelling, is betrekkelijk nauw.

Deze gegevens wijzen er op, dat de lijn  $d_x$  voor dit vloeistofpaar bijna recht is en geen top heeft en evenmin een maximum-kritische temperatuur van  $41^\circ$  vertoont, zooals DEWAR beweert bij deze samenstelling gevonden te hebben.

Ook zijn door KUENEN de grenslijnen  $f$  bepaald voor twee monsters van *onzuivere aethaan*.

Op grond van hetgeen bij de bereiding ontstaan kan zijn en van het bepaalde moleculaire gewicht dier monsters, onderstelt hij dat dit aethaan resp.  $2\frac{1}{2}$  en  $5\%$  butaan ( $T_{kr} \pm 150^\circ$ ) bevat.



39. In verband met den vorm, dien bij mengfels van vloeistoffen met gassen de lijnen in het  $xP$ -diagram aannemen, krijgen ook de grenslijnen voor deze mengfels een gewijzigde gedaante. Fig. 9. geeft hiervan eene voorstelling.

De lijnen  $f$  zijn hier in 't algemeen zeer breede lussen en in 't bijzonder ligt de top der grenslijn, punt  $M$ , ver van het kritisch raakpunt verwijderd.

Dit blijkt uit de volgende waarnemingen:

*Koolzuur + stikstof.* ANDREWS (2) en (1) bepaalde voor het mengsel  $x = 0,2257$  bij verschillende temperaturen den druk bij het begin en bij het einde van de condensatie.

De aflezingen van den hierbij gebruikten waterstofmanometer zijn echter door hem niet gecorrigeerd wat betreft de afwijking van de gaswetten. Doet men dit volgens de berekeningen van GALITZINE dan verkrijgt men:

$T$	6,3°	9,9°	13,2°	$T_c$	14,0
$P'$	72,1	81,9	97,8	}	$P_c$ 105,1
$P$	122,8	116,5	111,0		

welke gegevens in de figuur zijn opgenomen.

Hij nam hier niet zoozeer waar een voleindiging van het vloeibaar worden, als wel een vlak worden en verdwijnen van den meniscus. Dit schreef hij toe aan een vertraging bij het tot stand komen van het evenwicht. De drukkingen  $P$  zijn derhalve waarschijnlijk te hoog.

Daarenboven vond hij voor het mengsel  $x = 0,1389$  bij 3,5°  $P' = \pm 49$  en  $P = \pm 109$  atm. en voor het mengsel  $x = 0,5714$  een kritische temperatuur van  $-20^\circ$ .

Deze waarnemingen:

*Koolzuur + lucht.* Met het mengsel  $x = \frac{1}{6}$  zijn de volgende waarnemingen verricht:

CAILLETET, het bij  $5,5^\circ$  samendrukkende vond, dat bij een druk van 150 à 200 atm. het vloeibare koolzuur geheel in het gas opgelost was, daarna den druk langzaam verminderende, kwam bij 132 atm. de eerste hoeveelheid vloeistof weer te voorschijn.

Als overeenkomstige temperaturen en drukkingen verkreeg hij:

<i>T</i>	5,5	10°	13	18	19 krit. temp. < 21°
<i>P</i>	132	124	120	113	110

Volgens latere door hem verrichte en door JAMIN medegedeelde waarnemingen neemt bij hetzelfde mengsel deze druk van af  $15^\circ$  ( $P = 135$  atm.) tot  $25^\circ$  ( $P = 79$ ) steeds af, zoodat de krit. temp. boven  $25^\circ$  zou liggen.

VON WROBLEWSKI, ook met dit mengsel werkende, kreeg bij  $0^\circ$  samenpersende twee vloeistofflagen boven elkander; volgens zijne eigene beschrijving was dit echter geen toestand van stabiel evenwicht.

KUENEN door middel van zijn roertoestel het onderzoek verbeterende, verkreeg als krit. temp. van dit mengsel  $19^\circ$  en als plooi puntstemp.  $15,6$ ; terwijl tusschen beide temperaturen steeds retrograde condensatie waargenomen werd. Terecht maakt hij de gevolgtrekking, dat het optreden van twee vloeistoffen bij VON WROBLEWSKI en het grootte verschil tusschen de verschillende getallen van CAILLETET aan verdragingsverschijnselen te wijten zijn. Wegens de onnauwkeurigheid zijn deze waarnemingen niet opgenomen.

Voor het mengsel  $x = 0,1$  verkreeg VAN DER WAALS als kritischen toestand (waarschijnlijk werd hier het kritisch raakpunt waargenomen)  $25^\circ$  en  $77,5$  atm. Ook hier neemt de dampdruk van  $2^\circ$  ( $145$  atm.) tot  $23,5^\circ$  ( $95$  atm.) voortdurend af.

Al deze waarnemingen hebben dus grootendeels betrekking op het deel der grenslijn tusschen de punten  $M$  en  $R$ .

Bij deze proeven mogen lucht en stikstof wel gelijk gesteld worden, wat den invloed op de condensatie-verschijnselen betreft. Brengt men de waarnemingen met elkander in verband, dan blijkt het niet mogelijk een plooi-puntslijn  $d_x$  te trekken, die met al deze grenslijnen overeenstemt.

Wel mag de gevolgtrekking gemaakt worden, dat de plooi-puntslijn van af het kritisch punt van koolzuur sterk stijgt.

Overigens mogen wij aannemen dat de waargenomen drukkingen wegens vertraging bij de condensatie te groot zijn.

*Aether + lucht.* Door SCHILLER is bij  $167^\circ$  het verdwijnen van den meniscus bij, en dus een plooi-puntsdruk van  $50$  atm. waargenomen.

*Koolzuur + waterstof.* Hetgeen zoeven besproken werd, geldt ook voor waarnemingen van CAILLETET (zie JAMIN) met een mengsel van koolzuur en waterstof  $x = \frac{1}{6}$ , die in 't geheel niet overeenstemmen met de grenslijnen door VERSCHAFFELT voor de mengsels  $x = 0,05$ ,  $0,10$  en  $0,20$  onderzocht. Daar deze laatste zeer nauwkeurig zijn bepaald en vooral steeds op het tot stand komen van het evenwicht de aandacht gevestigd bleef, mag aan de cijfers van CAILLETET geen waarde gehecht worden.

De plooi-puntslijn, welke deze grenslijnen bij VERSCHAFFELT omhult, keert in den aanvang haar bolle zijde naar de grenslijnen toe. Deze laatste lijnen zijn in de teekening opgenomen en schematisch aangevuld; evenzoo is de loop voor de lijnen *d* en *m* schematisch aangegeven.

De waarnemingen van VILLARD zijn allen bij een zelfde temperatuur gedaan, en leveren dus geen bijdrage voor fig. 9; alleen vermeldt hij dat zwavelkoolstof met methaan bij 17° geheel mengbaar is bij een druk van 550 atm., en bij 150° en 250 atm.

Vermoedelijk zijn hier plooi-punten waargenomen.

40. Een indirecte methode om bij elke temperatuur den plooi-puntsdruk te vinden is door VAN ELDIK toegepast. Wanneer men n.l. de door hem onderzochte afhankelijkheid van de capillaire stijghoogte bij de aanraking van twee coëxisterende fasen van den tweefasendruk kent, zoo kan men uit waarnemingen over de verandering dier stijghoogte met den druk den plooi-puntsdruk afleiden. Zoo heeft VAN ELDIK uit zijne proeven omtrent de stijghoogten bij coëxisterende fasen van *aether* en *waterstof* afgeleid, dat bij gewone temperatuur die stijghoogte waarschijnlijk eerst bij drukking boven 750 atm. nul worden zal. Van deze grootte is dan de plooi-puntsdruk bij gewone temperatuur.

Door deze waarnemingen krijgt men een denkbeeld omtrent het verloop van het eerste deel der plooi-puntslijn bij *aether* en *waterstof*. Brengt men deze waarnemingen in verband met die van VERSCHAFFELT over koolzuur en *waterstof*, zoo komt men ook rekening houdende met die van VILLARD

tot de schematische voorstelling van de lijnen  $d$ ,  $l$ , en  $m$ , welke in fig. 9 is beproefd.

41. Wat den invloed van kleine bijmengsels op den kritischen druk en temperatuur betreft, verwijs ik naar § 1.

---

### § 3. HET $x$ $T$ -DIAGRAM.

42. In fig. 4 wordt de betrekking tusschen samenstelling en kook- en condensatie-temperatuur bij standvastigen druk voor gewone vloeistofmengsels door de lijnen  $g$  en  $g'$  voorgesteld.

De volgende onderzoekingen in fig. 7 opgenomen hebben hierop betrekking:

*Benzol + zwavelkoolstof*. BROWN (1) bepaalde lijnen  $g$  en  $g'$  voor 760 m.m.; lijn  $g$  keert de bolle zijde naar de  $x$ -as,  $g'$  is nagenoeg recht, grootste waarde van  $x' - x = 0,313$  bij  $x = 0.35$ .

De lijn  $f$  door REGNAULT (2) voor het mengsel  $x = 0,59$  onderzocht (zie p. 58) stemt niet met deze waarnemingen van BROWN overeen. Daar REGNAULT hierbij de dynamische methode toepaste, is eene verandering van de samenstelling gedurende de proef wel mogelijk.

*Chloorkoolstof + zwavelkoolstof*. BROWN (4): bepaalde lijnen  $g$  en  $g'$  voor drukkingen van 430 en van 760 m.m. De vorm der lijnen is evenals bij het vorige vloeistofpaar; de samenstelling van den damp, bij een zelfde vloeistofmengsel

behoorende, blijkt hierbij onafhankelijk van den druk te zijn. Het grootste verschil  $x' - x$  bedraagt 0,263, voorkomende bij  $x = 0,37$ .

De lijnen  $f$  door REGNAULT voor de mengsels  $x = 0,398$  en 0,616 onderzocht (zie p. 58) bevestigen de door BROWN verkregen waarden der kookpunten.

*Benzol + hexaan.* JACKSON en YOUNG bepaalden voor gewonen barometerstand de lijn  $g$ , die hier sterker gebogen is; toevoeging van 10 % benzol aan hexaan heeft zeer weinig invloed op het kookpunt, eene toevoeging echter van 10 % hexaan aan benzol doet het kookpunt 3° dalen.

*Alkohol + aceton.* THAYER (2) verkreeg voor de lijn  $g$ , betrekking hebbende op een druk van omstreeks 741 m.m., evenzoo een flauw gebogen vorm.

Voor vloeibare mengsels van *zuurstof* en *stikstof*, bij lage temperatuur onder barometerdruk langzaam verdampende, zijn door LINDE de bij elkander behoorende waarden van  $x$  en  $x'$  medegedeeld, zonder dat de kooktemperaturen werden waargenomen en konden dus niet in de teekening worden opgenomen. Het grootste verschil tusschen  $x'$  en  $x$  bedraagt 0,27 bij  $x = 0,50$ .

43. Voor mengsels van vloeistoffen met gassen zijn lijnen  $g$  af te leiden uit de proeven omtrent de betrekking tusschen temperatuur en oplosbaarheid van het gas; deze zijn niet in de teekening opgenomen.

Dergelijke onderzoekingen zijn door BAKHUIS ROOZEBOOM

verricht voor mengsels van water met zwaveligzuur en met chloor. De resultaten hiervan, aangevuld met de eindpunten der lijn  $g$ , zijn :

*water-zwaveligzuur*  $P = 760$  m.m.

kookpunt	$t = 100^\circ$	$20^\circ$	$10^\circ$	$5^\circ$	$0^\circ$
samenstelling	$x = 0$	0,0285	0,0415	0,0518	0,0623

*water-chloor*  $P = 760$  m.m.

$t = 100^\circ$	$12^\circ$	$9^\circ$	$6^\circ$	$0^\circ$
$x = 0$	0,00221	0,00241	0,00274	0,0037

Bij mengsels van *water* met *ammonia* wijkt volgens de proeven van RAOULT (1) de lijn  $g$  niet sterk van de rechte lijn af en keert de bolle zijde naar de  $x$ -as.

44. De afhankelijkheid van kritische temperatuur en samenstelling is door verschillende onderzoekers nagegaan, vóórdat KUENEN het verschil tusschen plooi- en kritische raakpunts-temperatuur had aangetoond.

Uit de wijze van onderzoek blijkt dat in de meeste gevallen de toestand in het plooi-punt is waargenomen.

Uit proeven van PAWLEWSKI met mengsels van gelijksoortige stoffen, zooals van alcoholen, leidt hij de gevolgtrekking af, dat er een lineair verband bestaat tusschen de kritische temperatuur en de samenstelling in gewichtshoeveelheden uitgedrukt.

Daar in het algemeen de stof met grooter moleculair gewicht ook een hoogere kritische temperatuur heeft, keert hier dus in den regel de lijn  $d_P$  de bolle zijde naar de  $x$ -as.

Bij de volgende vloeistofparen is de lijn  $d_P$  blijkens de waarnemingen naar de  $x$ -as toegebogen:

*Alkohol + aether.* STRAUSS:

$x = 0,022$	0,107	0,189	0,358	0,617	0,776
$T_{kr} = 239,9$	233,9	227,5	218,8	208,8	202,8

RAMSAY en YOUNG:  $x = 0,370$      $T_{kr} = 219,5^\circ$

De overeenstemming hiertusschen is voldoende.

*Benzol + aether.* RAMSAY:  $x = 0,513$      $T_{kr} = 240,7$ .

*Aceton + aether.* GALITZINE:

$x = 0,052^5$	0,114	0,258
$T_{kr} = 230,1$	227,3	218,7

45. Bij de door KUENEN (1) en (4) onderzochte mengsels van *chloormethyl* met *koolzuur* zijn raakpunts-temperaturen waargenomen, en wel:

$x = 0$	0,25	0,41	0,50	0,75	0,89	1
$T_{kr} = 143,0^\circ$	123,0	106,8	97,1	65,4	46,0	31,25

De hieruit afgeleide lijn  $l_p$  keert eveneens de holle zijde naar de  $x$ -as.

Ook hier is er dus afwijking van de wet van PAWLEWSKI.

Bij de door ANSDELL onderzochte mengsels van *zoutzuur* en *koolzuur* bleek verontreiniging met lucht wel invloed te hebben op de dampspanningen, echter weinig op de waargenomen raakpunts-temperaturen; de punten ( $x$ ,  $T$ ) die deze toestanden voorstellen, liggen ter weerszijden van eene kromme, die de bolle zijde naar de  $x$ -as keert. De afwijkingen hiervan bedragen hoogstens  $1^\circ$ .

46. ALTSCHUL nam daling van kritische temperatuur waar bij toevoeging van geringe hoeveelheid *alkohol* aan *chloroform*; deze daling bedroeg  $3,8^\circ$ , terwijl de kooktemperatuur  $0,1$  à  $0,2^\circ$  veranderde.



Evenzoo werd stijging van kritische temperatuur waargenomen bij toevoeging aan *chlooraethyl* van *alkohol* en aan *aether* van verschillende vloeistoffen en vaste stoffen. Zoo bijvoorbeeld heeft een mengsel van *borneol-aether*  $x = 0,24$  eene kritische temperatuur van  $296^{\circ}$ .

Bij dit onderzoek zijn plooi puntstemperaturen waargenomen.

Wat verder verandering van kritische temperatuur met zeer kleine bijmengselen betreft, als ook de daarmede samenhangende verschijnselen van verandering der kritische temperatuur met de ruimte in welke een bepaalde hoeveelheid wordt gebracht, verwijs ik naar pag. 57.

---

#### § 4. HET $x$ V-DIAGRAM.

47. In fig. 1 heeft lijn  $x$  betrekking op het moleculair volumen van gewone vloeistofmengsels; de eigenschappen van deze lijn volgen onmiddellijk uit de lijn, die door de meeste onderzoekers gegeven wordt, en die het verband tusschen de samenstelling in gewichtsdeelen en het soortelijk volumen (ten opzichte van water van  $4^{\circ}$ ) aangeeft.

Is de eerste lijn recht, dan is de tweede het ook; evenzoo keeren beide lijnen tegelijk de bolle of de holle zijde naar de  $x$ -as. Echter kan de ééne lijn een maximum- of minimum-volumen vertoonen, zonder dat de andere het doet.

Wat het hol of bol zijn der lijnen  $x$  betreft, hebben wij voor vloeistofmengsels, die zich over de geheele breedte uitstrekken, de volgende niet in de fig. opgenomen waarnemingen:

<i>azijnzuur + water</i>	max. contr	0,03	(OUDEMANS)
<i>benzol + chloorkoolstof</i>	"	0,00024	(BROWN (3))
<i>toluol + chloorkoolstof</i>	"	0,00024	id.
<i>chloorkoolst. + zwavelkoolst.</i>	max. uitz.	0,0043	id.
<i>benzol + zwavelkoolstof</i>	"	0,0082	id.
<i>dichloor-aethaan + benzol</i>	"	0,0029	id.
<i>dibroom-aethaan + benzol</i>	"	0,0026	id.
<i>benzol + hexaan</i>	"	0,04	(JACKSON en YOUNG)

Overigens is door BUSSY en BUIGNET en door GUTHRIE volumen-verandering waargenomen in de volgende gevallen:

<i>Chloroform + aether</i>	contr.	0,01089	bij $x = 0,44$	(G.)
<i>Chloroform + amyleen</i>	"	0,00151		0,57 (G.)
<i>Alkohol + aether</i>	contr.	0,00689		0,36 (G.)
	"	0,0091		0,60 (B. en B.)
<i>Benzol + aether</i>	"	0,00346		0,46 (G.)
<i>Zwavelkoolstof + amyleen</i>	uitz.	0,00311		0,37 (G.)
<i>Benzol + amyleen</i>	"	0,00108		0,45 (G.)
<i>Benzol + chloroform</i>	"	0,00184		0,52 (G.)

De waarnemingen van GUTHRIE hebben betrekking op menging van gelijke volumina der bestanddeelen.

Lijn  $z'$  geeft het moleculair volumen van het dampmengsel aan; daar wij hieromtrent aangenomen hebben dat dit de gaswetten volgt, is dit volumen dus af te leiden uit den overeenkomstigen dampdruk, door lijn  $a'$  in fig. 2 aangegeven. Is lijn  $a'$  recht, dan zal  $z'$  haar bolle zijde naar de  $x$ -as keeren.

48. Voor mengsels *zwaveligzuur + koolzuur* is door BLÜMCKE het soortelijk gewicht bepaald bij 0° en 30°; de waarne-

mingen omvatten mengverhoudingen van af  $x = 0$  tot  $x = 0,6$ . De hieraan ontleende doch niet in de fig. opgenomen lijn  $\beta$  wijst op een minimum moleculair volumen bij ongeveer  $x = 0,3$ .

Bij de mengsels *chloormethyl + koolzuur*, door mij bij  $9,5^\circ$  onderzocht, is de lijn  $\beta$  nagenoeg recht en evenwijdig aan de  $x$ -as; de lijn  $\beta'$  is sterk gebogen. De bij elkander behorende waarden van  $P$  en  $V'$  voor de dampphase voldoen niet meer aan de betrekking  $P V' = 1$ ; daartoe zijn de onderzochte toestanden te dicht bij het kritische punt. Voor de voorstelling dezer waarnemingen verwijs ik naar Hoofdstuk IV, n $^\circ$ . 73.

49. Het verloop der retrogade condensatie is af te leiden uit de opvolgende snijding der raakkoorden met een zelfde lijn  $x = \text{constant}$ , vallende tusschen  $x = x_P$  en  $x = x_R$ ; de volgende waarnemingen daarover zijn verricht bij *chloormethyl + koolzuur* door KUENEN voor het mengsel  $x = 0,41$  bij  $105^\circ$ :

Totaal volumen.	Vloeistof volumen.	Druk.
117,9	0	73,3
99,6	3,9	77,2
81,2	8,2	81,8
81,0	8,6	81,8
78,6	7,6	82,4
77,3	4,3	83,1
75,3	4,7	83,3
75,4	2,8	83,5
74,3	2,5	83,8
74,0	0	83,8

Evenzoo bij *koolzuur + waterstof* door VERSCHAFFELT voor het mengsel  $x = 0,05$ .

Tempera- tuur.	Totaal volumen.	Vloeistof volumen.	Tempera- tuur.	Totaal volumen.	Vloeistof volumen.
15°,30	0,01111	0,000015		03979	01936
	1074	00056	27°,40	05120	00393
	09190	00388	(pl. p. temp.)	04524	00966
	07235	00875	(pl. p.).	04073	01486
	05275	01428	27°,30	05330	00057
	03539	02093		04948	00376
	02543	02543	27°,30	0,004573	0,000644
21°,50	08450	00021	(cont.)	04523	00758
	07285	00446		04418	00799
	05285	01231		04374	00786
	03660	02115		04331	00877
26°,80	0,005700	0,000076		04298	00644
	05330	00369		04318	00474
	04197	01522		04283	00438
	04163	01585		04297	00383
	04028	01798		04255	00190

Hierbij mag op de zeer duidelijke figuur verwezen worden, die VERSCHAFFELT over dit verloop heeft gegeven.

Waarnemingen omtrent lijnen  $\gamma$  zijn mij niet bekend; wel echter is uit de proeven van KUENEN de lijn  $\varrho$  af te leiden, gaande door de projecties der verschillende plooi punten.

Deze lijn loopt nagenoeg evenwijdig aan de  $x$ -as.

50. Bij mengsels van vloeistoffen en gassen, waarbij voor een zelfde temperatuur de dampspanning van de eerste component zeer klein is, vergeleken bij die der tweede, is dientengevolge het moleculair damp-volumen van de eerste

stof in vergelijking zeer groot. De projectie der dwarsplooi met de verbindingslijnen der coëxisterende fasen daarvoor, en in verband met het groot verschil van  $x'$   $x$ , zou indien het dubbel-waaierachtig karakter er van zichtbaar moest blijven, nog grootere afmetingen moeten verkrijgen dan die, welke bij de vorige mengsels zouden behooren en reeds achterwege zijn gelaten.

Gegevens voor lijn  $\alpha$  in dit geval verschaffen de soortelijk gewichts-bepalingen voor oplossingen van gassen.

Voor *water + zwaveligzuur* zijn deze verricht door GILES en SCHEARER, zich uitstrekkende tot aan  $x = 0,04$ , voor *water + ammonia* door CARIUS (2) en door LUNGE (2) zich uitstrekkende tot aan  $x = 0,37$ . In beide gevallen keert lijn  $\alpha$  de bolle zijde naar de  $x$ -as, dus heeft er volumenccontractie bij menging plaats.

Voor hogere drukkingen is bij *water + koolzuur* het soortelijk gewicht bepaald door BLÜMCKE (1); dit onderzoek omvat mengsels van af  $x = 0$  tot  $x = 0,0265$  bij 2 à 5° en tot  $x = 0,022$  bij 18 à 20°. De waargenomen einddrukken waren hierbij 37 en 53½ atm.; echter zijn waarschijnlijk de dampspanningen dier mengsels niet zoo groot. Het optreden van een tweede, meer koolzuur bevattende, vloeistoflaag werd niet vermeld.

Voor *alkohol + koolzuur* is de lijn  $\alpha$  door BLÜMCKE (2) over de geheele breedte nagegaan; zij keert de bolle zijde naar de  $x$ -as bij 0,4° en heeft daarenboven een minimumvolumen voor 17° en 25° ongeveer bij  $x = 0,8$ .

### C. Mengsels van het tweede type. Plaat II.

51. Het gedrag der mengsels, die een maximum-dampdruk of, wat op hetzelfde neerkomt, een minimum-kookpunt vertoonen, wordt op Plaat II door de figuren 1—6 voorgesteld en nader verklaard. Bij deze vloeistofparen is de component met laagsten kritischen druk in den regel als eerste stof gekozen.

#### § 1. HET $xP$ -DIAGRAM.

52. Beschouwen wij wederom in de eerste plaats de lijnen die bij gelijke temperatuur  $P$  als functie van  $x$  voorstellen.

De lijnen  $a$  en  $a'$ , in fig. 2 schematisch en in fig. 6 op schaal voorgesteld, behooren respectievelijk bij vloeistofmengsels en bij de hiermede coëxisterende dampmengsels in toestanden, ver van de kritische verwijderd. Hierop hebben de volgende onderzoekingen betrekking:

*Aether + zwavelkoolstof.* GUTHRIE: Lijn  $a$  voor  $18,88^\circ$ ; maximum-druk 433 m.m. bij  $x = 0,20$ ,  $P_1 = 432,1$  m.m.  $P_2 = 284,5$  m.m.

*Chloroform + zwavelkoolstof.* GUTHRIE: Lijnen  $a$  voor  $13,8^\circ$  en  $16,0^\circ$ ; maximum-druk resp. 255,7 en 270,4 m.m. bij  $x = 0,97$ ,  $P_1$  resp. 158,4 en 169,2 m.m.,  $P_2$  resp. 251,6 en 264,8 m.m.

*Aethyl-acetaat + benzol.* LEHFELDT (1) bepaalde de bij elkander behoorende waarden van  $x$  en  $x'$  voor  $18^\circ$ , echter zonder tevens dampspanningen te meten. Uit de waarnemingen blijkt dat bij  $x = 0,79$  de spanning maximum is; het grootste verschil  $x' - x$  is 0,018.

*Alkohol + zwavelkoolstof.* BUSSY en BUIGNET: Lijn  $a$  voor  $19^\circ$ ; maximum-druk  $\pm 312$  m.m. tusschen  $x = 0,7$  en  $x = 0,9$   $P_1 = 41,4^5$  m.m..  $P_2$  286,2 m.m.

*Benzol + alkohol.* LEHFELDT (2): Lijnen  $a$  en  $a'$  voor  $50^\circ$ ;  $P_m = 407$  m.m. bij  $x = 0,406$ ,  $P_1 = 270,9$  m.m.;  $P_2 = 219,5$  m.m.; grootste afstand der lijnen  $a$  en  $a'$  bij gelijken druk = 0,22.

*Toluol + alkohol.* LEHFELDT (2): Lijnen  $a$  en  $a'$  voor  $50^\circ$ ;  $P_m = 250$  m.m. bij  $x = 0,741$ ,  $P_1 = 93,0$  m.m.,  $P_2 = 219,5$  m.m.; grootste waarde van  $x' - x = 0,46$ .

*Methyl-alkohol + water.* KONOWALOW: Lijnen  $a$  voor verschillende temperaturen, ontleend aan de grenslijnen van mengsels met  $x = 0,405$  à  $0,845$ , zijn nagenoeg recht. In de figuren is de lijn  $a$  voor  $100^\circ$  geteekend.

TAMMANN: Toevoeging van 0,2 gewichtsprocent water aan methyl-alkohol doet bij het kookpunt van deze stof de dampspanning met 10 m.m. toenemen. (Vergelijkt pag. 56 slot van No. 37.)

*Aethyl-alkohol + water.* DRONKE: Lijnen  $a$  voor temperaturen tusschen  $10^\circ$  en  $81^\circ$  te ontleenen aan de grenslijnen van 9 mengsels met  $x = 0,242$  à  $0,983$ .

KONOWALOW: Lijnen  $a$  voor temperaturen tusschen  $21^\circ$  en  $80^\circ$  te ontleenen aan de grenslijnen van vier mengsels met  $x = 0,299$  à  $0,837$ .

De getalwaarden der waargenomen drukkingen stemmen bij deze twee onderzoekingen niet geheel overeen, al is de aard van de verkregen lijnen  $a$  dezelfde, nl. steeds dalend tot aan  $x = 0,9$  met geringe helling en verder steil dalend.

TAMMANN: Toevoeging van 0,5 gewichtsprocenten water aan aethyl-alkohol doet bij het kookpunt van deze stof de dampspanning met 3 m.m. toenemen. (Verg. pag. 56 slot van No. 37.)

*Propyl-alkohol + water.* KONOWALOW: Lijnen  $a$  voor temperaturen tusschen  $19^\circ$  en  $88^\circ$  te ontleenen aan de grenslijnen van 6 mengsels met  $x = 0,296$  à  $0,98$ ; in de figuur is de lijn voor  $80^\circ$  geteekend; hierbij is  $P^m = 560$  m.m. bij  $x = 0,4$  à  $0,45$ ,  $P_1 = 376$   $P_2 = 352,8$ . Bij stijging van temperatuur verplaatst zich het maximum-mengsel een weinig naar de zijde van de eerste componente.

WINKELMANN: Voor enkele temperaturen bepaalt de punten op de lijn  $a'$ , behoorende bij een gegeven vloeistofmengsel. De grootste afstand der lijnen  $a$  en  $a'$  uit deze onderzoekingen afgeleid bedraagt ongeveer 0,3.

*Boterzuur + water.* KONOWALOW: Lijnen  $a$  voor temperaturen tusschen  $19^\circ$  en  $99^\circ$  te ontleenen aan de grenslijnen van drie mengsels met  $x = 0,676$  à  $0,934$ . De maximumdruk is slechts enkele m.m. hooger dan de dampdruk van water. Zoo is b.v. voor  $80^\circ$   $P_m = 359,2$  voor  $x = 0,88$   $P_1 = 27,5$   $P_2 = 352,8$ . Bij stijging van temperatuur verplaatst



zich het maximum-mengsel naar de zijde van de tweede componente.

*Phenol + water.* VAN DER LEE: Lijnen *a* voor temperaturen tusschen  $72^\circ$  en  $87^\circ$  te ontleenen aan de grenslijnen van zeven mengsels met  $x = 0,50$  à  $0,99$ . Binnen deze temperatuurgrenzen is de samenstelling van het maximum-mengsel  $x = 0,9$  standvastig; voor  $85^\circ$  is  $P_m = 440$   $P_2 = 433$  m.m.

53. Voor temperaturen meer in de nabijheid van den kritischen toestand zijn voor dit type van vloeistoffparen alleen door KUENEN onderzoekingen verricht (zie fig. 2); deze omvatten de volgende mengsels:

*Aethaan + stikstofoxydule.* KUENEN (5). Aan de grenslijnen van vijf mengsels zijn lijnen *b*, *b'* en *c* te ontleenen. De minimum-kritische temperatuur,  $25,8^\circ$ , komt voor bij het mengsel  $x = \pm 0,5$  (punt *A*); de samenstelling van het maximum-mengsel  $x = 0,8$  verandert zeer weinig met de temperatuur.

De doorgetrokken lijnen *b* en *b'* voor  $20^\circ$ , *c* voor  $26^\circ$ , *c<sub>0</sub>* voor  $29^\circ$  en de flauw gebogen plooi-puntlijn *d<sub>T</sub>* geven deze waarnemingen weer.

*Aethaan + koolzuur* en *aethaan + acetyleen.* KUENEN (5). Aan de grenslijnen van vier resp. vijf mengsels zijn lijnen *b*, *b'* en *c* te ontleenen (niet in fig. opgenomen). Doorsnijding van *b* en *b'* (punt *A*) komt voor bij  $17,6^\circ$  en  $x = \pm 0,55$ , resp. bij  $19,5^\circ$  en  $x = \pm 0,5$ . Retrograde condensatie van de eerste soort werd somtijds waargenomen.

§ 2. HET  $TP$ -DIAGRAM.

54. Fig. 3 geeft eene voorstelling van dampspanning- en grenslijnen. Omtrent den vloeïstoftak hiervan bij lage temperaturen en drukkingen zijn de volgende waarnemingen verricht :

*Aether + zwavelkoolstof.* REGNAULT: De vier onderzochte grenslijnen voor de mengsels  $x = 0,493$  vanaf  $-16,7^\circ$  tot  $9^\circ$   $x = 0,556$  en  $x = 0,736$  van  $4^\circ$  tot  $39^\circ$  en  $x = 0,610$  van  $20,8^\circ$  tot  $121,5^\circ$  liggen allen tusschen de lijnen  $f_1$  en  $f_2$  der componenten. Deze drukkingen bij  $18,88^\circ$  wijken sterk af van die, welke uit de door GUTHRIE bepaalde lijn  $a$  voor die temperatuur (zie p. 74) volgen. De verschillen bedragen wel 15 m.m.

*Benzol + alkohol.* REGNAULT: De grenslijn van mengsel  $x = 0,603$  ligt ver boven de lijnen  $f_1$  en  $f_2$  der componenten. De druk bij  $50^\circ$  is geheel in overeenstemming met de door LEHFELDT voor die temperatuur bepaalde lijn  $a$ . (zie p. 75).

De grenslijn van een ander mengsel, waarvan de samenstelling niet is medegedeeld, ligt een weinig boven de lijn  $f_2$ .

*Methylalkohol + water* en *aethyl-alkohol + water.* KONOWALOW en DRONKE: De lijnen  $f$  liggen voor de onderzochte mengsels (zie p. 75) allen tusschen die der componenten.

*Propyl-alkohol + water* en *boterzuur + water.* KONOWALOW:

De lijnen  $f$  voor de onderzochte mengsels (zie p. 76) liggen grootendeels hooger dan de lijnen  $f_1$  en  $f_2$ .

*Phenol + water.* VAN DER LEE. De lijnen  $f$  voor de vijf mengsels tusschen  $x = 0,82$  en  $0,99$  liggen boven de lijn  $f_2$ .

55. De vorm der plooipluimlijn  $d$  en volledige grenslijnen  $f$  in de nabijheid hiervan zijn alleen door KUENEN onderzocht. Voor de mengsels van *aethaan* met *stikstofoxidule*, met *koolzuur* en met *acetyleen* zijn in fig. 3 de plooipluimlijnen  $d$  weergegeven en daarenboven voor het eerste mengsel de grenslijnen voor  $x = 0,43$  en  $x = 0,76$ .

De grenslijnen zijn grootendeels zeer smal; bij het tweede vloeistofpaar was wegens de groote zuiverheid der stoffen (afwezigheid van lucht) afzonderlijke waarneming der punten  $P$ ,  $M$  en  $R$  steeds mogelijk.

---

### § 3. HET $x$ $T$ -DIAGRAM.

56. In fig. 4 worden de betrekkingen tusschen  $x$  en  $T$  bij gelijken druk door de lijnen  $g$  en  $g'$  voorgesteld. Voor een druk, ongeveer gelijk aan den barometerstand, hebben de volgende waarnemingen hierop betrekking:

*Alkohol + zwavelkoolstof.* BERTHELOT: Het mengsel  $x = 0,858$  destilleert onveranderd over; kookpunt  $43$  à  $44^\circ$ ,  $T_1 = 78^\circ$ ,  $T_2 = 48^\circ$ , de barometerstand wordt niet vermeld. Overige bij elkander behoorende waarden van  $x$  en  $x'$ :  $x = 0,99$ ,  $x' = 0,86$  en  $x = 0,33$ ,  $x' = 0,85$ .

BROWN: Bij het destilleeren ten slotte verkregen een destillaat  $x' = 0,874$ ; deze alcohol bevatte, zooals uit de dichtheid blijkt, 0,8 % water. Deze waarneming stemt met de vorige goed overeen. In verband met de waarnemingen van BUSSY en BUIGNET blijkt de mogelijkheid, dat het maximum-mengsel bij verhooging van temperatuur zich naar de zijde van de zwavelkoolstof verplaatst.

*Aethyl-acedaat + zwavelkoolstof.* BROWN: Het mengsel  $x = 0,72^5$  destilleert onveranderd over.

*Chloorkoolstof + methyl-alkohol.* THORPE: Het mengsel  $x = 0,581$  heeft een kookpunt van  $55,6^\circ$  à  $55,9^\circ$ ;  $T_1 = 76,6^\circ$ ,  $T_2 = 65,2^\circ$ .

*Aethyl-jodide + methyl-alkohol.* WANKLYN: Uit het vloeistofmengsel  $x = 0,84$  ontstaat het destillaat  $x' = 0,77$ ;  $T = 72^\circ$ ,  $T_2 = 66^\circ$ . Het minder vluchtige bestanddeel gaat dus sneller over.

*Chloroform + alcohol.* THAYER: Lijn  $g$  744,2 m.m.;  $T_m = 59,09^\circ$  bij  $x = 0,17$ ,  $T_1 = 60,93^\circ$ ,  $T_2 = 77,86^\circ$ ; [deel van lijn  $g$  voor 732,5 m.m.  $T_m = 58,5^\circ$   $T_1 = 60,5^\circ$  niet opgenomen].

*Benzol + alcohol.* THAYER: Het mengsel  $x = 0,46$  heeft bij  $P = 737$  m.m. een standvastig kookpunt van  $66,7^\circ$ ; lijn  $g$  voor 728,5 à 737 m.m. geheel bepaald. De hieraan ontleende gegevens voor het mengsel  $x = 0,603$ ,  $T = 67,3^\circ$  bij  $P = 734$  m.m., wijken sterk af van die, welke volgen uit de lijn  $f$ , door REGNAULT voor deze samenstelling bepaald, nl.:  $T = 65,9^\circ$  bij  $P$  734 m.m. (p. 78).

In verband met de proeven van LEHFELDT (p. 75) blijkt dus het maximum-mengsel zich bij de temperatuurverhooging snel naar de zijde der tweede component te verplaatsen.

THAYER acht deze verschuiving onwaarschijnlijk en zoekt de oorzaak van het verschil in LEHFELDT's proeven, daar deze de waarde van  $x_{max}$  door interpolatie bepaalt. Daar echter deze interpolatie binnen zeer enge grenzen geschiedt (immers ook de waarden van  $x'$  komen in aanmerking) en daar de getalwaarden van LEHFELDT en van REGNAULT overeenstemmen en terwijl daarenboven deze belangrijke verschuiving onwaarschijnlijk is, is het eerder aan te nemen, dat bij THAYER's onderzoek fouten, onzuiverheid der stoffen bijvoorbeeld, zijn ingeslopen.

*Benzol + azijnzuur.* NERNST: Toevoeging van geringe hoeveelheden van azijnzuur aan benzol doet het kookpunt aanvankelijk dalen. Grootste verlaging  $T_1 - T_m = 0,155^\circ$  bij  $x = 0,023$ .

57. Lijnen  $h$  en  $k$  en plooi-puntlijnen  $d_p$  in de nabijheid hiervan zijn hoofdzakelijk door KUENEN voor de reeds genoemde mengsels onderzocht.

Voor *aethaan + stikstofoxydule* geven de in fig. 4 getrokken lijnen  $h$  voor 45 atm.,  $k$  voor 55 atm.,  $k_0$  voor 65 atm. en de kritische raakpuntlijn  $l_p$  de waarnemingen op schaal weer.

Omtrent lijn  $d_p$  zijn verder nog de volgende niet in de teekening opgenomen onderzoekingen verricht:

*Aether + zwavelkoolstof.* GALITZINE: Lijn  $d_p$  tusschen

$x = 0,7$  en  $x = 1$ ; het verval van dit deel maakt de onderstelling van het bestaan van een minimum-kritische temperatuur wel aannemelijk.

*Alkohol + water.* STRAUSS: Lijn  $d_p$  tusschen  $x = 0$  en  $x = 0,72$  nagenoeg recht; een minimum-kritische temperatuur volgt uit de waarnemingen niet.

---

#### § 4. HET $x$ $V$ -DIAGRAM.

58. Fig. 1 geeft eene voorstelling van den vorm der dwarsplooï. Voor dampen van gewone vloeistofmengsels is lijn  $\alpha'$  te benaderen uit de waargenomen dampspanningslijn  $\alpha'$  van fig. 10; hier zal dus bij de dampphase van het maximum-drukmengsel een minimum-volumen moeten voorkomen (punt  $E'$ ). Waarnemingen hieromtrent zijn mij niet bekend. Lijnen  $\alpha$  over de geheele breedte (niet in de figuur opgenomen) zijn bepaald bij:

*Methyl-alkohol + water* door DITTMAR en FAWSITT.

*Aethyl alkohol + water* door MENDELEJEFF.

Blijkens deze lijnen heeft er bij beide vloeistoffen volumevermindering bij menging plaats.

Bovendien is door BUSSY en BUIGNET en door GUTHRIE de volgende volumeverandering van de vloeistofphase bij menging waargenomen: (evenmin in de fig. opgenomen).

<i>Aether</i> + <i>zwavelkoolstof</i> :	contr. 0,002	in maximo ( <i>B</i> en <i>B</i> ).
" " "	contr. 0,0007	bij $x = 0,43$ ( <i>B</i> en <i>B</i> ).
" " "	uitz. 0,001556	bij $x = 0,62$ ( <i>G</i> ).
<i>Chloroform</i> + <i>zwavelkoolstof</i> :	uitz. 0,006 (max)	bij $x = 0,6$ ( <i>B</i> en <i>B</i> ).
" " "	uitz. 0,006885	bij $x = 0,56$ ( <i>G</i> ).
<i>Alkohol</i> + <i>zwavelkoolstof</i> :	uitz. 0,01 (max.)	bij $x = 0,38$ ( <i>B</i> en <i>B</i> ).
" " "	uitz. 0,007278	bij $x = 0,48$ ( <i>G</i> ).
<i>Chloroform</i> + <i>alkohol</i> :	contr. 0,003	bij $x = 0,8$ ( <i>B</i> en <i>B</i> ).
" " "	contr. 0,002488	bij $x = 0,58$ ( <i>G</i> ).
<i>Benzol</i> + <i>alkohol</i> :	uitz. 0,000249	bij $x = 0,60$ ( <i>G</i> ).

59. In de nabijheid van den kritischen toestand zijn lijnen  $\beta$ ,  $\beta'$  en  $\gamma$  door KUENEN voor de vermelde mengsels bepaald. In verband met de in fig. 2 medegedeelde lijnen hebben op *aethaan* + *stikstofoxydule* betrekking de doorgetrokken lijnen:  $\beta$  en  $\beta'$  voor  $20^\circ$ ,  $\gamma$  voor  $26^\circ$   $\gamma_0$  voor  $29^\circ$  en de plooi-puntlijn  $\delta$  en de raakpuntskromme  $\lambda$  <sup>1)</sup>. Ook hier heeft lijn  $\beta'$ , evenals  $\alpha'$ , een top; echter wijken de dampen te sterk van de gaswetten af, dan dat verwacht mag worden, dat juist bij het maximum-drukmengsel een minimum dampvolumen zal voorkomen.

---

<sup>1)</sup> In de teekening zijn deze lijnen bij vergissing gestippeld.

### E. Mengsels van het derde type.

60. Aangezien voor dit type geen andere waarnemingen dan ver beneden den kritischen toestand bestaan, zijn de teekeningen eenvoudiger behandeld dan die der vorige typen.

#### § 1. HET $x$ $P$ -DIAGRAM.

61. Fig. 2 bevat de lijnen  $a$  en  $a'$  met de punten  $E$  op lijn  $e_T$ . Hieromtrent is onderzocht:

*Water + zoutzuur.* ROSCOE en DITTMAR: Lijn  $a$  voor  $0^\circ$  keert de holle zijde naar de  $x$ -as tusschen  $x = 0$  en  $x = 0,3$ ; punt  $E$  bij  $x = 0,142$ . Lijn  $e_T$  loopt niet evenwijdig aan de  $P$ -as; de helling er van neemt toe met de temperatuur, zooals uit de volgende cijfers blijkt:

voor $55^\circ$	$P_{min} = 50$ m.m.	bij $x = 0,130$
$75^\circ$	200	0,124
$90^\circ$	400	0,119
$110^\circ$	760	0,111 <sup>5</sup>

Voor  $18,4^\circ$  is door ALLAN het deel van de lijn  $Px$  bepaald tusschen  $x = 0,16$  en  $0,22$ ; de helling hiervan stemt goed overeen met de waarnemingen van ROSCOE en DITTMAR bij  $0^\circ$ .

*Water + broomwaterstofzuur.* ROSCOE verkreeg een constant kokend mengsel:

bij $126^\circ$	en 760 m.m.	$= x 0,1696$
$153^\circ$	1952	0,162.



TopsöE evenzoo bij 125° à 125, 5° en 758 m.m.  $x = 0,1715$ .

Bij verhooging van temperatuur en druk verplaatst zich dus dit mengsel naar de zijde van het water, hetgeen ook blijkt uit de volgende waarnemingen van Roscoe bij het doorvoeren van droge lucht verkregen :

$$\begin{array}{rcl} T = 16^\circ & x_m = & 0,1923 \\ & & \\ & 100^\circ & 1784 \end{array}$$

Dit mengsel is evenmin als de beide volgende in de teekening opgenomen.

*Water + joodwaterstofzuur.* Roscoe:

voor 100° is de druk minimum bij  $x = 0,164$ .

„ 127° is  $P_{min} = 774$  m.m. bij  $x = 0,157$ .

*Water + salpeterzuur.* Roscoe: Constant kokend mengsel bij 120,5° en 735 m.m.  $x = 0,378$ . Bij stijging van druk en temperatuur bewegen zich het maximum-kookpunt en de minimum-druk naar de zijde van het salpeterzuur; is waargenomen :

voor 65° à 70°	$P_{min} =$	70 m.m.	$x = 0,364$
?		150	0,373
120,5°		735	0,378
?		1220	0,383

*Zwavelzuur + water.* Marnac verkreeg bij het uitkoken zoowel van verdund als van rookend zwavelzuur een zuuroplossing van  $x = 0,934$ ; dit had het constante kookpunt  $T = 338^\circ$ .

Het onderzoek van Roscoe bevestigde dit geheel.

Regnault (1): De lijnen  $a$  voor temperaturen tusschen

5° en 35<sup>a</sup> keeren allen de bolle zijde naar de  $x$ -as. De proeven zijn verricht met mengsels van  $x = 0,5$  tot  $x = 1$  <sup>1)</sup>.

*Water + mierenzuur.* KONOWALOW heeft uit de door hem onderzochte grenslijnen voor drie verschillende mengsels lijnen  $a$  ontleend, die allen een laagste top  $E$  hebben. Van deze lijnen is die voor 100° geteekend. Uit zijn teekening volgt, dat dit punt gelegen is :

$$42^{\circ} P_{min} = 45 \text{ m.m. bij } x = 0,48$$

$$100^{\circ} \qquad \qquad 565 \qquad \qquad 0,53,$$

terwijl volgens de waarnemingen van ROSCOE :

$$\text{voor } 107,1^{\circ} P_{min} = 760 \text{ m.m. bij } x = 0,57.$$

*Methyl-aether + zoutzuur.* FRIEDEL verkreeg bij gewonen barometerstand condensatie van een mengsel van deze gassen bij  $-3^{\circ}$  à  $-1^{\circ}$ ; de vloeistof, die bij  $-2^{\circ}$  verdampste, had eene samenstelling van  $\pm x = 0,45$ .

Evenzoo had er condensatie plaats bij  $+1^{\circ}$  en 850,2 m.m.

Deze alleenstaande waarneming is niet in de teekening opgenomen.

---

## § 2. HET $TP$ -DIAGRAM.

62. Lijnen  $f$  voor dit type zijn alleen door KONOWALOW (zie § 1) onderzocht. Zij zijn niet in de teekening opgenomen.

---

<sup>1)</sup> Op deze waarnemingen heeft VAN DER WAALS (Zittingsverslag Kon. Akad. 28 Maart 1891, p. 421 seq.) theoretische beschouwingen toegepast.

§ 3. HET  $x$   $T$ -DIAGRAM.

63. Fig. 4 geeft van de volgende waarnemingen een voorstelling :

*Water + zoutzuur.* ROSCOE en DITTMAR onderzochten van de lijn  $g$  voor  $P = 760$  m.m. het stuk tusschen  $x = 0,217$   $t = 60^\circ$  en  $x = 0,290$   $t = 0^\circ$ .

Met deze waarnemingen stemmen geheel overeen die van DEICKE tusschen  $x = 0,2602$   $t = 23^\circ$ ; en  $x = 0,2895$   $t = 0^\circ$ , terwijl die van BAKHUIS ROOZEBOOM tusschen  $x = 0,294$   $t = 0^\circ$ . en  $x = 0,334$   $t = -24^\circ$  op bevredigende wijze eraan sluiten.

*Zwavelzuur + water.* LUNGE bepaalde de lijn  $x$   $T$  voor  $P = 720$  à  $730$  m.m. tusschen  $x = 0,91$   $T = 110^\circ$  en  $x = 0,22$ ,  $T = 295^\circ$ . De lijn is voor het grootste gedeelte nagenoeg recht; de helling ervan doet een maximum-kookpunt wel vermoeden.

*Chloroform + aceton.* THAYER (2) : lijn  $g$  voor  $P = 735,5$  m.m. ;  $T_{max}$   $63,3^\circ$  bij  $x = 0,325$ ,  $T_1 = 60,4^\circ$   $T_2 = 55,3^\circ$ .

Tot deze groep van waarnemingen behooren ook de volgende, niet in de teekening opgenomen.

*Pyridine + propionzuur.* ANDRÉ (1) : Voor gewonen barometerstand is  $T_{max} = 150^\circ$  à  $151,5^\circ$  bij  $x = 0,67$ ,  $T_1 = 116,7^\circ$   $T_2 = 140,7^\circ$ ; voor  $P = 15$  m.m. is  $T_{max} \pm 60^\circ$  bij  $x = 0,57$ .

*Pyridine + azijnzuur.* ANDRÉ (1) : Voor  $P = 760$  m.m.

$T_{max} = 140^\circ$  bij de zeer constante samenstelling  $x = 0,60$ ,  
 $T_2 = 118,1^\circ$ ; voor  $P = 61$  m.m.  $T_{max} = 74,5^\circ$  bij  
 $x = 0,606$ .

*Pyridine + mierenzuur*. ANDRÉ (1): deel van lijn  $g'$  voor  
 $P = 760$  m.m.,  $T_{max}$   $155^\circ$  à  $159^\circ$  bij  $x = \pm 0,57$ ,  
 $T_1 = 100,6^\circ$ ; voor  $P = 36$  m.m. is  $T_{max} = 74,5^\circ$  bij  
 $x = 0,575$ .

*Trimethyl-amin + mierenzuur*. ANDRÉ (2): voor  $P = 750$   
m.m. is  $T_{max} = 179,5^\circ$  bij  $x = 0,7$ ,  $T_1 = 3,2$  à  $3,8^\circ$ ; voor  
 $P = 16$  m.m. is  $T_{max} = 95,5^\circ$  bij dezelfde samenstelling.

*Tri-methyl-amin + azijnzuur*. ANDRÉ (2): Voor  $P = 755,5$   
m.m. is  $T_{max} = 154^\circ$  bij  $x = 0,797$ ; voor  $P = 37$  m.m. is  
 $T_{max} = 80$  à  $81^\circ$  bij  $x = 0,773$ .

---

#### § 4. HET $x$ $V$ -DIAGRAM.

64. Ten slotte behandelen wij nog fig. 1, die hoofd-  
zakelijk ter wille van de theoretische bespreking opgeno-  
men is.

Lijnen  $\alpha$  voor de vloeistof zijn bepaald:

bij *water-salpeterzuur* en bij *water-zwavelzuur* over de ge-  
heele breedte door LUNGE (2);

bij *water-zoutzuur* door LUNGE (2) tot aan  $x = 0,24$

„ *water-broomwaterstofzuur* „ „ „ „  $x = 0,17$

„ *water-jood* „ „ „ „  $x = 0,16$

De eerste drie lijnen keeren de bolle zijde naar de  $x$ -as,  
de laatste twee zijn recht. Zij zijn niet in de fig. opgenomen.

De lijnen  $\alpha'$  voor de dampphase zijn evenmin als bij de andere typen onderzocht; zij zijn echter eenigermate uit den druk af te leiden, tenzij in gevallen zooals door FRIEDEL is waargenomen die bij het besproken mengsel van *methyl-aether* + *zoutzuur*  $x = \pm 0,45$  als dampdichtheden vond:

1,464 bij  $100,5^\circ$

1,480         $78,5^\circ$

1,698         $1,5^\circ$

terwijl de dampdichtheid, welke er zonder contractie zijn zou, 1,442 bedraagt.

E. Litteratuur-overzicht der besproken waarnemingen.

65.

- ALLAN, Journ. of phys. Chem. 2, p. 120, Febr. 1898.
- ALTSCHUL, Mittheil. a. d. Institut. Pictet, 1896; Zeitschr. f. komprim. u. flüss. Gase, p. 207, 1898.
- ANDRÉ (1), C. R. 125, p. 1187, Dec. 1897.
- " (2), C. R. 126, p. 1105, April 1898.
- ANDREWS (1), Proc. R. Soc. 23, p. 514, Juni 1875; Phil. Mag. (5) 1, p. 78.
- " (2), Phil. Trans. 178, p. 45, 1887. Ann. Chim. Phys. (6), 13, p. 411.
- ANSDELL, Proc. R. Soc. 34, p. 113, Juni 1882.
- BERTHELOT, C. R. 57, p. 430, Aug. 1863.
- BLÜMCKE (1), Wied. Ann. 23, p. 404, Nov. 1884.
- " (2), " " 30, p. 243, Febr. 1887.
- " (3), " " 34, p. 10, Mei 1888.
- " (4), " " 36, p. 911, April 1889.
- BOHR en BOCK, Wied. Ann. 44, p. 318, Oct. 1891.
- BROWN (1), Journ. chem. Soc. 35, p. 547, Juni 1879.
- " (2), " " " 37, p. 49, Febr. 1880.
- " (3), " " " 39, p. 202, Mei 1881.
- " (4), " " " 39, p. 304, Juni 1881.
- " (5), " " " 39, p. 517, Oct. 1881.
- BUNSEN, Liebig's Ann. 93, p. 1, 1855.
- BUSSY en BUIGNET, C. R. 59, p. 673, Oct. 1864.
- CAILLETET, C. R. 90, p. 210, Febr. 1880; Journ. d. Phys. (1) 9, p. 192.
- CAILLETET en HAUTEFEUILLE, C. R. 92, p. 840 en 1086, April en Mei 1881.
- CAILLETET en COLARDEAU, C. R. 108, p. 1280, 1889.

- CARIUS (1), Liebig's Ann. 94, p. 129, 1855.  
 " (2), " " 99, p. 164, 1856.
- DEICKE, Pogg. Ann. 119, p. 156, 1863.
- DEWAR, Proc. R. Soc. 30, p. 538, Juni 1880.
- DRONKE, Diss. Marburg 1862.
- VAN ELDIK, Zittingsversl. Kon. Akad. 29 Mei en 21 Juni 1897,  
 pp. 18 en 74; Comm. Leiden N<sup>o</sup> 39; Diss. Leiden  
 1898.
- FRIEDEL, C. R. 81, pp. 152 en 236, Juli en Aug. 1875.
- GALITZINE, Wied. Ann. 41, p. 588, Nov. 1890.
- GILES en SCHEARER, Journ. Soc. chem. Industry 4, p. 303, 1886.
- GUTHRIE, Phil. Mag. (5) 18, p. 495, Dec. 1884.
- HARTMAN, Zittingsversl. Kon. Akad. 25 Juni 1898, p. 106  
 Comm. Leiden N<sup>o</sup> 43.
- HANNAY en HOGARTH, Proc. R.-Soc. 30, p. 178, Febr. 1880.
- JACKSON en YOUNG, Journ. chem. Soc. 73, p. 922, 1898.
- JAMIN, C. R. 96, p. 1448, Mei 1883.
- V. A. JULIUS, Zittingsversl. Kon. Akad. 2 Jan. 1897,
- DE KHANIKOF en LONGUININE, Ann. Chim. Phys. (4) 11, p. 412,  
 Aug. 1867.
- KONOWALOW, Wied. Ann. 14, p. 34, Sept. 1881.
- KUENEN (1), Zittingsversl. Kon. Akad. April 1892, p. 422 en  
 Juni 1892 p. 15; Comm. Leiden No. 4; Diss.,  
 Leiden 1892; Arch. Néerl. 26, p. 354; Zeitschr.  
 f. phys. Chem. 11, p. 38.
- " (2), Zittingsversl. Kon. Akad. Juni 1893, p. 28; Comm.  
 Leiden No. 7.
- " (3), Idem Oct. 1893 p. 85 en Mei en Juni 1894 p.p. 19  
 en 57; Comm. Leiden No. 8, p. 9 en 11.
- " (4), idem Sept. 1894, p. 90; Comm. Leiden No. 13.
- " (5), Phil. Mag. (5) 40, p. 173, Sept. 1895; Comm.  
 Leiden No. 16.
- " (6), Proc. R. Soc. Edinb. 21, p. 433, April 1897; Zeit-  
 schr. f. komprim. u. flüss. Gase 1, p. 153.

- KUENEN (7), *Phil. Mag.* (5) 44, p. 174, Aug. 1897; *Zeitschr. f. phys. Chem.* 24, p. 667.
- KUENEN en ROBSON, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 28, p. 342, Febr. 1899.
- VAN DER LEE, *Zittingsversl. Kon. Akad.* Oct. 1898, p. 208; *Diss. Amsterdam* 1898.
- LEHFELDT (1), *Phil. Mag.* (5) 40, p. 397, Nov. 1895.
- ” (2), *Phil. Mag.* (5) 46, p. 42, Juli 1898.
- LINDE, *Zeitschr. ges. Kälte-industrie* 5, p. 197, Nov. 1898.
- LINEBARGER, *Journ. American chem. Soc.* 17 p. 615 en 690, Aug. en Sept. 1895; *Chem. Central-blatt* 1895, II. p. 585 en 809.
- LUNGE (1), *Ber. Chem. Ges.* 11, p. 370, 1878.
- ” (2), *Zeitschr. f. angewandte Chemie*, 1889 p. 183, 1890 p. 129 en 1891 p. 133 en 165.
- MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* (3) 39, p. 184, 1853.
- MENDELEJEFF, *Pogg. Ann.* 138, p. 103 en 230, 1869.
- NERNST, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 8, p. 110, Juli 1891.
- OUDEMANS, *Das specif. Gew. d. Essigsäure u. ihrer Gemische mit Wasser*, Bonn 1866.
- PAGLIANI en EMO, *Atti R. Acc. Torino* 18, p. 67, 1882.
- PAWLEWSKI, *Ber. chem. Ges.* 15, p. 460, 1882.
- RAMSAY, *Proc. R. Soc.* 31, p. 194, Dec. 1880.
- RAMSAY en YOUNG, *Journ. chem. Soc.* 51, p. 755, Juni 1887.
- RAOULT, (1), *Ann. Chim. Phys.* (5) 1, p. 262, 1874.
- ” (2), *Zeitschr. f. phys. Chem.* 2 p. 353, Juni 1888.
- REGNAULT (1), *Ann. Chim. Phys.* (3) 15, p. 179, 1845.
- ” (2), *Mémoire de l'Ac. des Sc.* 26, p. 715, 1862.
- BAKHUIS ROOZEBOOM, *Rec. Trav. chim.* 3, p. 29, 1884.
- ROSCOE en DITTMAR, *Liebig's Ann.* 112, p. 327, 1859.
- ROSCOE, *Liebig's Ann.* 116, p. 203, 1860.
- SCHILLER, *Wied. Ann.* 60, p. 755, April 1897.
- SCHÖNFELD, *Liebig's Ann.* 95, p. 1, 1855.
- SETCHENOW, *Ann. Chim. Phys.* (6) 25, p. 226, 1892.



- STRAUSS (1). Journ. Russ. phys. Ges. 12, p. 207, 1880; Fortschr. Phys. 37, p. 807.
- " (2), Journ. Russ. phys. Ges. 14, p. 510, 1882; Fortschr. Phys. 38, p. 374.
- TAMMANN, Wied. Ann. 32, p. 683, Dec. 1887.
- THAYER (1), Journ. of phys. Chem. 2, p. 382, Juni 1898.
- " (2), " " " " 3, p. 36, Jan. 1899.
- THORPE, Journ. chem. Soc. 35, p. 544, Juni 1879.
- TIMOFEJEF, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, p. 141, Aug. 1890.
- TOPSÖE, Ber. chem. Ges. 3, p. 402. 1870.
- VERSCHAFFELT, Zittingsversl. Kon. Akad. Dec. 1898, p. 281 en Febr. 1899, p. 389; Comm. Leiden No. 45 en 47; Diss. Leiden 1899.
- VILLARD, Journ. de Phys. (3) 5, p. 453, Oct. 1896.
- VAN DER WAALS, Die Continuität etc., Leipzig 1881, p. 143.
- WANKLYN, Proc. R. Soc. 12, p. 534, April 1863.
- WINKELMANN, Wied. Ann. 39, p. 1, Jan. 1890.
- WINKLER, Ber. chem. Ges. 21, p. 2843, Oct. 1888.
- WOUKOLOF, C. R. 108, p. 674, April 1889.
- VON WROBLEWSKI, Wied. Ann. 26, p. 134, 1885.
- WÜLLNER, Pogg. Ann. 129, p. 353, Nov. 1866.
-

## HOOFDSTUK IV.

### Inrichting van het eigen onderzoek omtrent mengsels van chloormethyl en koolzuur <sup>1)</sup>.

66. Bij dit onderzoek kwam het er op aan bij een gegeven temperatuur beneden de kritische temperatuur van koolzuur de samenstelling en de moleculaire volumina van een aantal paren coëxisterende fasen over de geheele breedte van het  $\psi$ -vlak te bepalen, ten einde in het  $xV$ -vlak de projectiën der connodale lijn en der raakkoorden te kunnen trekken. Het meten van den druk leverde daarbij gegevens voor de  $xP$ -figuur. Hoofdzaak was het, volkomen zeker te zijn omtrent het bestaan van evenwicht der twee fasen.

67. *Beginsel der methode.* De schematische figuur 1 op pag. 95 kan dienen om het beginsel van de gevolgde methode van onderzoek toe te lichten.

---

<sup>1)</sup> Dit onderzoek werd in hoofdzaak reeds medegedeeld in Zittingsversl. Kon. Akad. 25 Juni 1898, p. 106—113; Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 43.



De coëxisterende fasen bevinden zich in een wijd reservoir *R*. Boven aan het reservoir kan men het volumen der dampphase, dat door het sluiten van kraan *B*<sub>1</sub> afgezonderd kan worden, door kraan *B*<sub>2</sub> aftappen en boven kwik in een gewone gasmeetbuis opvangen. De hoeveelheid hiervan wordt bepaald door volumen, druk en temperatuur van het gas te meten en het gehalte aan *koolzuur* wordt gevonden door dit laatste door kali te laten absorbeeren.

Op dezelfde wijze kan men beneden aan het reservoir een bepaald volumen der vloeistof-phase afzonderen.

De volumina van de vloeistofruimte *A* en van de dampkamer *B* zijn bepaald door meting van het volumen zuurstof, dat zij onder hoogen druk kunnen bevatten.

Het evenwicht tusschen de fasen wordt verkregen door roeren met behulp van een magnetischen roerder, zooals die herhaaldelijk bij onderzoekingen in het Natuurkundig Laboratorium wordt toegepast (zie p. 43). De door mij gebruikte heeft het meest overeenkomst met die, welke door VAN ELDIK beschreven is <sup>1)</sup> (zie n. 71). Binnen het wijde reservoir moet op die wijze een volkomen evenwicht worden bereikt. De kranen *A*<sub>1</sub> en *B*<sub>1</sub> zijn gedurende het roeren wijd geopend. Ten einde te zorgen dat de samen-

<sup>1)</sup> VAN ELDIK, Zittingsversl. Kon. Akad. 29 Mei 1897 p. 20; Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 39.

stelling van de stof in de ruimte  $B$  dezelfde is als die van de overige dampphase in  $R$ , wordt na voldoende roeren (en desnoods onder voorzichtig voortzetten ervan) langzaam door de kraan  $B_2$  weinig te openen minstens zooveel van de damp afgeblazen als de ruimte  $B$  bevat en worden daarna achtereenvolgens de kranen  $B_2$  en  $B_1$  gesloten. Bij het aftappen van de vloeimassa word op dezelfde wijze met de kranen  $A_1$  en  $A_2$  gehandeld.

De ruimten  $A$  en  $B$  zijn 0,0778 en 3,25 c.c.m., terwijl het volumen van  $R$  ongeveer 150 c.c.m., is. Men mag dus aannemen, dat vloeistof en damp slechts onbeteekenende wijzigingen in samenstelling bij het aftappen ondergaan, wanneer dit met de noodige voorzorgen op de boven aangegeven wijze geschiedt, en dat dus de door analyse gevonden gehalten van vloeistof- en dampphase aangeven de gehalten van coëxisterende fasen bij de temperatuur en den druk, bij welke het aftappen geschiedt.

Ik stel mij voor later aan den toestel den phaseverschui-ver (beschreven in Zittingsversl. Kon. Akad. 29 Mei 1897 p. 21) te verbinden, waardoor nog beter het blijvend evenwicht der fasen verzekerd kan worden.

Om de temperatuur constant te houden is de toestel geplaatst in een waterbad (zie n<sup>o</sup>. 70).

De druk van de coëxisterende fasen wordt vóór en na het aftappen gemeten met behulp van den aan  $p$  bevestigden manometer (zie n<sup>o</sup>. 69). Het gemiddelde der beide metingen wordt als de druk aangemerkt, bij welke de coëxisterende fasen behooren.

Heeft men een meting verricht, dan kan men door op nieuw af te tappen een tweede bepaling verrichten, enz.

zoolang de voorraad van de vloeibare phase in het reservoir voldoende is. Bij elke opvolgende bepaling vindt men dan een nieuwe waarde van den druk, waarbij het nieuwe paar coëxisterende phasen behoort.

Op deze wijze werd gewoonlijk een reeks van eenige bepalingen achter elkander bij dezelfde temperatuur verricht.

68. *Beschrijving van den toestel* (Plaat IV, fig. 2—4). Het reservoir  $R$  bestaat uit een getrokken geelkoperen buis inwendig lang 55 c.m., aan beide einden gesloten door een erin geschroefden en gesoldeerden dop. De vloeistofruimte  $A$  bevindt zich tusschen de punten van een dubbelkraan; de kamer van kraan  $A_1$  is met het reservoir verbonden door een van twee moeren voorzien koperen overpijpje  $a$ , waarin een nauwe staal-capillair is gesoldeerd, die zoo lang is, dat het ondereinde tot aan de kamer van  $A_1$  reikt en het boven-einde door den dop en nog ongeveer 5 m.m. daarboven uitsteekt.

Aldus is bereikt dat de verbindingsweg van  $R$  met  $A$  zoo klein mogelijk zij; terwijl tevens onder in het reservoir een ringvormige ruimte gevormd is, waarin deeltjes van de wanden of van de pakkingen kunnen bezinken, die bij het overdestilleeren met het gas mede in het reservoir terecht mochten komen.

Doordat een staande rand aan den dop gelaten is, wordt de capillair tegen stooten van den roerder beveiligd.

In den dop aan het boven-einde van het reservoir zijn drie roodkoperen capillairen gesoldeerd.

Een er van,  $b$ , leidt naar de kraan  $B_1$ ; de dampruimte

*B* bestaat uit eene 80 cm. lange, in een spiraal opgewonden koperen capillair van dezelfde doorsnede. Met opzet is er voor gezorgd, dat het uitstroomingskanaal voor den damp overal dezelfde doorsnede bezit; ten einde het neerslaan van damp door adiabatische uitzetting zooveel mogelijk te voorkomen.

Een tweede buisje *c* leidt naar kraan  $C_2$  en dient tot verbinding van den zuiveringstoestel der te onderzoeken gassen met het reservoir. Het derde buisje *d* stelt dit reservoir met de inrichting tot het meten van den druk in verbinding.

69. *Het meten van den druk.* Hiertoe werden bijzondere voorzorgen vereischt. Door de verbindingsbuis met den gesloten luchtmanometer met kwik te vullen kan men voorkomen dat in die buis bij temperatuur-verschillen van deze met het waterbad van den toestel condensatie of verdamping plaats grijpe. Dan moet echter de kwik-meniscus, op welken de damp drukt, zich bevinden binnen het waterbad en zichtbaar zijn, ten einde het hoogteverschil met den meniscus van den gesloten manometer te kunnen aflezen.

Het buisje *d* is derhalve door middel van kraan  $C_1$  gekoppeld met koperen capillair *e*, welke uitkomt boven in het glazen reservoir *D*, dat op zijn beurt langs de stalen capillairen *f* en *g* en de stalen kraan  $D_1$  in verbinding staat met het kwik in de luchtmanometers. Deze zijn ter wille van grootere gevoeligheid twee in aantal, de één voor drukkingen van 4 tot 20, de ander van 18 tot 90 atmosferen, zoodat hunne aanwijzingen onderling vergeleken kunnen worden.

Buitendien zijn zij vergeleken met den verkorten open standaard manometer van het Natuurkundig Laboratorium <sup>1)</sup>.

De persbussen der beide manometers zijn van boven in verbinding gebracht met een perspomp; van deze en van de buis *h* zijn zij beiden door kranen gescheiden, zoodat zij ieder afzonderlijk buiten gebruik gesteld kunnen worden. Door middel van de perspomp kan het kwik uit een der bussen in de capillairen *h*, *g* en *f* en aldus tot op de gewenschte hoogte in *D* geperst worden.

Het verschil in kwikhoogte in *D* en in de manometers wordt als correctie voor den druk in rekening gebracht.

Het volumen van *D* is zoo groot, dat bij verandering van den druk de kwikmeniscus aldaar steeds zichtbaar blijft, zonder dat telkens van de perspomp gebruik gemaakt behoeft te worden.

70. *Het waterbad.* Een standvastige temperatuur is verkregen door stroomend water te voeren door den watermantel, waarin de toestel geplaatst is. Wanneer gebruik gemaakt werd van het water uit de waterleiding, geschiedde de regeling der temperatuur met dezelfde inrichting welke VAN ELDIK bij zijne onderzoekingen omtrent capillaire stijghoogten bezigde. <sup>2)</sup> Voor het geval dat de temperatuur der waterleiding hooger was dan voor de waarnemingen werd gewenscht, werd dit door ijs afgekoeld en werd een circulatie tot stand gebracht, in hoofdzaak overeenkomende

<sup>1)</sup> KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. Kon. Akad. 29 Oct. 1891 Comm. etc. n<sup>o</sup>. 44.

<sup>2)</sup> VAN ELDIK, l.c.p. 22, Comm. etc. No. 39.

met die, welke door DE HAAS werd gebruikt in zijn onderzoek omtrent vrijvingscoëfficiënten van vloeistoffen <sup>1)</sup>.

De watermantel is zoodanig ingericht dat de geheele toestel er van boven af in kan worden geschoven. Daartoe zijn de vier kranen  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$  en  $C_2$  gemonteerd op een voetplaat  $H$ , waaraan het deksel  $K$  van den mantel is bevestigd. Dit deksel heeft in het midden een opening om de buizen  $e$  en  $f$  door te laten; een staande rand rondom die opening dient om een glazen buis  $L$  erin te bevestigen. De deksel heeft daarenboven in de vier hoeken kleinere openingen met doppen, waardoorheen de buisjes  $b'$  en  $c'$ , het andere been van  $f$  en een thermometer met behulp van kurken goed sluitend gestoken zijn. Aan de voetplaat is van onderen een arm met opening bevestigd, waaraan het reservoir opgehangen is.

De watermantel zelf bestaat uit een rechthoekige kast  $M$ , die de vier kranen bevat, en een cylinder  $N$  die het reservoir omhult. In het voorvlak van de kast zijn vier openingen met doppen uitgespaard tegenover de stalen stiften der kranen; zijn deze in den mantel gebracht, dan worden op die stiften koperen verlengstukken gezet en de openingen met kurken waterdicht gemaakt. De dubbelkraan  $A$  heeft een eigen eraan gesoldeerden mantel; een 10 c. m. hooge caoutchouc-ring  $P$  welke over den cylinder schuiven kan, voltooit de waterdichte afsluiting. Een der zijwanden van de kast  $M$  is van glas ten einde, indien er een lek in den toestel is, te kunnen nagaan, waar het gas ontsnapt. Daar er alleen binnen den watermantel twaalf verbindingen zijn

<sup>1)</sup> DE HAAS. Dissertatie Leiden. 1894, p. 8.



met overpijp en moer, is deze maatregel niet overbodig.

Gedurende mijn waarnemingen bij 9 à 10° was de kamertemperatuur hooger dan die van het waterbad; het water stroomt dan bij *E* den toestel binnen en verlaat deze door den overloop *F*; het is dan te verwachten dat het water bij het doorstromen mogelijk iets warmer, doch stellig niet kouder zal worden. Aldus wordt voorkomen, dat de vloeistof uit *R* in *D* overdestilleert. Wel vertoonde zich af en toe een weinig vloeistof boven het kwik in *D*; een merkbare evenwichtsverstoring tusschen de beide fasen had dit echter niet ten gevolge, ten minste de manometerstand kreeg geen blijvende verandering.

Voor het geval dat de waarnemings-temperatuur boven die der omgeving ligt, kan hetzelfde bereikt worden door het water bij *F* te laten binnentreden en bij *E* te laten wegstromen. *G* dient hierbij als overloop indien *F* tijdelijk niet voldoende afvoert.

71. *Het roeren.* De weekijzeren roerder bestaat uit een 15 m. m. lang staafje aan de uiteinden van een 12 m. m. breede schijf voorzien, en wordt electromagnetisch bewogen door een draadklos *S*, buiten den watermantel aangebracht. Een cylindertje *T* van ijzerblik om het reservoir passend beweegt met de klos mede en dient om de magnetische krachtlijnen in de as van de klos te concentreren. De stroom voor deze klos wordt geleverd door vier draagbare accumulatoren.

72. *De analysen.* De samenstelling van het boven kwik opgevangen gasmengsel wordt bepaald door het koolzuur met stukjes bijtende kali te laten absorbeeren. Deze staafjes van 10 à 15 m. m. lengte mogen niet te droog zijn, anders

is er geen zekerheid, dat al het koolzuur aangetast wordt. Echter moet aan den anderen kant zorg gedragen worden, dat die staafjes niet al te vochtig zijn, daar een afzonderlijk onderzoek aantoonde, dat het chloormethyl door eene verzadigde oplossing van bijtende kali opgelost wordt. Met eenige oefening gelukte het spoedig, de staafjes in den gewenschten toestand van vochtigheid in de gasmeetbuizen te brengen.

Het gas wordt gedurende eenige dagen met kali in aanraking gelaten. Om de absorptie te bespoedigen worden deze buizen zoover mogelijk gedompeld in diepe kwikbakken, vervaardigd uit 1 M. lange ijzeren gaspijp, van onderen gesloten door een dop en van boven voorzien van een breede glazen kom. Ook een in vertikalen zin heen en weer bewegen van de buis in de kwikbak bevordert de koolzuur-absorptie zeer.

Bij het bepalen van de hoeveelheid gas in de buis wordt deze zoover ingedompeld, dat volumen en druk van het gas met dezelfde nauwkeurigheid gemeten worden. Om de buizen heen sluiten veerende busjes van dun van tin bevrijd ijzerblik, voorzien van naar beneden omgebogen en in een scherpe punt uitlopende wijzers. Met de punt wordt ingesteld op het kwik-oppervlak, met den rand van het busje op de verdeeling van de glazen buis. Bij deze aflezing is om de buis een caoutchouc-stop geschoven, waarop een glazen watermantel is geplaatst. Door deze eenvoudige inrichting is ook de temperatuur van het te meten gas bekend en kan dus het volumen tot 0° C en 1 atm. herleid worden.

Het verkrijgen van vertrouwbare uitkomsten bij deze analyses bleek wegens de vele volumen-metingen en al de daarbij vereischte correctie-bepalingen, noodig voor het

verkrijgen van de zekerheid, dat de absorptie geheel ten einde was gebracht, een uiterst tijdroovend werk.

Bij de bepaling van de afgetapte hoeveelheid van vloeistof- en dampmengsel wordt ook in aanmerking genomen het gedeelte van het mengsel dat bij het uitstroomen onder den barometerdruk in de ruimten *A* of *B* achterblijft. Vooral voor de damp bij lage spanningen is dit niet te verwaarloozen.

Daar de gasmeetbuizen op de gewone wijze met kwik gevuld werden, werd de kleine hoeveelheid lucht, die daarbij in het theoretisch vacuum overblijft, bepaald en in rekening gebracht.

73. *Uitkomsten.* Het doel der waarnemingen was de plooi voor één bepaalde temperatuur te leeren kennen; hiervoor werd die van  $9,5^\circ$  gekozen.

De waarnemingen in de nabijheid van deze temperatuur zijn de volgende:

Temperatuur.	Druk in atm.	$x$	$x'$	$\log V$	$\log V'$
9,1	3,52	0	0	7,4096—10	9,2219—10
9,4 <sup>s</sup>	4,83	0,0088	0,1985	3991	9,1711
8,8	5,50	0394	3162	4178	9,1195
9,4	6,26	0562	4118	4162	9,0795
9,4 <sup>s</sup>	12,37	2006	7087	4189	8,8456
9,5	13,51	2336	7204	4108	8,7633
9,5 <sup>s</sup>	13,77	2506	7529	4019	8,7726
9,4 <sup>s</sup>	18,64	3700	7882	3863	8,6605
9,5	24,55	5172	8649	3768	8,5450
9,4 <sup>s</sup>	32,30	7431	9260	4109	8,3721
9,5 <sup>s</sup>	33,01	0,7445	0,9337	4093	8,3730
9,7	43,86	1	1	7,3858—10	8,1622—10

Door het aanbrengen van een correctie voor kleine temperatuur-verschillen uit waarnemingen, die niet van vol-

doende belang zijn om hier te vermelden, werden al deze waarnemingen tot  $9,5^\circ$  herleid.

Deze gereduceerde waarnemingen werden in een  $xP$ - en in een  $x\log V$ -diagram uitgezet (zie de kruisjes in fig. 5 en 6).

De eenheid waarop in fig. 5 de druk betrekking heeft is 0,966 atm. In fig. 6 heeft  $V$  betrekking op de moleculaire gewichtshoeveelheid; ten einde de beide lijnen  $\alpha$  en  $\alpha'$  in de teekening te kunnen opnemen, zonder in al te groote afmetingen te vervallen, is in plaats van  $V$  hier  $\log V$  van uit de  $x$ -as naar beneden uitgezet.

In de figuren zijn tevens eenige coëxisterende fasen door rechte lijnen verbonden; in fig. 6 zijn deze echter niet de daarin overgebrachte projectiën van raakkoorden in het  $xV$ -diagram.

Door de aldus verkregen punten zijn lijnen  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha$  en  $\alpha'$  getrokken, die de gereduceerde waarnemingen zoo goed mogelijk weergeven.

Aan deze lijnen is de volgende tabel te ontleenen:

Coëxisterende fasen bij  $9,5^\circ$ .

$P$ .	$x$ .	$x'$	$V$	$V'$
3,58	0	0	0,00256	0,173
5	0,021	0,242	257	145
10	136	640	262	0813
15	267	745	252	0562
20	394	810	248	0454
25	534	861	246	0356
30	675	908	251	0269
35	800	947	248	0209
40	0,910	0,980	245	0166
43,64	1	1	0,00243	0,0145

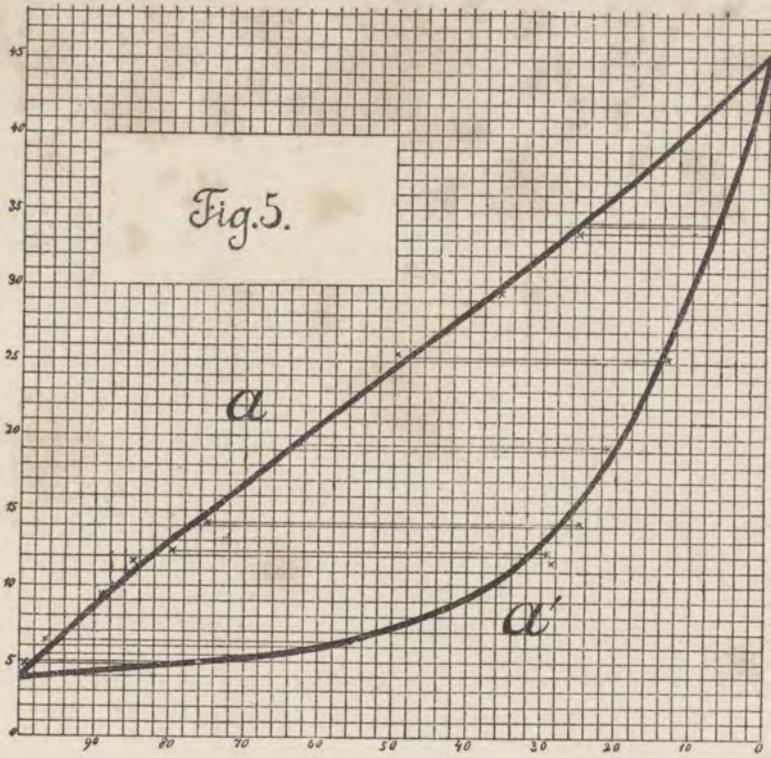
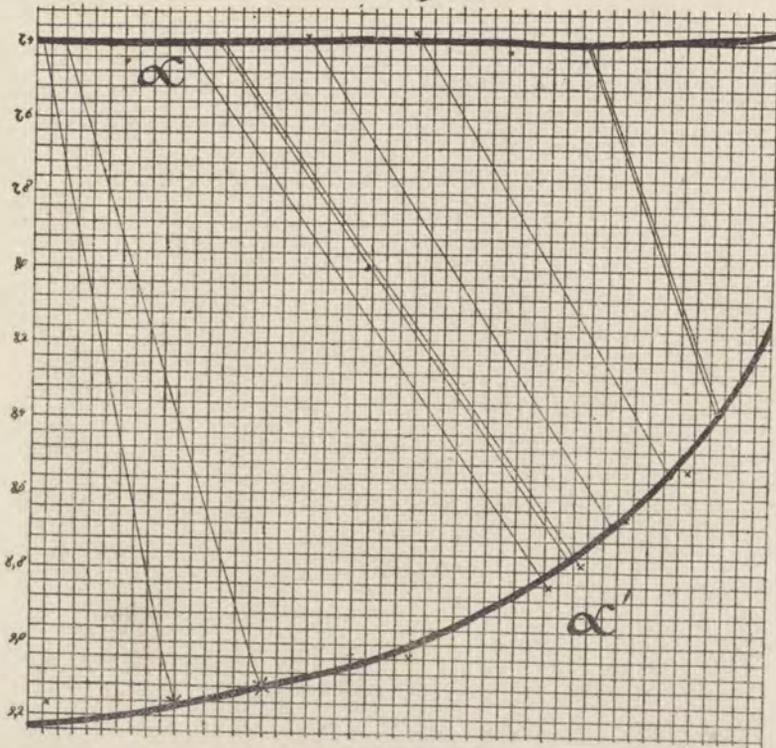
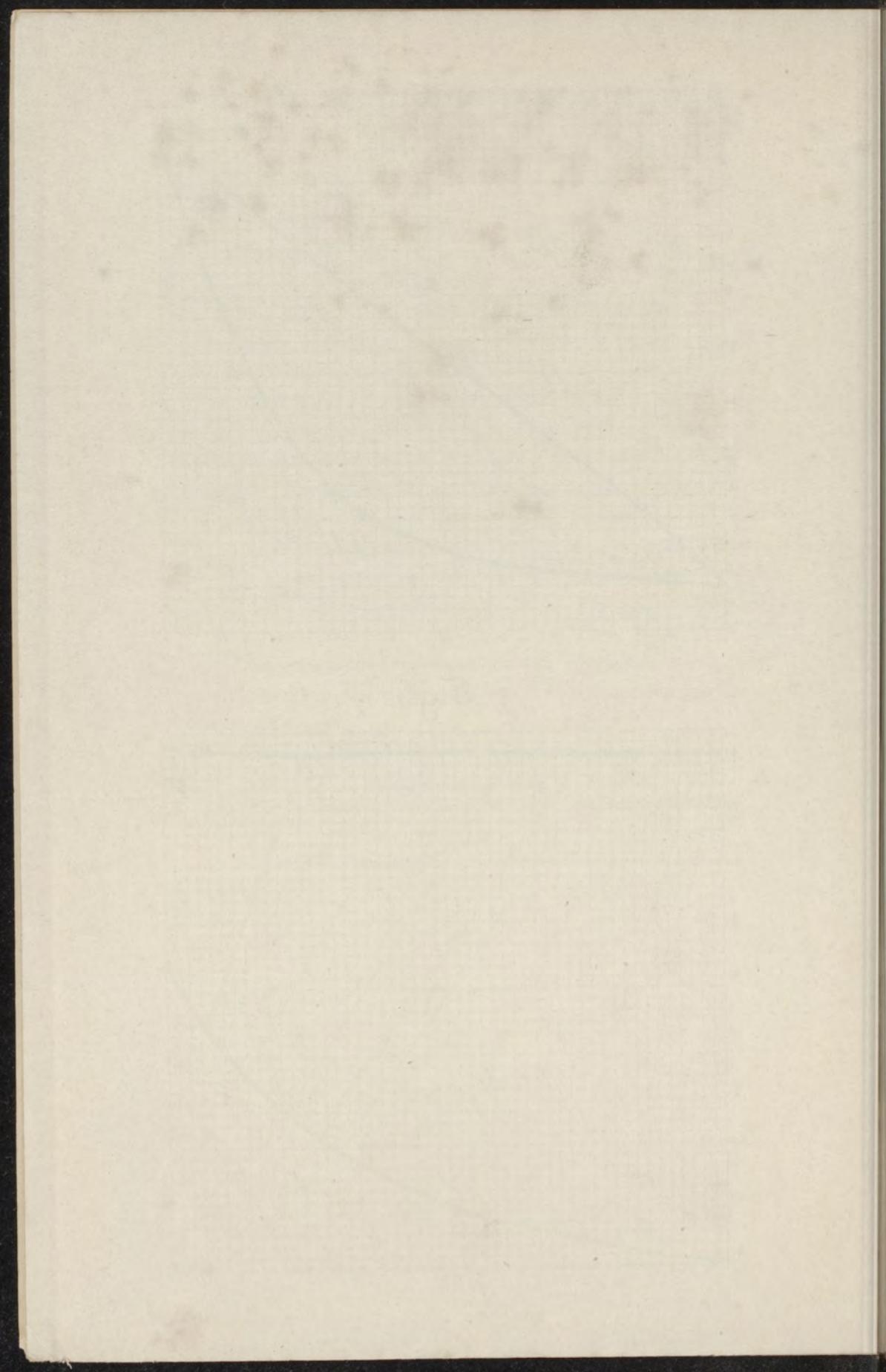


Fig. 6.





Uit deze gegevens blijkt in de eerste plaats dat de vloeistoflijn in het  $xP$ -diagram nagenoeg recht is.

Voor dit vloeistofpaar en voor de waarnemingstemperatuur zijn derhalve de exponenten in de op pag. 29 medegedeelde vergelijking  $D$  van VAN DER WAALS zeer kleine grootheden.

Ook schijnt de projectie van den vloeistoftak der connodale lijn vrijwel evenwijdig aan de  $x$ -as te loopen.

Bij het onderzoek van deze lijn langs den gevolgden weg is echter het verkrijgen van te groote waarden voor het moleculair volumen niet uitgesloten. Immers er bestaat mogelijkheid, dat bij het sluiten der kranen  $A_1$  en  $A_2$  in de vloeistofruimte  $A$  een dampbelletje mocht zijn ingesloten.

Dit heeft dan geen merkbaren invloed op de te berekenen waarde van  $x$ , echter wel op die van  $V$ .

74. De gevonden waarden voor de dampspanning en der zuivere stoffen zijn in goede overeenstemming met die door anderen bepaald.

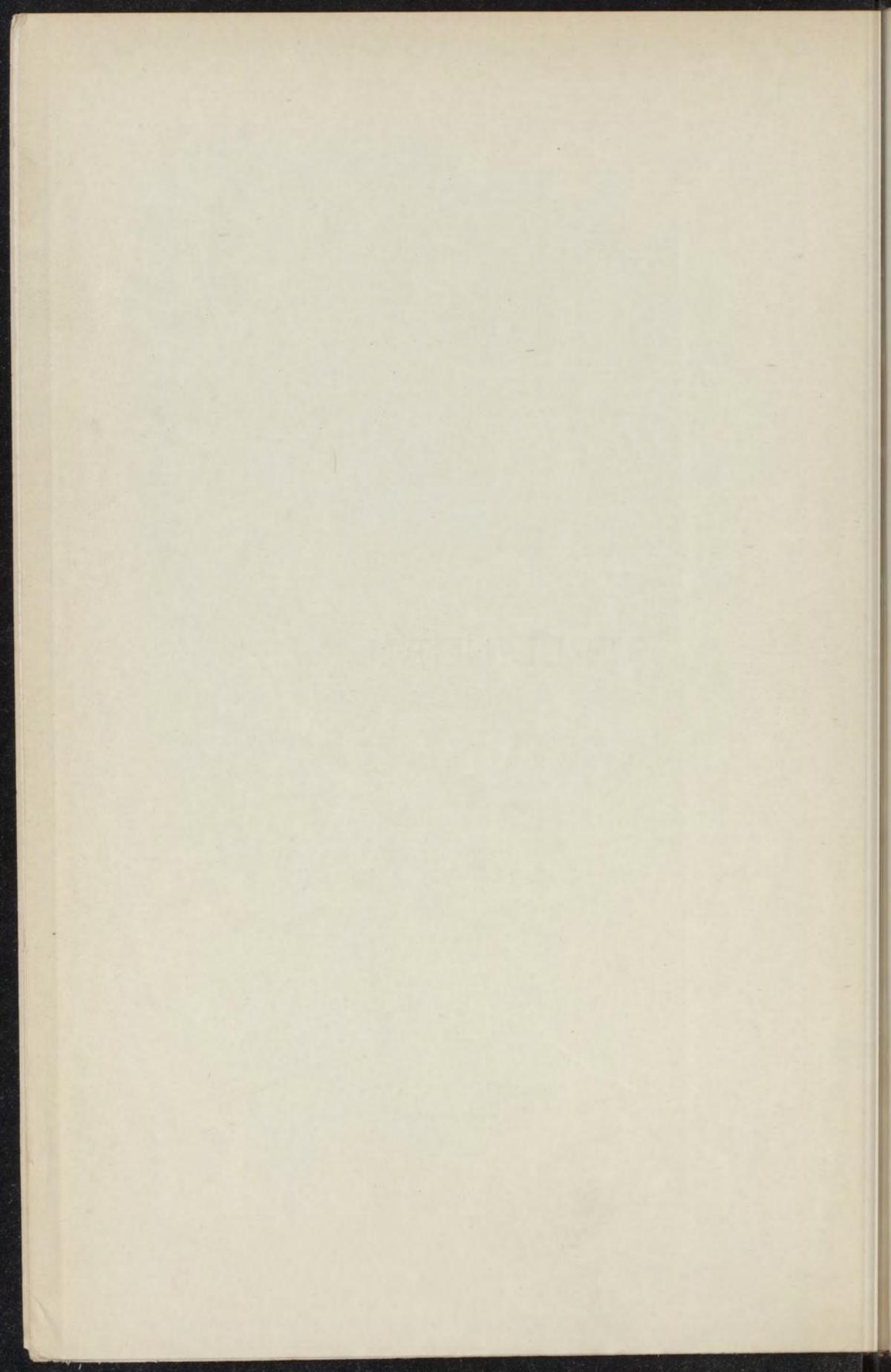
Zoo verkreeg ik voor *koolzuur* bij  $9,7^\circ$   $P_2 = 43,86$  atm., terwijl uit de door AMAGAT medegedeelde cijfers door interpolatie voor deze temperatuur een waarde van 43,9 volgt.

Evenzoo voor *chloormethyl* bij  $9,1^\circ$   $P_1 = 3,52$ , terwijl uit REGNAULT's cijfers een waarde van 3,42 volgt.

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



STELLINGEN.



## STELLINGEN.

---

### I.

De meening van DUHEM (Procès-Verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 1899), volgens welke bij een mengsel van twee geheel mengbare stoffen de theoretische en de experimenteele isotherm voor een zelfde temperatuur tusschen die van het plooi-punt en die van het kritisch raakpunt elkander tweemaal zullen snijden, is in strijd met de theorie omtrent mengsels van VAN DER WAALS.

### II.

De voorstelling van BLÜMCKE (Zeitschr. f. phys. Chem. 8, p. 554) volgens welke de connodale lijn zoodanig kan zijn dat de projectie ervan uit twee elkander in de  $V$ -as ( $x = 0$ ) snijdende takken zou bestaan, is onjuist.

### III.

Geheel ten onrechte acht BANCROFT (The Phase-rule p. 124) het mogelijk, dat bij een mengsel van gegeven samenstelling de temperatuur, waarbij het vloeibare mengsel begint te koken, hooger kan zijn dan die, waarbij het dampmengsel begint te condenseeren.

## IV.

Indien twee stoffen een mengsel met maximum kookpunt kunnen vormen, is er geen reden, alleen op grond hiervan, het optreden van een chemische verbinding daarbij aan te nemen.

## V.

De beschouwingen van OSTWALD (Wied. Ann. 63, p. 336) omtrent de grootte van den drie-phasendruk bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen voeren tot onjuiste gevolgtrekkingen.

## VI.

Kracht gedefiniëerd als product van massa en versnelling is niet identiek met kracht gedefiniëerd als oorzaak van bewegingsverandering.

## VII.

De negatieve magnetische draaiing van het polarisatievlak in sommige zoutoplossingen is een verschijnsel van anderen of misschien meer samengestelden aard dan de gewone positieve draaiing.

## VIII.

De toepassing, door TAMMANN van zijne hypothese omtrent de gelijkwaardigheid van uitwendigen druk en binnendruk bij zoutoplossingen gemaakt op eigenschappen zooals het electrisch geleidingsvermogen, is niet gerechtvaardigd.

## IX.

De figuren, welke in verscheidene leer- en handboeken als toelichting dienen voor de methode tot bepaling van het teeken van dubbele breking bij één-assige kristallen met behulp van een plaatje van  $\frac{1}{4} \lambda$ , geven een verkeerden indruk van de wijze, waarop de phase-verschillen in het veld verdeeld zijn.

## X.

Uit de proeven van PASCHEN (Wied. Ann. 51, p. 40) mag niet de gevolgtrekking gemaakt worden, dat voor de emissie van Natrium-damp in de Bunsenvlam de wet van KIRCHHOFF niet gelden kan.

## XI.

De proeven waardoor DEFREGGER (Wied. Ann. 63, p. 97) meent te bewijzen, dat het longitudinaal thermomagnetisch effect in bismuth niet opgevat kan worden als het gevolg van een electro-motorische kracht, die alleen in bismuth haar zetel heeft, hebben geen voldoende bewijskracht.

## XII.

De gevolgtrekking, welke POINCARÉ (C. R. 1899, p. 389) uit de theorie van LORENTZ afleidt voor het verschijnsel van HALL in metalen, welke een sterke electrostatische lading hebben, is in strijd met de hypothesen, welke aan de theorie van LORENTZ ten grondslag liggen.

## XIII.

Het ware wenschelijk, de uitmetingen der ultra-violette vonkenspectra, verkregen door EXNER en HASCHEK (Wiener Sitz. ber. 104, p. 909), te herhalen volgens een methode, welke een nauwkeurigheid geeft meer overeenkomstig de tegenwoordige behoeften der wetenschap.

## XIV.

De getallen die men in WATTS' „Index of Spectra” (p. 166 en 178) vindt opgegeven bij de spectra van calciumiodide en strontiumiodide zijn fictief.

---



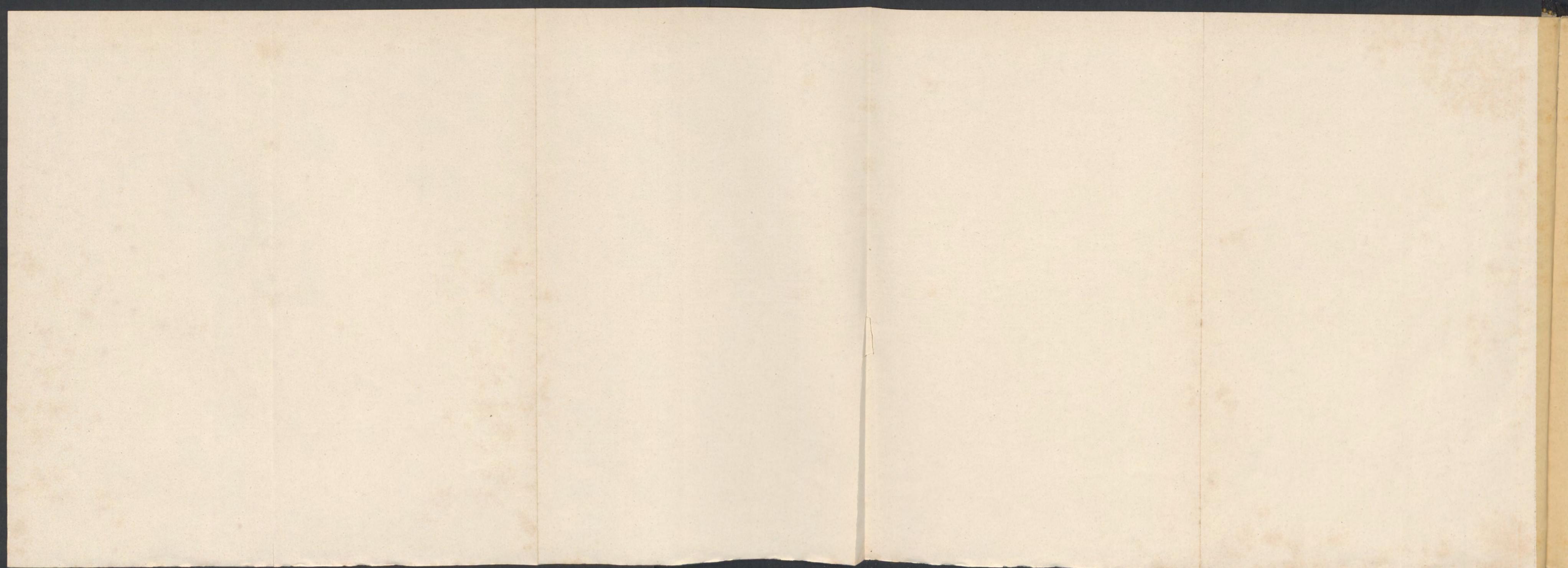




Fig. 6.

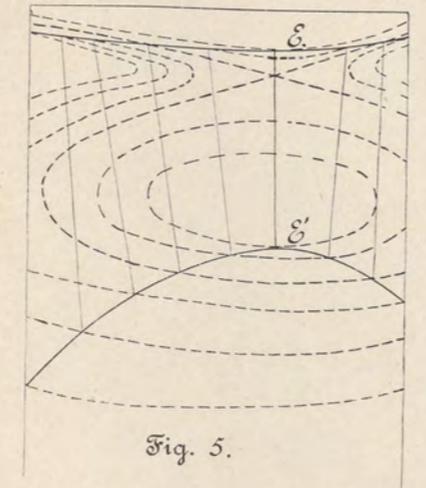
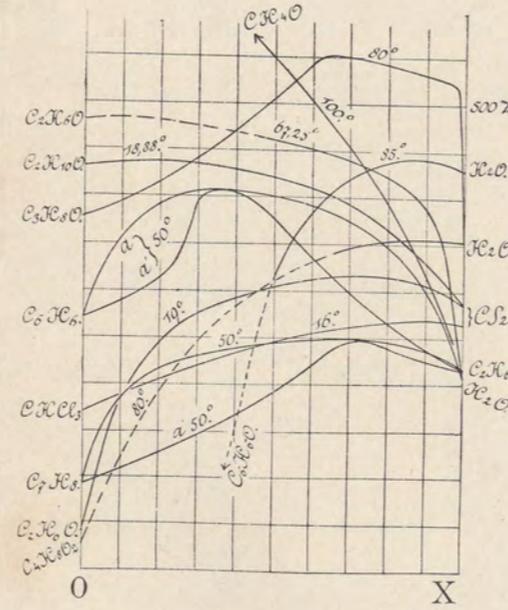


Fig. 5.

Fig. 2.

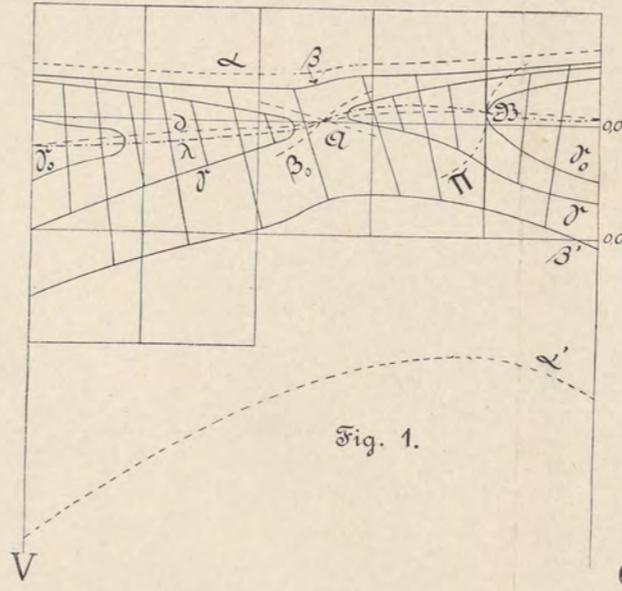
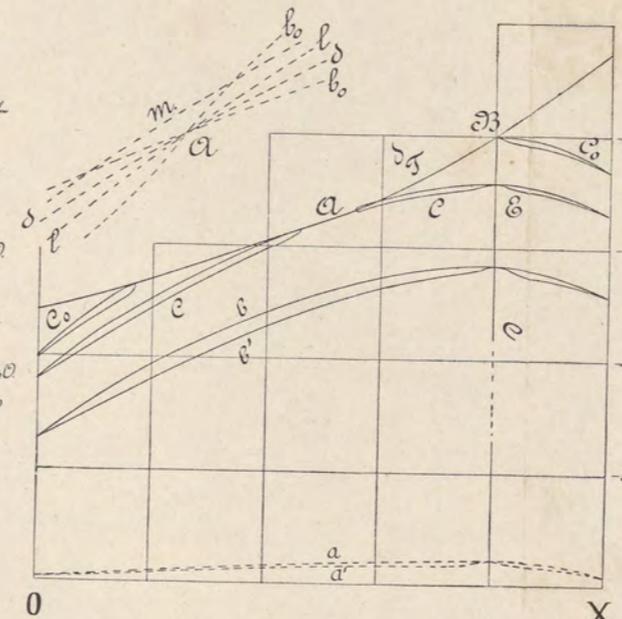


Fig. 1.

Fig. 3.

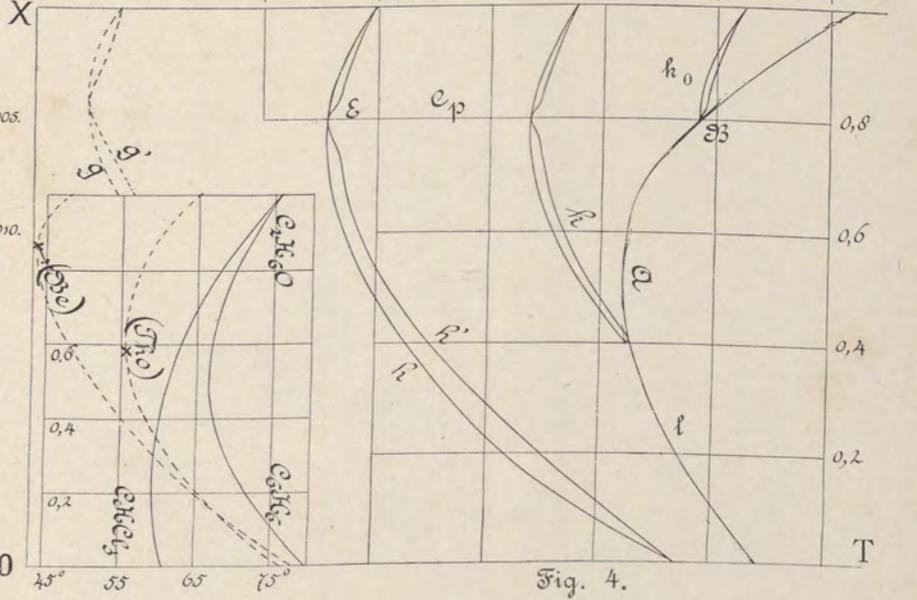
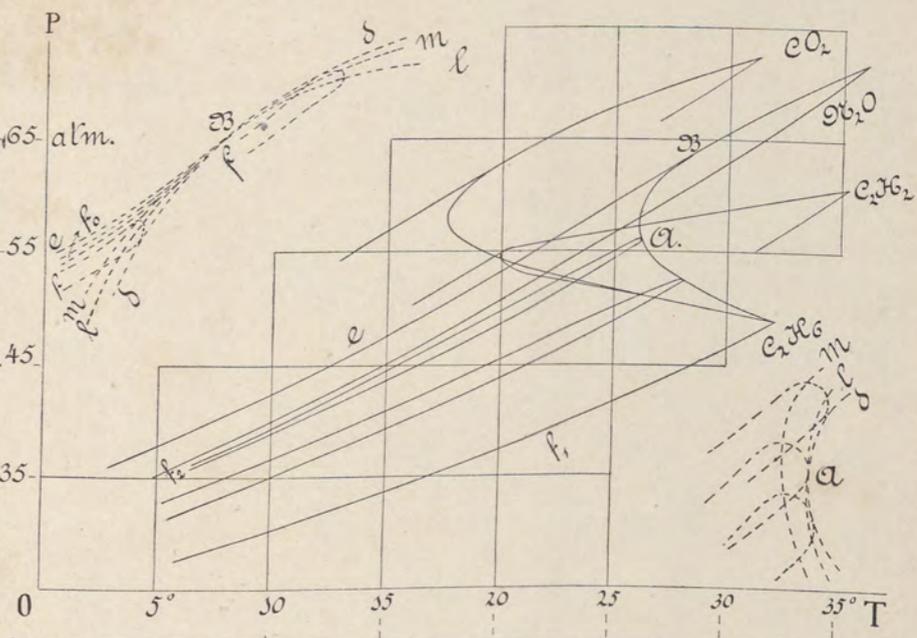
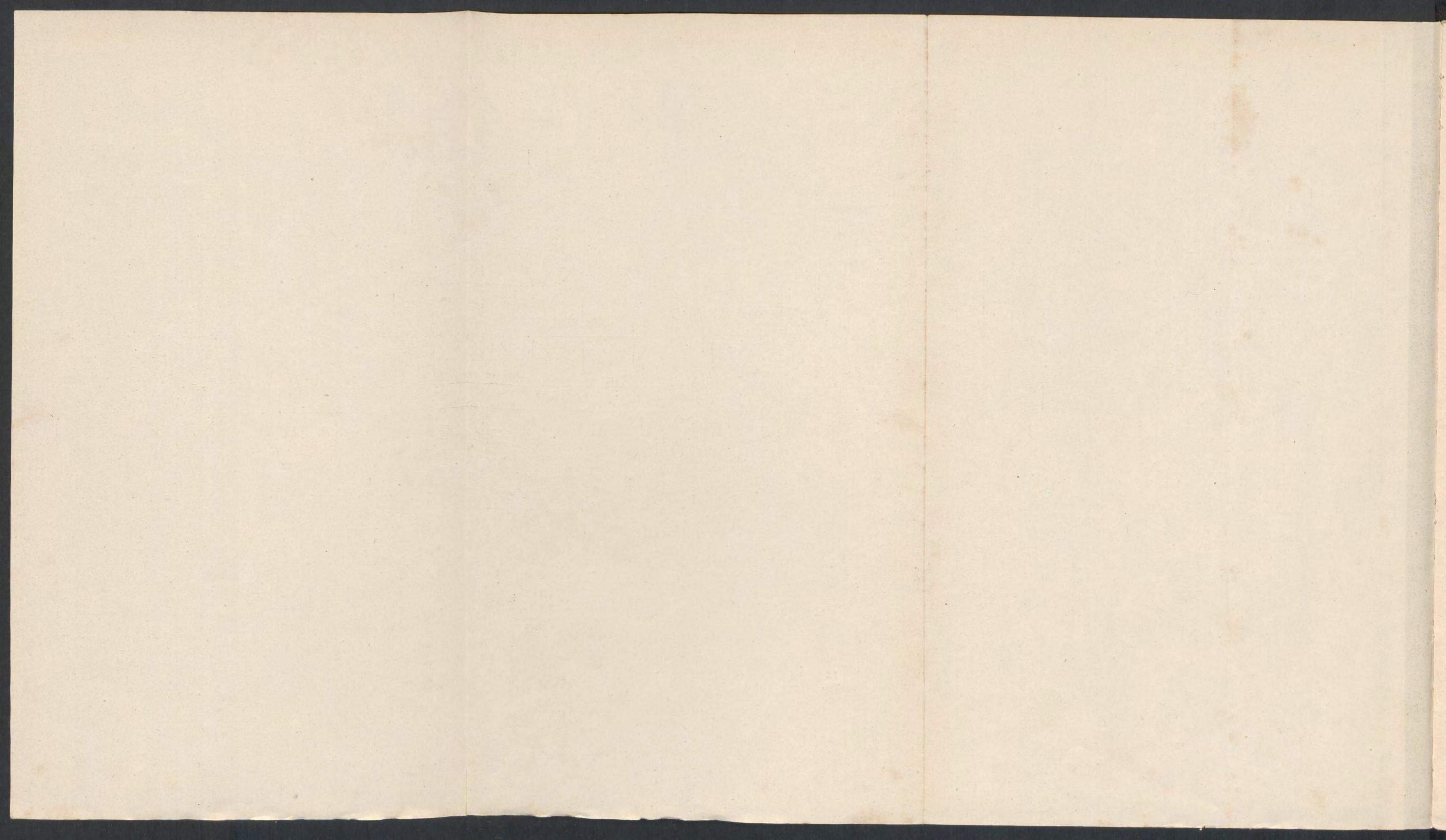


Fig. 4.





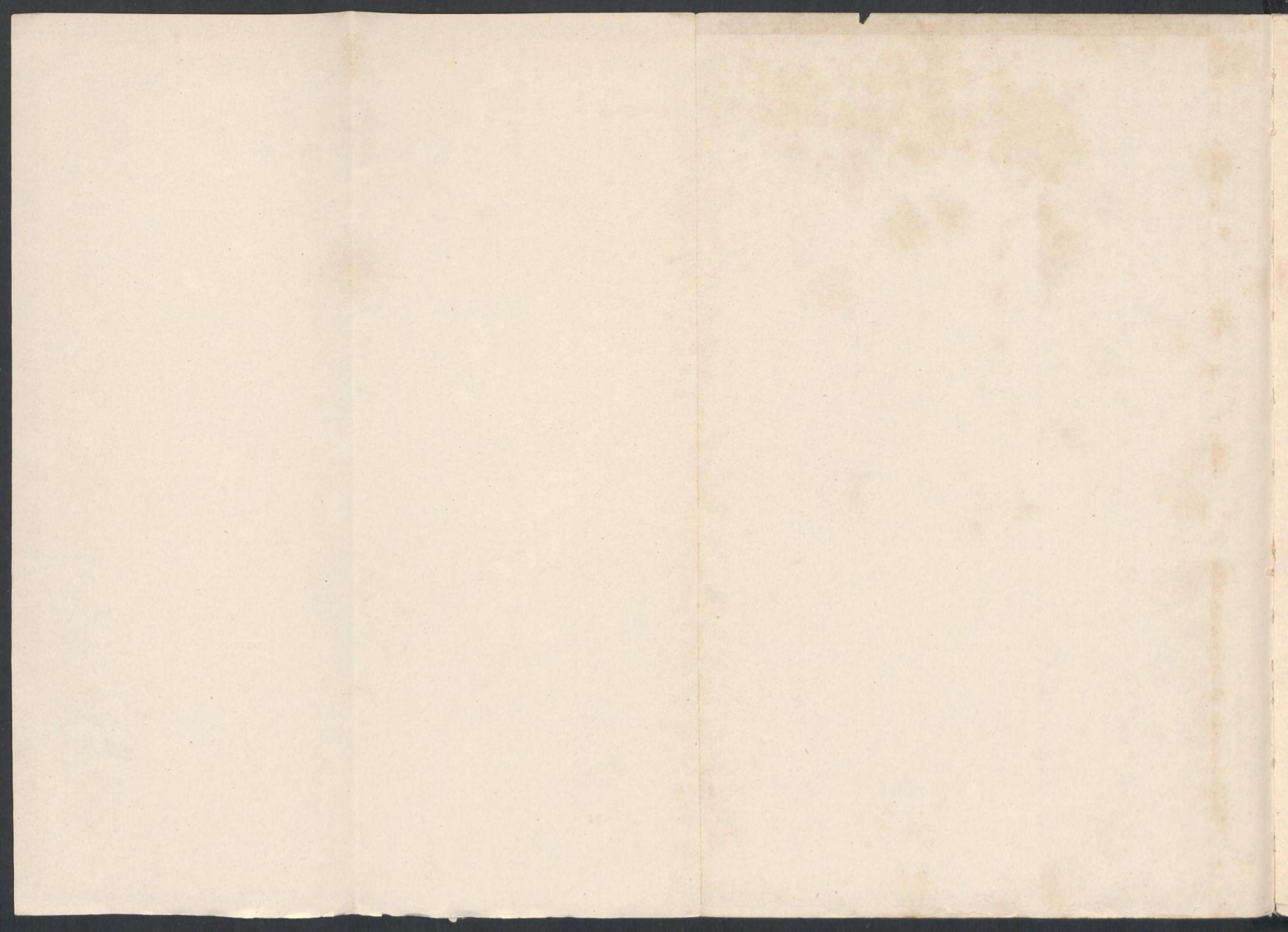


Fig. 3

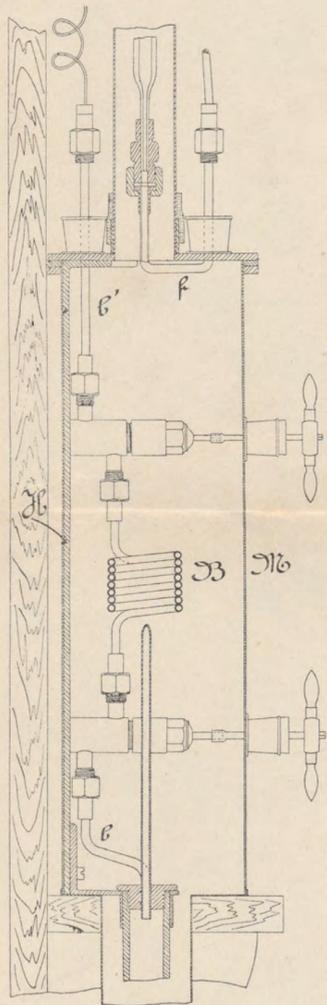
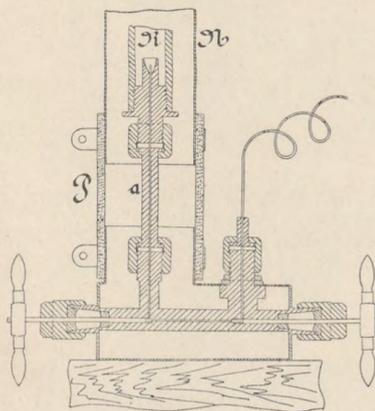


Fig. 4



Figuur 2.

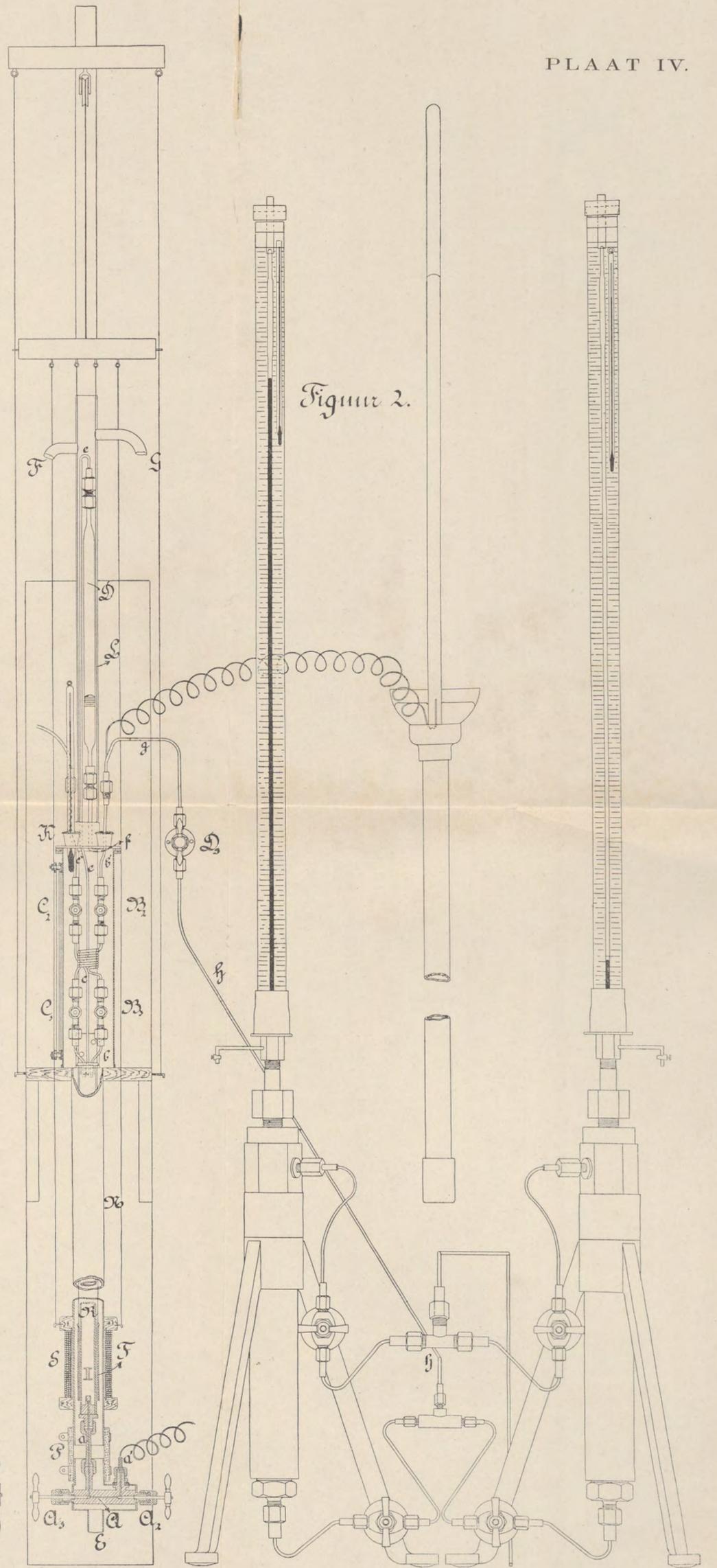


PLATE IV



1

