

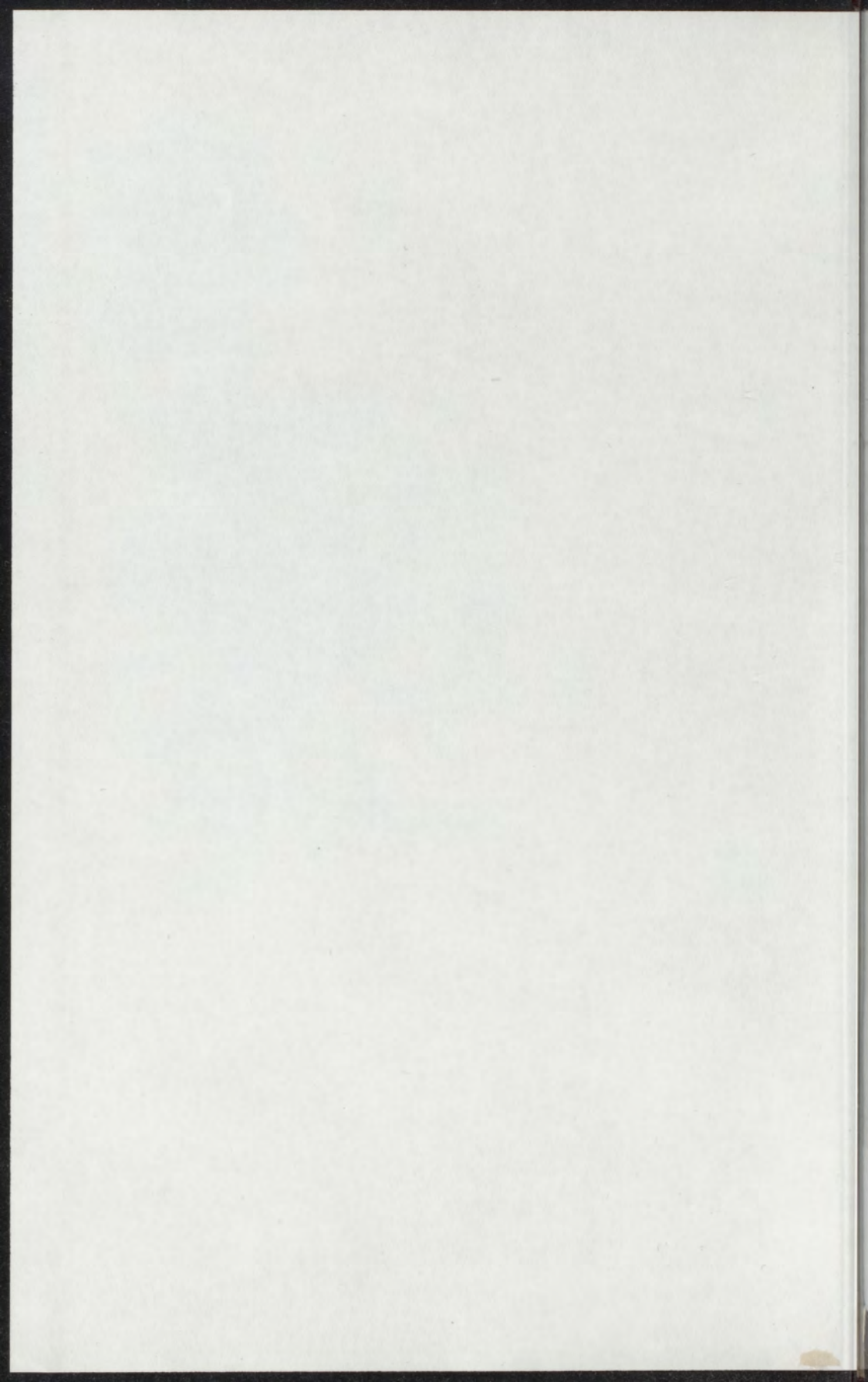
Diisl 1892:26

RIJKSUNIVERSITEIT LEIDEN



1 258 375 8





26

METINGEN

BETREFFENDE

HET OPPERVLAKE VAN VAN DER WAALS

VOOR

MENGSELS VAN KOOLZUUR EN CHLOORMETHYL.

PROEFSCHRIFT,

DOOR

J. P. KUENEN.

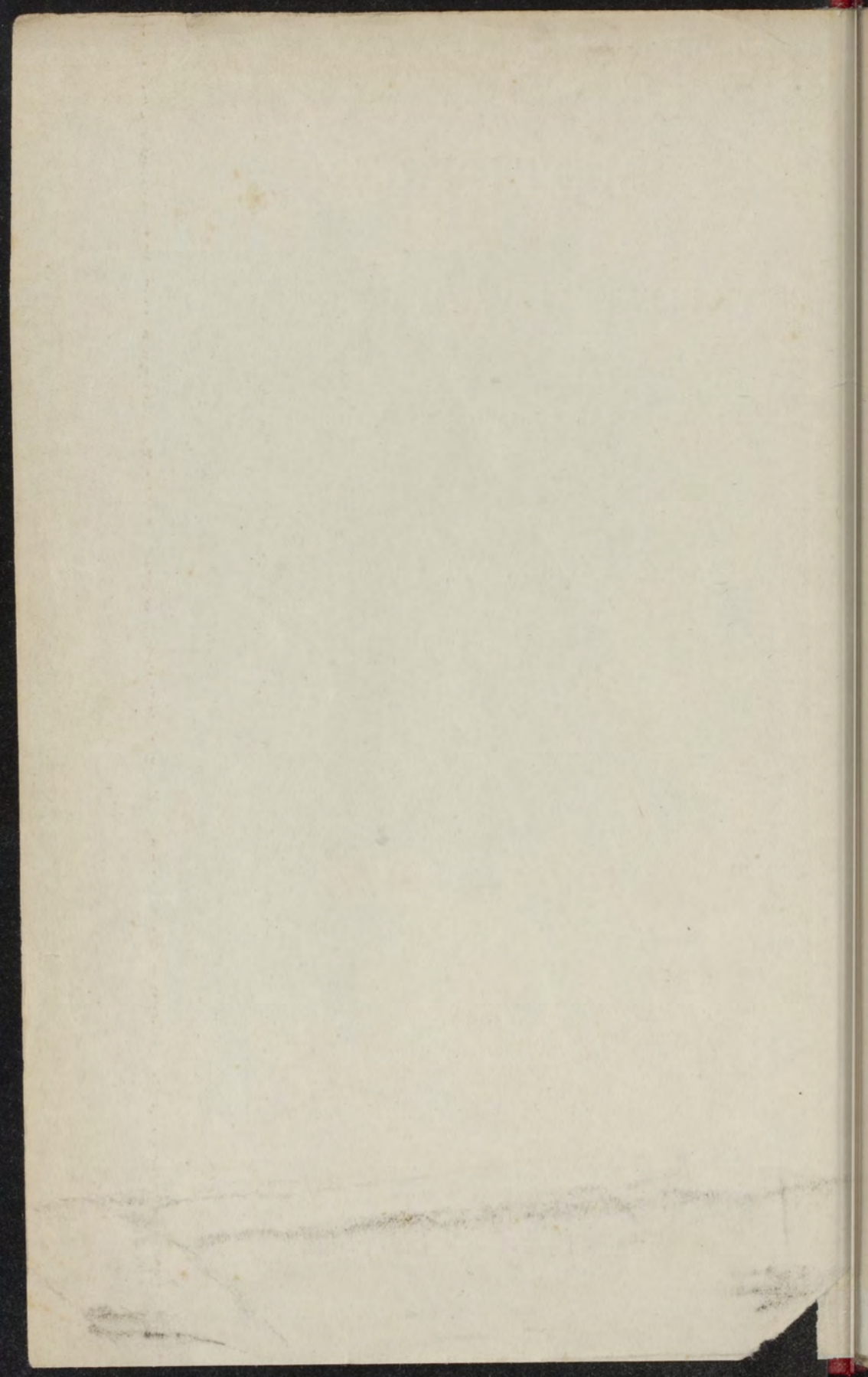
LEIDEN,

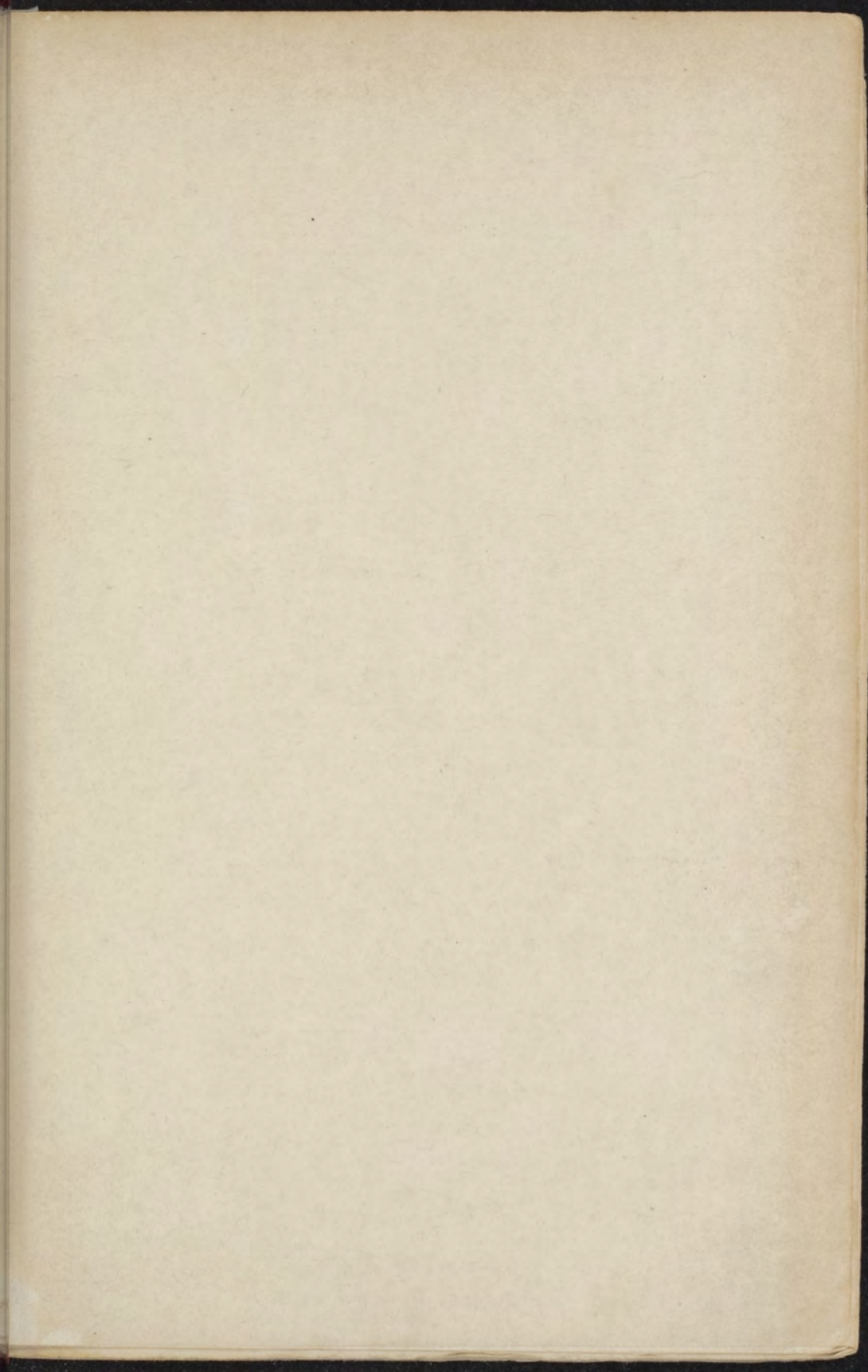
S. C. VAN DOESBURGH.

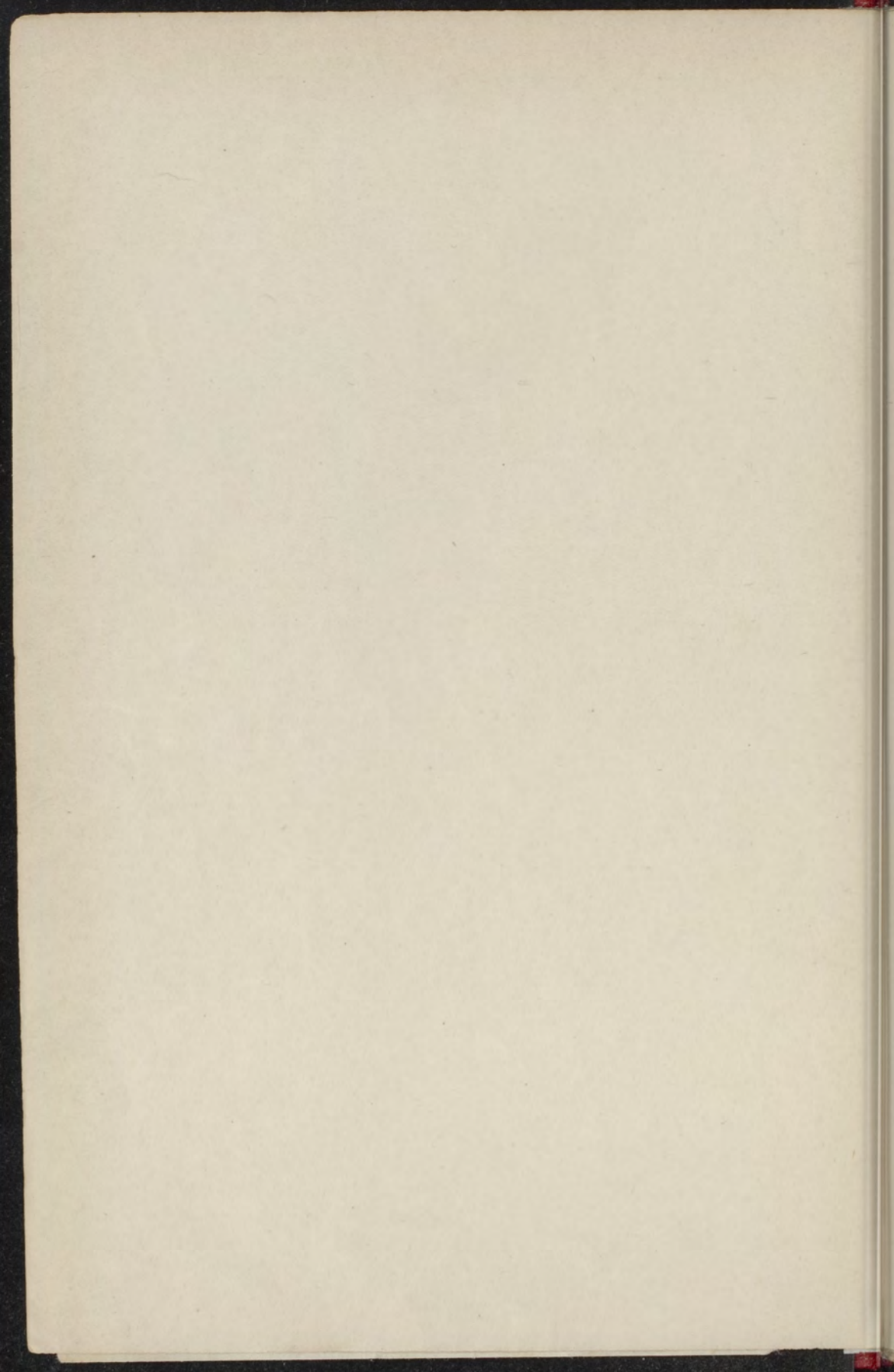
1892.

Diss Leiden

1892 nr 26







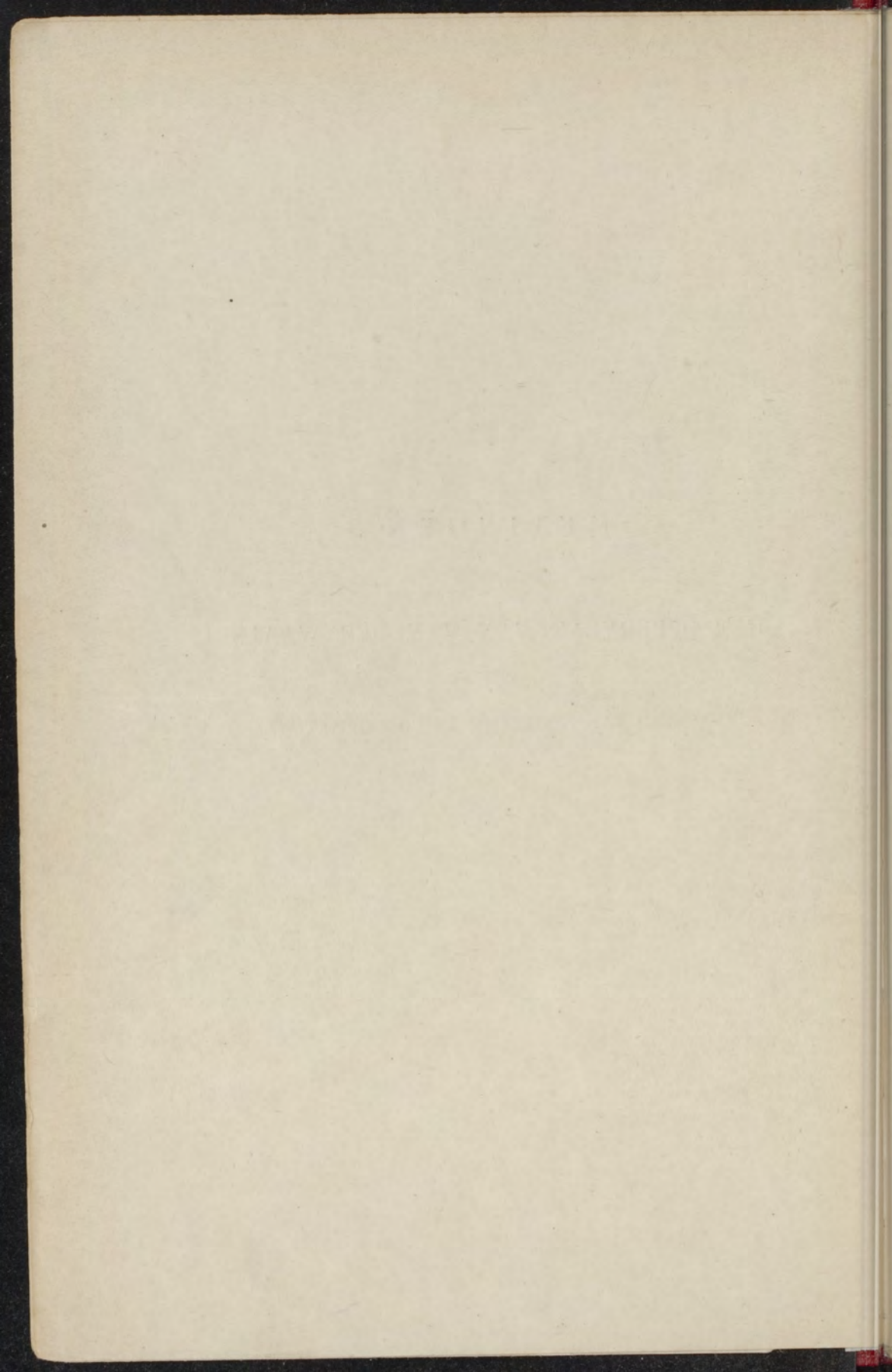
M E T I N G E N

BETREFFENDE

HET OPPERVLAKE VAN VAN DER WAALS

VOOR

MENGSELS VAN KOOLZUUR EN CHLOORMETHYL.



M E T I N G E N

BETREFFENDE

HET OPPERVLAK VAN VAN DER WAALS

VOOR

MENGSELS VAN KOOLZUUR EN CHLOORMETHYL.

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

Dr. H. OORT,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 12 April 1892, des namiddags te 3 uren,

DOOR

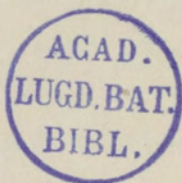
JOHANNES PETRUS KUENEN,

GEBOREN TE LEIDEN.

LEIDEN,

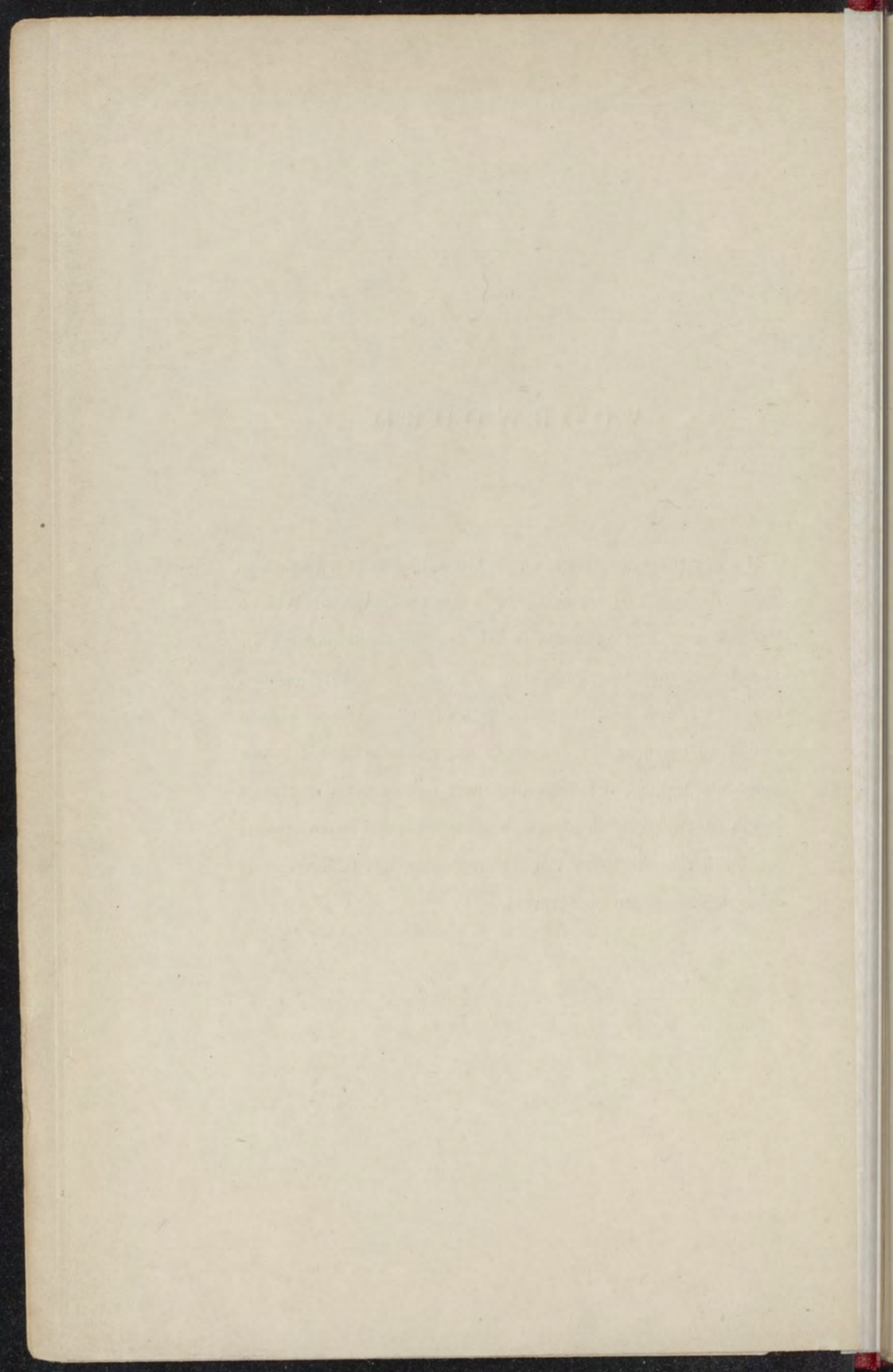
S. C. VAN DOESBURGH.

1892.



V O O R W O O R D.

Met een enkel woord wensch ik hier uiting te geven aan mijn groote dankbaarheid jegens U, leden der Faculteit voor Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik heb genoten, en die mij ook uw vriendschap niet hebt onthouden. Hoeveel ik, in het bijzonder, aan U verplicht ben, Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, kunnen slechts zij begrijpen, die evenals ik het voorrecht hebben gehad, onder uw leiding op het Natuurkundig Laboratorium werkzaam te zijn en uw vriendschappelijke hulpvaardigheid te leeren kennen; ook bij het samenstellen van dit proefschrift heb ik daarvan de ruime blijken mogen ondervinden.



INLEIDING.

Dit proefschrift is in hoofdzaak een beknopt overzicht van een door de Leidsche Faculteit van Wis- en Natuurkunde bekroond antwoord op eene door haar uitgeschreven prijsvraag luidende:

„Men verlangt waarnemingen tot toetsing van de theorie van Van der Waals over mengsels van twee stoffen.”
(Arch. Neerl. XXIV).

Aan het antwoord, dat in zijn oorspronkelijken vorm slechts de beschrijving der waarnemingen, de numerieke resultaten en de graphische voorstelling daarvan bevatte, zijn sedert dien tijd vele berekeningen en beschouwingen toegevoegd (o. a. blz. 21—28, Hoofdst. V, VII, VII). Het volledige stuk met de uitvoerige beschrijving der proeven zal weldra in de Archives Neerlandaises verschijnen.

Wel zal men in het vervolg telkens een toepassing

van de theorie van Van der Waals gemaakt zien en opmerken, dat het geheele onderzoek met de theorie in verband gebracht is, doch van een eigenlijke toetsing kon nog geen sprake zijn. Hiertoe zullen meer waarnemingen en misschien een uitbreiding van de theorie, meer bepaald wat den vorm van de toestandvergelijking aangaat, noodig zijn.

In de eerste plaats stelde ik me bij het onderzoek ten doel van eenige mengsels van twee stoffen een reeks isothermen te bepalen, ten einde daaruit de toestandsvergelijkingen af te leiden en, zoo mogelijk, een denkbeeld te verkrijgen van de wijze, waarop de grootheden, die in de vergelijkingen voorkomen, n.l. de attractie en het volumen der moleculen, bij mengsels samenhangen met dezelfde grootheden bij de bestanddeelen. Is eenmaal dit vraagstuk opgelost, dan kan men uit die vergelijkingen het $\psi x v$ -vlak (zie Van der Waals l. c. $\psi =$ vrije energie $x =$ moleculaire samenstelling $v =$ volumen), dat we voortaan het ψ -vlak zullen noemen, afleiden en met behulp daarvan de mengsels verder bestudeeren. Vooral bij de studie van de condensatieverschijnselen is de kennis van een dergelijk thermodynamisch oppervlak van het hoogste belang. Van een quantitatief experimenteel onderzoek dier verschijnselen, dat geheel afzonderlijke eischen heeft, moest echter voorloopig worden afgezien, met de bedoeling later in die richting voort te werken.

Bepalingen, die voor het beoogde doel een voldoende materiaal opleveren, zijn nog bijna niet verricht. In de eerste plaats verdient vermelding het onderzoek van Andrews ¹⁾ met een mengsel van 3 CO₂ en 4 N₂; vervolgens dat van Ramsay and Young ²⁾ over een mengsel van alcohol en aether, ten slotte een reeks waarnemingen van Blümcke ³⁾ met twee mengsels van CO₂ en SO₂. Met de berekening van die proeven, waaraan men tot nu toe weinig moeite besteed heeft, ben ik reeds bezig geweest. Slechts de proeven van Andrews hebben anderen aanleiding tot berekeningen gegeven ⁴⁾. Zijn bepalingen omvatten echter slechts één mengsel, dat bij vier temperaturen in de buurt van de kritische temperatuur van een der bestanddeelen, het koolzuur, onderzocht werd: uit den aard der zaak zou hier een uitbreiding der temperatuurgrenzen naar beneden op zeer groote bezwaren stuiten. Wat deze uitgebreidheid der temperatuurgrenzen betreft, is het onderzoek van Ramsay and Young verreweg het volledigst: doch hun waarnemingen strekken zich eveneens uit over slechts één mengsel, waarvan ze de mengverhouding langs indirecten weg en zeker niet met groote zekerheid

1) Phil. Trans 178 1887.

2) Journ. Chem. Soc. 51 1887.

3) Wied. Ann. 36 1889.

4) Margules. Wien. Ber. 97. Galitzine Wied. Ann. 41.

bepaalden ¹⁾. Voor berekeningen, zooals ik ze voor mijn eigen mengsels heb uitgevoerd, is een uitbreiding van het onderzoek op meer dan een mengsel van groot belang; de reeksen van Blümcke zouden hiervoor kunnen dienen, indien hij zich op grooter nauwkeurigheid had toegelegd en zijn temperatuurgrenzen ruimer waren. Zooals men zien zal, omvat mijn onderzoek de isothermen van ongeveer 25° tot 160° voor drie mengsels; wat de keuze der stoffen aangaat heeft het de meeste overeenkomst met dat van Blümcke. Overigens vertoonen de waarnemingen veel, wat haar van de genoemde reeksen onderscheidt.

1) l. c. p. 767.

EERSTE HOOFDSTUK.

Het Koolzuur.

Het eerste bestanddeel van mijn mengsels was het koolzuur; om snel te kunnen werken en groote hoeveelheden tot mijne beschikking te hebben, werd hiertoe gebruikt het koolzuur, dat in den handel voorkomt in de bekende ijzeren bussen, nadat het eerst een zuiveringsproces had ondergaan. Dit bestond hierin, dat ik het in een kleiner reservoir deed overdistilleeren en nu door koken bij lage temperatuur van lucht en andere gassen bevrijdde. Voor het in de compressiebuis werd toegelaten, werd het zorgvuldig met chloorcalcium, zwavelzuur en phosphor-pentoxyde gedroogd.

Een met dit koolzuur gevulde Cailletetbuis werd in den compressietoestel van Cailletet¹⁾, die ook bij de

1) Ann. de chim. et de phys. (5) 45.

verdere proeven bleef dienst doen, aan een onderzoek onderworpen. Gedurende de condensatie van het gas bij $21^{\circ}.5$ had een drukvermeerdering van nog geen twee atmosferen plaats, terwijl Andrews¹⁾ en Janssen²⁾ bij diezelfde temperatuur waarnamen 2.16 en 2.38 atmosferen. Zooals men weet, is die drukvermeerdering een goed criterium voor de zuiverheid van de stof. In aanmerking nemende, dat bij mijn waarneming nog geen uiterste nauwkeurigheid werd aangewend, mag men besluiten, dat mijn koolzuur in zuiverheid niet voor dat van Andrews en Janssen onderdoet.

1) Pogg. Ann. Erg. B. 5.

2) Stikstofoxydule enz. Leiden.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Het Chloormethyl.

Om dezelfde reden, als bij het koolzuur werd opgegeven, bezigde ik als tweede stof het chloormethyl, dat ook in den handel voorkomt. De kritische temperatuur, die 143° bleek te bedragen, ligt niet te dicht bij die van koolzuur en is toch nog gemakkelijk te bereiken, zoodat een systematisch onderzoek tusschen en buiten de beide kritische temperaturen mogelijk was. Het werd op dezelfde wijze als het koolzuur behandeld. Daar van dit gas geen isothermen bekend zijn, moest met de bepaling hiervan een aanvang worden gemaakt.

Een Cailletetbuis werd hiertoe van een verdeeling voorzien en met zorg gecalibreerd; de geheele inhoud werd bepaald en de buis vervolgens gevuld door beurtelings

leeg te pompen en het gezuiverde gas toe te laten. Heeft het wijde reservoir der buis een inhoud van 50 c.M^3 en is de doorsnede van het nauwe gedeelte 4 of 5 m.M^2 , welke grens men bij de gebezigde drukken niet zonder gevaar kan overschrijden, dan is het volumen daarvan hoogstens het vijftiende deel van het geheele volumen. Bij de gewone temperatuur is dus het chloormethyl op het oogenblik, dat bij de compressie de kwikmeniscus zichtbaar wordt, reeds gedeeltelijk vloeibaar en de mogelijkheid bestaat, dat in het reservoir vloeistofdruppels zijn blijven hangen. Om dit te voorkomen kan het reservoir kleiner gekozen worden, en een dergelijke buis zou bij lagere temperatuur nauwkeurige resultaten kunnen opleveren. Wil men echter voornamelijk bij hooge temperatuur (tot 143° toe en hoger) waarnemingen doen, dan worden de volumina, die moeten worden waargenomen, veel kleiner dan wenschelijk is. Ik gaf er dus de voorkeur aan, de buis de gewone afmetingen te geven, doch nu het gas te comprimeeren, terwijl het op voldoende temperatuur verwarmd was. De geheele compressietoestel werd hiertoe in een waterbad van 70 à 80° verhit en nu verscheen bij de compressie de meniscus droog in de nauwe buis. Door een hoogedrukkraan was de buis van de pomp afgesloten, zoodat het kwik geen gelegenheid had weder te dalen en gedurende de geheele reeks van proeven in de nauwe buis gehouden kon worden. Ten einde die

verwarming mogelijk te maken, werden alle afsluitingen van leer of kit door caoutchouc vervangen.

Om de buis op constante temperatuur te brengen, werd een dampbad gebruikt. Ten einde niet aan bepaalde temperaturen gebonden te zijn, wat vooral bij het zoeken van kritische punten en dergelijken zeer lastig zijn zou, moet men onder veranderlijken druk kunnen werken, zoodat de dampruimte gesloten moet zijn. Om verschillende redenen was het echter wenschelijk, dat de ruimte om de buis van buiten toegankelijk was, en om aan beide voorwaarden te voldoen, werd een gecombineerd dampvloeistofbad vervaardigd. De Cailletetbuis bevindt zich in een glazen vloeistofbad, dat van boven geopend is, en hieromheen bevindt zich de glazen dampmantel; de damp stroomt van onderen toe en wordt, zoo hij voor dien tijd niet gecondenseerd is en terugvloeit, langs een omweg in den ketel teruggevoerd. De geheele ruimte wordt met een waterluchtpompje leeggepompt en door een drukregelaar, die speciaal hiervoor werd samengesteld, op constanten druk gehouden. Op die wijze is het steeds dezelfde hoeveelheid vloeistof, die onder denzelfden druk kookt, en dus een constante temperatuur oplevert. De vloeistof in het vloeistofbad verkrijgt spoedig diezelfde temperatuur: tusschen boven- en benedeneinde bestond geen grooter verschil dan eenige tiende deelen van een graad, dat bovendien verdween, zoo in het bad geroerd

werd. Aan den roerder zijn de thermometers bevestigd; deze directe temperatuurbepaling is te verkiezen boven de indirecte uit den druk, waarvan Ramsay and Young¹⁾ gebruik maken.

De vloeistoffen, die in het dampbad gebruikt werden, zijn methylalcohol, aethylalcohol, water, amylalcohol, terpentijnolie, aniline.

Als manometer deed dienst een met droge, koolzuurvrije lucht gevulde Cailletetbuis, die geheel op dezelfde wijze was behandeld als de chloormethylbuis, en gedurende de proeven in een waterbad stond.

De aflezingen aan de beide buizen geschiedde ter vereenvoudiging niet met een kathetometer, doch met een andere afleesinrichting, die aflezingen tot 0.1 m.M. toeliet. Ze bestaat uit een glazen schaal, half met een reep spiegel bedekt, die vlak tegen het damp- resp. vloeistofbad bevestigd is. Een afleesfout van 0.1 m.M. geeft slechts bij de kleinste volumina, die te pas komen, een fout, die grooter is dan één duizendste.

De bij den toestel behorende pomp van Ducretet werd later vervangen door een andere van Schäffer und Budenberg, die o. a. dit voordeel heeft, dat de drukregelaar van het eigenlijke pompgedeelte door een hoogedruk kraan kan worden afgescheiden.

1) Zie bijv. Phil. Trans. 178.

De thermometers zijn van Geissler ¹⁾; ze zijn klein en daardoor zeer handig in het gebruik; gedurende en na de proeven werden telkens nul- en kookpunten bepaald, en ten slotte werden ze met een standaardthermometer van Fastré tusschen 0° en 100° vergeleken. Voor de reductie op de luchtthermometerschaal werd een gemiddelde correctie aangebracht uit de tabellen van Landolt en Bernstein. Een directe vergelijking met den luchtthermometer moest tot nu toe achterwege blijven; de kleine wijzigingen, die sommige temperaturen hierdoor nog zullen kunnen ondergaan, zullen overeenkomstige veranderingen van enkele constanten met zich brengen (Blz. 50).

Als eenheid van volume werd gebezigd het volumen der stof bij 0 graden en één atmosfeer. Dit werd bepaald uit temperatuur, barometerstand en drukverschil binnen en buiten de buis. Als spanningscoëfficiënt van chloormethyl, waarvan de waarde mij onbekend was, voerde ik in 0.00371. In de volumeeenheid blijft zodoende een kleine onzekerheid, die echter zal kunnen worden weggenomen, zoodra de noodige bepalingen, waarmede ik op het oogenblik bezig ben, zijn afgeloopen. De correctie aan de berekende constanten, die zeker niet meer zal bedragen dan 0.001, kan dan gemakkelijk worden aangebracht.

Om de aanwijzingen van den luchtmanometer tot at-

1) Chem. Centralblatt, 58, 131.

mosferen te reduceeren werd een correctie ingevoerd, ontleend aan de nieuwste proeven van Amagat¹⁾. Deze verschilt aanmerkelijk van die, welke afgeleid kan worden uit de combinatie van Amagat's vroegere proeven met die van Regnault; bovendien begint de reeks eerst bij dertig atmosferen. Beneden dertig atm. heb ik de correcties gevonden door graphische interpolatie. In de lagere drukken blijft daardoor een onzekerheid van een paar honderdste deelen van een atmosfeer (Blz. 50).

Ook voor het hoogteverschil van de kwikniveau's in buis en manometer werd een correctie ingevoerd.

De verschijnselen bij het chloormethyl vertoonen niets bijzonders: de isothermen hebben de gewone gedaante, terwijl de drukvermeerdering gedurende de condensatie niet te groot was (Vierde Hoofdstuk). Wanneer bij gewone temperatuur het gas geheel tot vloeistof gecondenseerd was, kon de druk aanmerkelijk beneden het maximum van spanning verminderd worden, voordat scheiding optrad. Zelfs werd ten slotte de druk negatief; de isotherme loopt dus bij gewone temperatuur tot beneden de volume-as door. Hetzelfde verschijnsel werd ook bij hooger temperatuur, hoewel minder duidelijk, waargenomen.

1) Compt. rend. 99, verg. Margules Wien. Ber. 97.

Voor de kritische grootheden (temperatuur, volume en druk) werd gevonden :

143°.0 0.0065—68 65.0.

Voor dezelfde grootheden vonden Vincent et Chappuis 1):

141°.5 — 73.

Doch zij gebruikten een metaalmanometer, welks fout, zooals de ondervinding leert, tientallen van atmosferen kan bedragen.

1) Compt. rend. 400 en 401.

DERDE HOOFDSTUK.

De mengsels.

Voor het mengen der beide stoffen werd een glazen mengtoestel vervaardigd. Het bestaat uit één reservoir, waarin men de gassen beurtelings onder willekeurigen druk in kan opvangen, en een ander, waarin ze worden samengebracht en dan allengs een homogeen mengsel vormen. De toestel wordt vooraf herhaaldelijk leeggepompt en met het gas gevuld. Beide reservoirs zijn van kwikperen voorzien, die verplaatsing van de gasmassa's mogelijk maken. Uit het tweede reservoir wordt het mengsel in de Cailletetbuis overgeperst. De toestellen waren bijna geheel van glas. Indien zij onder vacuum een dag bleven staan, was er meestal niet meer dan één m.M. kwikdruk in gelekt; de sluiting was dus meer dan voldoende, daar de bereiding van de mengsels in korten

tijd affiep. Uit de aflezingen van druk en temperatuur van de gassen in het eerste reservoir wordt de mengverhouding afgeleid, en uit dezelfde grootheden in de Cailletetbuis het volumen bij 0° en 1 atmosfeer, dat weder als volumeeenheid dienst deed.

De spanningscoëfficiënt, waarvan ik de juiste waarde nog niet heb kunnen bepalen, werd genomen tusschen die van koolzuur en chloormethyl in; in de volumeeenheid is zodoende nog een kleine onzekerheid, evenals bij het chloormethyl zelf (blz. 11).

Een voorloopig onderzoek van een mengsel dat $\frac{1}{9}$ CH_3Cl en $\frac{8}{9}$ CO_2 bevatte, leerde mij de groote moeilijkheden kennen, die mengsels in tegenstelling met enkelvoudige stoffen kunnen opleveren. Indien bijv. een scheiding in twee phasen had plaats gevonden en door vergrooting van het volumen het mengsel weder schijnbaar homogeen werd, dan bleef nog langen tijd ook in den damptoestand een gedeeltelijke scheiding bestaan, die zich o. a. dadelijk hierdoor verraadt, dat bij samendrukking de scheiding nu bij een grooter volumen begint dan voorheen. Een dergelijke abnormaliteit wordt waargenomen, als de temperatuur veranderd wordt; zoo werd bijv. bij genoemd mengsel onder sommige omstandigheden nog condensatie waargenomen bij 47°.5, terwijl een langdurig voortgezet onderzoek leerde, dat de kritische temperatuur, d. i. de temperatuur, waarboven scheiding onmogelijk is, bij

46° gelegen is. Aanvankelijk, toen de oorzaak van die veranderingen mij nog onbekend was, verkeerde ik in de grootste verlegenheid, en meende met een verandering van het gas, onder den invloed van de warmte en het kwik te doen hebben. Een afzonderlijk onderzoek hieromtrent, waarbij binnen een glazen buis een hoeveelheid chloormethyl langen tijd met kwik op 100° werd verwarmd, leidde tot geen bevestiging. Het denkbeeld van de onvoldoende menging bracht verademing. Later is me gebleken, dat dezelfde verschijnselen reeds door anderen waren opgemerkt¹⁾.

Bij de waarnemingen in een lange buis van kleine doorsnede leveren die verschijnselen groote last op. De zekerheid van voldoende menging kan men slechts verkrijgen door het mengsel langen tijd (bij Andrews soms twintig uren) in den gastoestand te houden en bij een temperatuur boven de kritische tot een klein volumen samen te persen. Doch de waarneming van condensatieverschijnselen wordt op die wijze haast ondoenlijk.

Ten einde nu dien invloed weg te nemen en de metingen dus minder tijdroovend en een nauwkeurige waarneming van de condensatieverschijnselen mogelijk te maken, werd een proef genomen met een roerdertje binnen in de buis, die goed slaagde. Het bestaat uit een week-

1) Andrews, Phil. Trans. 178. Ramsay and Young, Journ. Chem. Soc. 51.

ijzeren staafje, 2 c.M. lang, voorzien van twee ivoren knopjes, die dienen, om het glas voor de zoo gevaarlijke aanraking met ijzer te vrijwaren en tevens het weerstandbiedend oppervlak te vergrooten. Het rust op een vernauwing, die in de Cailletetbuis geblazen is. Gedurende de proeven wordt het in beweging gebracht door een electromagneet, een weekijzeren buis, die om de Cailletetbuis past, en van een draadklosje voorzien is. Deze electromagneet is bevestigd aan een roerder, die in het vloeistofbad gebezigd wordt; de draden loopen langs de roerder naar boven en zijn buiten den toestel met de galvanische elementen en een stroomverbreker verbonden. Het volumen van het roerdertje werd afzonderlijk gemeten.

Bij de definitieve bepalingen, die geheel op dezelfde wijze plaats hadden, als bij het Choormethyl, werden de vertragingsverschijnselen nader bestudeerd. De vraag, die met behulp van het roerdertje kon worden opgelost, was deze: heeft de menging van koolzuur en chloormethyl in damptoestand drukveranderingen ten gevolge? ¹⁾ Nemen we als voorbeeld de waarneming van den isotherm van 70° bij het eerste mengsel ($\frac{3}{4}$ CH₃Cl).

Toen de temperatuur van 70° bereikt was, bevond zich bij het grootste volumen nog vloeistof op den

1) Zie Andrews l. c.

meniscus, die niet merkbaar verminderde; werd nu echter eerst de temperatuur verhoogd en goed geroerd, dan kwam onder dezelfde omstandigheden als vroeger geen vloeistof te voorschijn. De menging was nu reeds vrij volkomen. De volgende bijeenbehorende volumina en drukken werden afgelezen:

0.06284	17.03 atmosferen.
0.05985	17.70 "
0.05613	18.63 "
0.04929	20.67 "

Bij een volumen 0.04710 en een druk 21.17 atmosfeer trad scheiding op; door voortdurend roeren en beurte- lings vergrooten en verkleinen van het volumen steeg allengs het condensatiepunt tot 0.04078 en 23.62 atmos- feren. Nadat dit punt constant geworden was, bleken bij dezelfde volumina als boven de drukken te bedragen:

17.06	17.74	18.67	20.72 atmosferen.
-------	-------	-------	-------------------

De druk is dus merkbaar gestegen. Het verschijnsel werd bij de drie mengsels overal, waar het onderzocht werd, bevestigd. Dus:

Menging van koolzuur en chloormethyl in gastoestand geeft drukvermeerdering (of volumevermeerdering).

Indien scheiding is opgetreden en de compressie voort- gezet wordt, duurt het weder langen tijd, voordat het nieuwe evenwicht bereikt is. Werd nu echter het roer-

dertje, dat zich boven op den kwikspiegel bevindt, maar even opgelicht, dan schoot het kwik naar boven onder gelijktijdige drukvermindering. Uit alles bleek, dat bij nadere scheidingswaarnemingen een roerder vooral niet gemist zal kunnen worden. Deze verschijnselen werden hier slechts kwalitatief nagegaan. De bepaling van de volumina der beide fasen in de buis zou toch vooreerst zeer onnauwkeurig zijn; doch men bereikt bovendien daarmee ook niet het doel, dat men zich voor oogen moet stellen. Het is nl. om samenstelling en dichtheid der coëxisterende fasen te doen en de volumebepalingen van het geheel of de deelen zijn daarvoor onvoldoende. Men zou hier gebruik kunnen maken van bepalingen van brekingsindices en gedurende het onderzoek werden dan ook pogingen in het werk gesteld, om uit de breedte der lichtlijnen, die men in de Cailletetbuis waarneemt en die met den brekingsindex van de stof binnen de buis samenhangen, iets af te leiden; het verschijnsel doet zich echter zoo verschillend voor, afhankelijk van toevallige veranderingen in verlichting enz., dat dit tot nog toe geen betrouwbaar resultaat opleverde. Zoo werd dan ook voorloopig van een quantitatief onderzoek der condensatieverschijnselen afgezien.

Nu en dan werd getracht het eindpunt der scheiding waar te nemen, doch door den hoogen druk was dit veelal onmogelijk: de sluiting van den mano-

meter was door het gebruik langzamerhand minder goed geworden en de omstandigheden, waaronder ik werkte, verhinderden mij haar te hernieuwen, daar dit een geheele hernieuwing van den manometer met zich zou hebben gebracht.

De resultaten van de scheidingswaarnemingen waren grootendeels in overeenstemming met wat Andrews en anderen hebben gevonden: de condensatie heeft plaats onder sterke drukvermeerdering, somtijds in die mate, dat in de graphische voorstelling bij het begin der condensatie slechts een kleine discontinuïteit te zien is. Blümcke ¹⁾ meent, dat de isothermen van zijn mengsel voor hooge temperatuur continu verlopen. Uit de beschouwing van de eigenschappen van het ψ -vlak van Van der Waals blijkt onmiddellijk, dat dit niet waarschijnlijk is. De overgang van het oppervlak zelf op het regelvlak, dat de coëxisterende fasen doet kennen, zal natuurlijk in den regel met eene discontinuïteit in de beweging van het raakvlak gepaard gaan. Dat Blümcke dit door zijn waarnemingen niet bevestigd heeft gevonden, zal misschien gedeeltelijk in de vertragingsverschijnselen zijn oorzaak vinden, die de richting der lijnen een weinig kunnen wijzigen, terwijl het ook mogelijk is, dat de discontinuïteit te klein was, om in de teekeningen te worden waargenomen.

1) Wied. Ann. 36 p. 949.

Bij den voortgang der condensatie kan een van twee verschijnselen zich voordoen; bij lage temperatuur loopt de condensatie op de gewone wijze af; de meniscus blijft hol en stijgt geregeld, totdat de geheele buis met de vloeistofphase gevuld is. Bij hoogere temperatuur neemt men een ander verschijnsel waar: de meniscus wordt vlakker en verdwijnt eindelijk geheel onder nevelvorming. Het eerst is dit verschijnsel door Cailletet ¹⁾, later ook door anderen opgemerkt ²⁾. Het bleek zich ook bij mijn proeven tusschen twee bepaalde temperaturen voor te doen: bij de laagste der twee wordt de meniscus vlak in de top van de buis en verdwijnt juist op het oogenblik, dat de buis met de dichtere phase gevuld is; de bovenste temperatuurgrens van het verschijnsel heet de kritische temperatuur; vlak hieronder ontstaat nog een minimale hoeveelheid vloeistof, waarvan de meniscus echter door drukvermeerdering onmiddellijk verdwijnt.

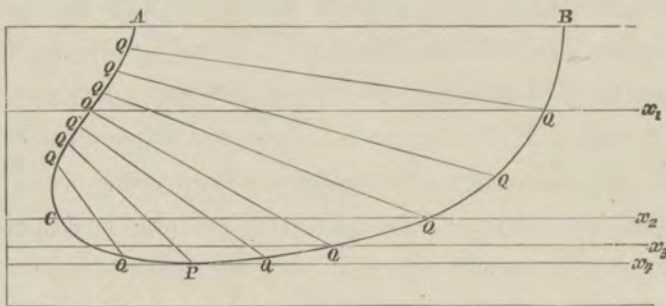
De vraag, welke de oorzaak van het verschijnsel is, was tot nog toe niet opgelost: de toepassing van de theorie van Van der Waals geeft hier echter een oplossing aan de hand, waarvoor de weg door hemzelf reeds werd aangeduid ³⁾. Hij stelt zich voor, dat men van af de kritische temperatuur van het eene bestanddeel

1) Compt. rend. 90.

2) Van der Waals. Continuïtät, u. s. w. Andrews Phil. Trans 178.

3) Van der Waals. Arch. Neerl. 24 p. 54 verv.

(bij hem HCl, hier CH_3Cl) de temperatuur geregeld doet dalen en gaat nu na, hoe het plooi punt, dat op het oppervlak verschijnt, zich beweegt. Hij schrijft: „... il s'est formé... un pli, dont le point de plissement, lorsque la température continue à baisser, non seulement se déplace dans la direction du pli, mais de plus... dévie vers le côté des petits volumes... Dans ce cas également on peut trouver les phases coexistantes en menant chaque fois un plan bitangent. Les point A et B (in de figuur zijn dezelfde letters gebezigd als bij Van der Waals) forment la première paire de points conjugués. Mais, tandis que du côté de A les points qui se succèdent restent rapprochés, ceux du côté de B s'écartent bientôt sensiblement. Des deux côtés les points se rencontrent en C.”



Ter verduidelijking zijn in de figuur, die overigens aan de verhandeling van Van der Waals ontleend is, eenige der beschrijvende lijnen $Q Q$ van het regelvlak aangegeven. Wat leert nu de waarneming: dat bij

een bepaald mengsel het verschijnsel van de „verdwijning van den meniscus” plaats vindt tusschen twee verschillende temperaturen: en dat voor mengsels, wier samenstelling in bepaalde richting van het eerste afwijkt, de beide grenzen zich ook regelmatig verplaatsen. Zoo werd bij het mengsel, dat $\frac{1}{4}$ CO_2 bevatte, het verschijnsel waargenomen tusschen 115° en 123° , bij dat van $\frac{1}{2}$ CO_2 tusschen 75° en $97^\circ.1$, bij $\frac{3}{4}$ CO_2 beneden $65^\circ.4$ enz. Gemakkelijk kan men dus de gevolgtrekking maken, dat het verschijnsel zich bij één temperatuur nog bij mengsels van verschillende samenstelling, weder tusschen bepaalde grenzen gelegen, voordoet. Men kan dus niet aannemen, dat de verdwijning het gevolg daarvan is, dat de beide fasen allengs tot elkaar naderen en ten slotte in het plooi punt zelf samenvallen. Aan dit punt toch beantwoordt slechts één x en alleen door het mengsel van die bepaalde samenstelling kan het plooi punt bereikt worden. Men zou nu echter de verdwijning daarin kunnen zoeken, dat bij de compressie de dichtheden (volumina) der fasen aan elkander gelijk geworden zijn. Dit is de verklaring, die indertijd Jamin ¹⁾ voordroeg. Ook hij wees er reeds op, dat er dan in werkelijkheid twee fasen aanwezig zouden blijven van verschillende samenstelling, die toevallig, doordat ze gelijke dichtheid

1) Compt. rend. 96.

bezitten, gemengd zijn. Hieruit volgt, dat bij verdere compressie in het algemeen een hernieuwde scheiding moet kunnen optreden, welke echter noch door Cailletet, die op voorstel van Jamin de proef nam, noch door mijzelf kon worden waargenomen. Een vraag, die zich bovendien nog voordoet is deze, of gelijke dichtheid van de twee fasen een voldoende voorwaarde is voor homogene menging ¹⁾.

Cailletet et Colardeau ²⁾ meenen de zaak reeds verklaard te hebben, wanneer ze aan de fasen de eigenschap toekennen zich onder bepaalde omstandigheden volkomen te mengen. Maar op het standpunt der theorie is menging eenvoudig een andere uitdrukking voor het ontstaan van één fase uit twee, zoodat hiermede de moeilijkheid niet wordt opgelost.

Gaan we, voordat we onze oplossing geven, na, wat volgens de theorie zou moeten worden waargenomen. We onderscheiden het geval, waarin de samenstelling (x) van het mengsel grooter, en dat, waarin deze kleiner is, dan de x van het plooi punt $C : x_1$, behoore bij een mengsel van de eerste groep, x_2 bij een van de tweede. Gaat men den loop der condensatie na in het eerste geval, dan ziet men, hoe hier de condensatie gewoon

1) Verg. Duhem, Journ. de Phys. (2) 7.

2) Compt. rend. 108.

afloopt. De punten $Q Q$ van de binodale lijn stellen de telkens bijeenbehoorende fasen voor en de stukken, waarin de lijnen $Q Q$ door het vlak x_1 verdeeld worden, de moleculaire verhouding van de hoeveelheid der aanwezige fasen. De relatieve hoeveelheid van de dichtere phase ziet men geregeld toenemen, totdat de geheele stof weder homogeen geworden is. Een ander verschijnsel treedt op bij een mengsel x_3 . In den aanvang heeft de condensatie het normale verloop, maar er komt een oogenblik, waarop de verhouding van de vloeistofphase in het complex een maximum verkrijgt, om vervolgens te gaan afnemen. Dit gaat voort totdat de vloeistof weder geheel verdwenen is. De coëxisterende fasen zullen wel tot elkaar naderen, doch in het algemeen gedurende het geheele verloop verschillende dichtheid en samenstelling blijven bezitten, zoodat de meniscus tusschen beide den normalen, min of meer hollen, vorm blijft behouden. Men zou dit merkwaardige verschijnsel, dat hier, naar ik meen, het eerst voorspeld wordt, retrograde condensatie kunnen noemen. Het vlak x_2 , dat door het plooi punt C getrokken is, vormt de grens tusschen de beide genoemde gevallen. Voor dit mengsel naderen inderdaad de fasen volkomen tot elkander en hier zal dus de meniscus vlak worden en verdwijnen. De plaats in de buis, waar dit gebeuren zal, is natuurlijk onbepaald. Bij de temperatuur, waarvoor de teekening

wordt verondersteld te gelden, zal zich het verschijnsel van de retrograde condensatie derhalve tusschen de grenzen x_2 en x_4 moeten voordoen. De grens x_4 behoort bij een mengsel, welks kritische toestand door het punt P wordt voorgesteld ¹⁾.

Met het voorgaande zijn dus de waarnemingen in tegenspraak. De verklaring hiervan meen ik gevonden te hebben in de vertragingssverschijnselen, die, zooals boven bleek, somtijds belangrijke afmetingen kunnen aannemen. Waar voor homogene menging in den gastoestand reeds uren noodig waren, kan het geen verwondering wekken, dat hier een lange tijd zou moeten verlopen, voordat bij de samendrukking telkens thermodynamisch evenwicht is ingetreden. Waarschijnlijk verkrijgt men aan het oppervlak tusschen de beide fasen bij de compressie een klein gebied, waar een overgang tusschen de fasen van verschillende samenstelling en dichtheid plaats vindt, tengevolge waarvan de meniscus onder nevelvorming verdwijnt. Dit zal ook de reden zijn, dat Andrews waarnam, hoe, na het schijnbaar homogeen worden van de stof en opvolgende expansie, de meniscus weder ongeveer op dezelfde plaats te voorschijn kwam, waar hij verdwenen was. In den tijd tusschen de ver-

1) V. d. Waals, l. c. p. 56.

dwijning van den meniscus en de expansie verlopen was de menging dus nog weinig volkomen geworden; anders zou, zooals men gemakkelijk inziet, bij de expansie aanvankelijk, evenals bij de compressie, een minimale hoeveelheid van een vloeistofphase moeten zijn te voorschijn gekomen, enz.

Het is duidelijk, dat de juistheid dezer verklaring met behulp van ons roerdertje zal kunnen worden op de proef gesteld, doch evenzoo, dat waarnemingen, die hiertoe kunnen dienen, nog lastiger zullen zijn, dan de waarneming van het kritische punt bij enkelvoudige stoffen. Hier, evenals daar, komt het op groote standvastigheid van de temperatuur aan, terwijl het roerdertje met alle omzichtigheid moet gebruikt worden, omdat het door zijn beweging kleine temperatuurverhoogingen kan teweegbrengen. Hieruit verklaart het zich, dat mijn waarnemingen, die trouwens gedaan werden, voordat het mij bekend was, hoe volgens de theorie het verschijnsel moest plaats vinden, nog niet het geheele verloop der retrograde condensatie hebben opgeleverd, zooals dat boven werd voorspeld. Doch wel werd zeer duidelijk en meer dan eens geconstateerd, dat de relatieve hoeveelheid der dichtere phase bij de samendrukking begon met constante worden en tengevolge van voorzichtig roeren aanmerkelijk afnam. Zeer waarschijnlijk zal het mij dus gelukken bij het onderzoek,

dat ik zoo spoedig mogelijk hoop te hervatten, het voorspelde verschijnsel te verkrijgen tenzij het mocht blijken, dat er zich in den vorm van de plooi nog complicaties voordoen, die een anderen loop der scheiding met zich brengen. De definitieve waarden van bijeenhoorende drukken en volumina in de bedoelde toestanden zullen dan kunnen worden vastgesteld.

Op de beteekenis van het kritische punt werd reeds gewezen (blz. 26); Van der Waals is de eerste geweest, die op theoretische gronden heeft kunnen aantonen, dat de eigenschappen van dat punt bij een mengsel geheel andere zullen moeten zijn, dan bij een enkelvoudige stof, en dat dus de gewone betrekking tusschen kritische grootheden en constanten bij mengsels niet bestaat. Een wijze van berekening van de kritische grootheden, zooals Galitzine ¹⁾ die op het mengsel van Andrews toepast, kan dus slechts bij toeval goede uitkomsten opleveren.

Ook de wet van Pawlewski ²⁾, dat de kritische temperatuur van een mengsel uit die van de bestanddeelen door een evenredigheid kan worden gevonden, die bij vele vloeistofmengsels bij benadering schijnt door te gaan, is niet als een theoretische wet te beschouwen.

1) Wien. Ann. 41, p. 798.

2) Chem. Ber. 15.

Ter vergelijking zijn de waargenomen en berekende kritische temperaturen hieraan toegevoegd.

	waarg.	berek.
Chloormethyl	143.0	143.0
$\frac{3}{4}$	123.0	117.8
$\frac{1}{2}$	97.1	90.9
$\frac{1}{4}$	65.4	62.0
$\frac{1}{9}$	46.0	45.1
Koolzuur	31.0	31.0.

Ook Galitzine (l. c.) vond voor zijn mengsels geen overeenstemming tusschen berekende en waargenomen waarden.

VIERDE HOOFDSTUK.

Tabellen.

In de onderstaande tabellen vindt men de uitkomsten der isothermbepalingen: alleen de homogene toestanden zijn er in opgenomen. Bepalingen van begin- en eindpunt der condensatie, als niet met groote nauwkeurigheid verricht, worden onder voorbehoud medegedeeld. Ze zijn aangeduid door de teekens *b. c.* en *e. c.* (begin en einde condensatie). Bij het opmaken van het gemiddelde van den laatsten kolom, welks beteekenis uit het vervolg blijken zal, zijn genoemde punten buiten rekening gelaten. Een sterretje achter een waarneming wil zeggen een groote afwijking, die aan een toevallige fout moet worden toegeschreven.

A. Chloormethyl. $V_0 = 35,337 \text{ c.M}^3$.I. Isotherm 70° .

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
69.9	0.06941	15.045	116
—	0.06739	15.405	115
—	0.06547	15.74	115
—	0.06375	16.08	122
—	0.06184	16.42	111
70.0	0.06059	16.59	87 * <i>b. c.</i>
—	0.00287	17.6	(146) <i>e. c.</i>
			<hr/> 116

II. Isotherm 85° .

84.95	0.06873	16.17	121
—	0.06663	16.565	116
—	0.06407	17.07	112
—	0.06178	17.58	115
—	0.05942	18.10	112
—	0.05703	18.70	116
—	0.05463	19.32	117
—	0.05451	19.36	119
—	0.05222	19.96	114
—	0.04985	20.64	113
—	0.04732	21.45	119
—	0.04501	22.20	116 <i>b. c.</i>
—	0.00293	23.9	(137) <i>e. c.</i>
			<hr/> 116

III. Isotherm 100°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
100.05	0.06964	16.94	110 *
99.95	0.06650	17.64	125
—	0.06390	18.23	128
—	0.06081	18.98	131
—	0.05758	19.82	129
—	0.05458	20.72	138 *
—	0.05097	21.78	127
—	0.04714	23.10	127
—	0.04204	25.07	124
—	0.04019	25.87	124
—	0.03869	26.58	126
—	0.03685	27.47	127
100.0	0.03446	28.68	127
99.95	0.03092	30.61	125 <i>b. c.</i>
			<hr/> 127

IV. Isotherm 115°.

115.0	0.06833	18.23	128
—	0.06084	20.08	127
—	0.05583	21.53	125
—	0.05159	22.94	126
115.05	0.04699	24.70	129
—	0.04237	26.72	130
115.0	0.03795	28.90	128
115.05	0.03333	31.62	128
115.0	0.02890	33.40	62 *
—	0.02443	38.12	128
—	0.02174	40.46	129 <i>b. c.</i>
—	0.00343	42.2	131 <i>e. c.</i>
			<hr/> 128

V. Isotherm 130°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
130.05	0.06795	19.30	129
—	0.06168	20.95	126
—	0.05751	22.22	128
—	0.05237	23.99	126
—	0.04762	25.88	125
—	0.04251	28.28	124
—	0.03650	31.72	126
—	0.03036	36.11	126
—	0.02558	40.16	121
130.15	0.02096	45.07	125
—	0.01415	52.29	121 <i>b. c.</i>
—	0.00382	53.9	121 <i>e. c.</i>
			<hr/> 126

VI. Isotherm 145°.

145.15	0.06754	20.36	125
145.25	0.06077	22.34	131 *
—	0.05187	25.50	125
145.2	0.04490	28.63	119
—	0.03857	32.30	123
—	0.03254	36.65	120
145.15	0.02675	42.06	123
—	0.02088	49.05	122
145.25	0.01505	57.87	124
—	0.00984	65.20	123
145.2	0.00495	68.53	120
			<hr/> 123

VII. Isotherm 160°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
160.2	0.06848	21.06	123
—	0.05771	24.44	121
—	0.04792	28.57	117
—	0.03649	35.70	125
—	0.02762	43.88	120
—	0.01786	58.22	123
			<hr/> 122

VIII. Kritisch punt.

143.0	0.0065—68	64.98	
-------	-----------	-------	--

B. Eerste mengsel. $V_0 = 34.261$ c.M³.

Mengingsverhouding van CH₃Cl 0.750.

IX. Isotherm 55°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
54.9	0.06288	15.91	110
—	0.05869	16.47	23*
			<hr/> 110

X. Isotherm 70°.

69.9	0.06288	17.05	110
—	0.05988	17.73	108
—	0.05616	18.64	103
—	0.04932	20.69	116
			<hr/> 109

XI. Isotherm 85°. *

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
84.95	0.06258	18.22	99
—	0.04100	25.46	97
—	0.03848	26.77	109
—	0.03731	27.40	110
—	0.03615	28.05	113
—	0.03461	28.79	102
—	0.03320	29.78	114
—	0.03205	30.30	100
—	0.03081	31.22	109
			<hr/> 106

XII. Isotherm 100°.

99.75	0.06263	19.32	108
—	0.05447	21.75	108
—	0.04733	24.40	109
—	0.04009	27.835	105
99.7	0.03274	32.36	105
99.6	0.02652	37.48	111
—	0.02425	39.59	108
99.55	0.02118	42.92	111
			<hr/> 108

XIII. Isotherm 115°.

114.85	0.05942	21.34	106
114.9	0.04785	25.65	105
115.0	0.03481	33.21	113
—	0.02318	44.32	109
—	0.01718	52.55	105
—	0.01611	54.80	114
—	0.01291	58.49	96*
			<hr/> 109

XIV. Isotherm 130°.

Temp.	Vol.	Druk.	b.
130.05	0.06109	21.95	112
—	0.04696	27.56	108
—	0.03599	34.35	109
—	0.02425	46.38	110
—	0.01633	59.68	108
—	0.01342	71.72	?
—	0.01081	73.23	113
—	0.00736	83.60	118
130.15	0.00564 ⁵	90.83	119
			<hr/> 112

XV. Isotherm 145°.

145.15	0.06241	22.63	117
—	0.05254	26.36	113
—	0.04248	31.67	111
—	0.03385	38.27	109
—	0.02468	48.90	104
145.1	0.01642	64.93	106
145.15	0.00843	83.20	78 *
			<hr/> 110

XVI. Isotherm 160°.

160.15	0.06260	23.60	124 *
160.2	0.05532	26.34	114
—	0.04477	31.74	110
160.1	0.03542	38.76	107
160.2	0.02779	47.54	118
160.0	0.02067	59.41	109
160.2	0.02056	60.04	117
—	0.01639	69.94	107
160.2	0.01207	84.70	106
160.15	0.01034	92.52	107
			<hr/> 111

XVII. Kritisch punt.

Temp.	Vol.	Druk.
123.0	0.0070	77.

C. Tweede Mengsel. $V_0 = 40.555 \text{ c.M}^3$.

Mengingsverhouding 0.5024.

XVIII. Isotherm 55° .

Temp.	Vol.	Druk.	b.
54.7	0.05552	18.51	90
54.9	0.05239	19.49	92
54.7	0.04964	20.36	94
54.9	0.04607	21.64	96
—	0.04209	23.25	98
54.7	0.03856	24.85	99
54.75	0.03552	26.11	68 *
			95

XIX. Isotherm 70° .

70.0	0.05537	19.85	100
—	0.04934	21.87	99
70.05	0.04754	22.55	99
69.9	0.04218	24.87	100
70.0	0.03854	26.73	102
69.9	0.03435	29.19	100
—	0.03040	31.93	98
—	0.02645	35.32	103
			100

XX. Isotherm 85°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
84.9	0.05557	20.92	96
84.85	0.04951	23.08	90 *
—	0.04649	24.39	98
—	0.04232	26.39	100
84.75	0.03961	27.84	99
84.85	0.03433	31.25	101
84.75	0.03070	34.07	101
84.85	0.02734	37.13	99
84.95	0.02298	41.98	98
84.75	0.01916	47.31	99
84.85	0.01600	52.60	100
			<hr/> 98

XXI. Isotherm 100°.

100.05	0.05556	22.10	95
100.1	0.04929	24.56	98
100.2	0.04530	26.41	97
100.45	0.04168	28.36	95
100.15	0.03847	30.32	98
100.0	0.03458	33.08	99
100.25	0.03161	35.60	100
100.0	0.02695	40.24	99
99.95	0.02288	45.44	99
100.05	0.01932	51.15	99
100.15	0.01562	58.68	97
100.25	0.01141	69.96	99
			<hr/> 98

XXII. Isotherm 115°.

114.95	0.05460	23.65	103
—	0.04994	25.01	104
115.1	0.04620	27.34	92 *
115.0	0.04220	29.64	102

Temp.	Vol.	Druk.	b.
—	0.03830	32.18	100
—	0.03427	35.36	102
114.9	0.03044	38.92	100
—	0.02673	43.13	97
114.7	0.02304	48.40	100
115.0	0.01885	56.11	99
—	0.01534	64.63	99
			<hr/> 100

XXIII. Isotherm 130°.

129.15	0.05561	24.37	107
129.3	0.04987	26.84	100
129.05	0.04595	28.88 ⁵	106
—	0.04294	30.69	109
129.1	0.03824	33.90	103
129.15	0.03464	36.91	104
129.1	0.03009	41.51	102
129.15	0.02699	45.40	103
—	0.02310	51.45	104
129.25	0.01927	59.16	103
—	0.01535	69.54	99
			<hr/> 104

XXIV. Isotherm 145°.

145.25	0.05387	26.32	104
—	0.04625	30.19	102
145.05	0.04235	32.70	108
145.15	0.03867	35.36	100
145.2	0.03440	39.14	99
145.15	0.03163	42.07	100
—	0.02700	47.97	95
—	0.02421	52.52	97
—	0.01901	63.59	96
145.25	0.01490	76.39	96
			<hr/> 99

XXV. Isotherm 160°.

Temp.	Vol.	Druk.	b.
160.2	0.05529	26.79	98
—	0.04287	33.77	98
—	0.03512	40.37	102
160.1	0.02979	46.47	96
160.2	0.01672	74.61	95
			<hr/> 98

XXVI. Kritisch punt.

97.1	0.0070	83.5	
------	--------	------	--

D. Derde mengsel. $V_0 = 39.129$ c.M³.

Mengingsverhouding 0.2488.

XXVII. Isotherm 21.6°.

21.65	0.05314	17.54	89
—	0.05047	18.30	86
—	0.04825	19.06	102 *
21.85	0.04560	19.905	87
—	0.04454	20.25	80
			<hr/> 85

XXVIII. Isotherm 35.0°.

35.0	0.05251	18.82	84
35.2	0.04635	20.94	87
35.0	0.04337	22.10	87
34.8	0.03913	24.01	87
35.0	0.03578	25.82	90
35.05	0.03146	28.49	87
34.95	0.02867	30.39	80
			<hr/> 86

XXIX. Isotherm 55°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
54.9	0.05292	20.29	79
—	0.04294	24.35	87
54.7	0.03836	26.74	87
—	0.02438	38.20	88
—	0.01950	44.59	87
54.9	0.01600	50.50	88
54.8	0.01474	52.88	85
			<hr/> 86

XXX. Isotherm 70°.

70.1	0.05246	21.68	80
69.8	0.04288	25.89	87
70.0	0.03557	30.37	85
69.95	0.02693	38.08	86
69.9	0.02338	42.50	88
70.0	0.01915	49.15	87
69.8	0.01556	56.61	90
70.1	0.01018	71.19	86
			<hr/> 86

XXXI. Isotherm 100°.

99.95	0.05223	24.23	93
—	0.04243	29.125	79
99.8	0.03550	34.15	86
99.95	0.02856	41.13	84
—	0.02368	48.05	84
99.85	0.02079	53.49	90
99.95	0.01763	60.68	87
—	0.01587	65.56	86
—	0.01123	83.58	87
—	0.00973	91.52	88
			<hr/> 86

XXXII. Isotherm 130°.

Temp.	Vol.	Druk.	<i>b.</i>
129.6	0.05336	26.04	89
129.75	0.04653	29.57	87
—	0.04256	32.08	86
129.8	0.03536	37.96	87
—	0.02141	42.12	82
129.75	0.02696	48.16	83
129.95	0.02305	55.19	84
130.0	0.01974	62.80	82
129.75	0.01530	77.03	82
129.9	0.01229	91.63	86
			<hr/> 85

XXXIII. Kritisch punt.

65.4	0.0070	81
------	--------	----

VIJFDE HOOFDSTUK.

Toestandsvergelijkingen.

Allereerst werd nu getracht een toestandsvergelijking voor het chloormethyl op te stellen. Nemen we aan de formule van Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R T$$

waarin R bij onze eenheden deze waarde heeft:

$$R = (1 + a)(1 - b) \frac{1}{273}$$

dan wordt uit de waarden van kritische temperatuur en druk gevonden:

$$a = 0.01546, \quad b = 0.00297, \quad R = 0.003709.$$

De slechte overeenstemming tusschen de waarde van het kritisch volumen (0.0068) en $3b$ springt aanstonds

in het oog. Men weet, hoe de bedoelde betrekking $v_k = 3b$ nimmer bevestigd is gevonden en wel steeds in dien zin afwijking bestaat, dat $v_k < 3b$, waarmede ons resultaat in harmonie is ¹⁾. De isotherm van 145°, die even boven de kritische temperatuur ligt, is zeer geschikt om de waarde van de constanten op de proef te stellen. Dit geschiedde aldus, dat met de waarden van a en R uit de waargenomen p en v de b berekend werd. Zoo werd achtereenvolgens gevonden:

$$b = 0.00225, 230, 222, 218, 224, 228, 239, 253, 275, \\ 293, 273.$$

Van de vijfde waarneming af (vol. = 0.03857) stijgt de waarde van b regelmatig en vrij sterk. Slechts de laatste waarde maakt hierop een uitzondering; doch dit behoeft geen verwondering te wekken, omdat het volumen van het gas tot 0.00495 is gedaald, d.i. beneden de waarde van $2b$, beneden welke grens, zooals uit de afleiding van Van der Waals blijkt, de formule met constante b niet blijft doorgaan. De berekende b is veel kleiner dan de b , uit de kritische grootheden afgeleid; slechts bij het volumen 0.00984 verschilt de berekende b weinig van 0.00297. Inderdaad ligt die waarneming ook het meest in de buurt van het kritische punt, en het is een bevestiging van de nauwkeurigheid der

1) Zie o.a. A. Nadeschdin, Exn. Rep. 23.

proeven, dat voor de beide bedoelde punten ongeveer dezelfde waarden der constanten gelden. Doch nu blijkt tegelijk, dat de waarden, uit het kritisch punt afgeleid, de isothermen niet kunnen voorstellen. Een betere overeenstemming tusschen de berekende b 's is te verkrijgen door een andere a aan te nemen. Met $a = 0.0180$ en dezelfde R van boven berekent men de volgende b 's:

$$b = 0.00375, 379, 368, 361, 364, 363, 365, 371, 375, \\ 366, (302). \text{ Gem. } 369,$$

die, op de laatste waarde na, vrij voldoende overeenstemmen; doch nu wordt natuurlijk niet meer aan de kritische grootheden voldaan. Men vindt nl.:

Kritische temp. 116° , kritische druk 49 atmosferen.

En tracht men vervolgens, van deze slechte overeenstemming afziende, de andere isothermen met diezelfde a , b en R voor te stellen, dan gelukt dat in het geheel niet. Men zou nu voor elke temperatuur een bijeenbehoorend paar waarden van a en b kunnen berekenen en die als de constanten voor iedere temperatuur beschouwen. Neemt men echter een met de temperatuur veranderlijke a , of a en b beiden, aan, dan staat de waarde van R niet meer vast. (De bovenstaande berekening van de kritische grootheden, waarbij van de vroegere waarde van R en constante a en b werd gebruik gemaakt, is dus eigenlijk ook niet geoorloofd; doch de uitkomst, dat

de berekening met de gewijzigde constanten een geheel verkeerd kritisch punt oplevert, blijft natuurlijk gelden.) In elk geval moet deze betrekking bestaan:

$$R = (1 + a_0) (1 - b_0) \frac{1}{273}$$

en a_0 en b_0 , d. w. z. de waarden der constanten bij 0° , zijn niet uit de proeven af te leiden. Indien de dichtheid van chloormethyl bij 0° en 1 atmosfeer, met de bepaling waarvan ik op dit oogenblik nog bezig ben, bekend was, zou men R kunnen vinden. Noemt men d_0 de dichtheid onder die omstandigheden en d_t de theoretische dichtheid van het gas, dan heeft men:

$$d_0 : d_t = R : \frac{1}{273} \quad R = \frac{1}{273} \frac{d_0}{d_t}.$$

Doch ook, indien de R bekend was, zou het vaststellen van de a en b bij iedere temperatuur groote moeilijkheid opleveren; ze zouden nl. alleen kunnen gelden voor den gastoestand en den vloeistoestand niet kunnen beschrijven; dit is zelfs zoozeer waar, blijkens de uitkomst voor de kritische grootheden, dat de isothermen boven ongeveer 120° geen knik meer zouden vertoonen, hoewel het kritisch punt eerst bij 143° ligt. Moet men echter de a en b alleen uit de grootere volumina afleiden, dan blijft er, gelijk reeds uit de tabelletjes van blz. 44 en 45 blijkt, in de waarde der constanten een zoodanige speling over, dat de gevolgtrekkingen over het verband

met dezelfde grootheden bij mengsels geheel onzeker zouden worden. Daar het er bovendien bij sommige toepassingen om te doen zal zijn, van de toestandsvergelijking, zoo mogelijk, ook in den vloeistofoestand gebruik te maken, is het beter een vorm te bezigen, die blijkens de ervaring bij andere stoffen de waarnemingen binnen ruimere grenzen kan voorstellen. Dat de formule van Van der Waals hier faalt, is bekend en heeft reeds velen er toe gebracht op theoretische gronden in de formule wijzigingen aan te brengen ¹⁾ of uit nieuwe onderstellingen andere vergelijkingen af te leiden ²⁾. Al gaat men echter van de meest eenvoudige onderstellingen omtrent de moleculen en moleculaire werkingen uit, steeds stuit men op niet overwonnen mathematische moeilijkheden, zoodat er ten slotte constanten zonder physische beteekenis of onbekende functies in de uitkomst overblijven. Zoo kan het ons niet verwonderen, dat men er toe gekomen is, voor de meer of minder theoretische, zuiver empirische formules in de plaats te stellen. Thiesen ³⁾ stelde een formule voor, die de opklimmende machten der dichtheid bevat. Een poging, om deze voor het chloormethyl te gebruiken, faalde, doordat het aantal termen,

1) O. a. Clausius, Wied. Ann. 9, 14. Sarrau, Compt. rend. 401.

2) O. a. Natanson, Kinetische Theorie unvollkommener Gase. Inauguraldiss. Dorpat, 1887.

3) Wied. Ann. 24.

dat noodig was, te groot werd, bij de temperatuur van 145° bijna even groot als het aantal der bepaalde punten. Een vrij goede overeenstemming werd verkregen met de formule Clausius, die behalve een met de temperatuur veranderlijke attractieconstante, nog een nieuwe volumencostante bevat. Ze luidt:

$$\left\{ p + \frac{a}{(v + \beta)^2} \right\} (v - b) = RT,$$

waarin β , b en R constanten zijn, a daarentegen een functie van de temperatuur. In zijn eerste verhandeling nam Clausius de a omgekeerd evenredig aan de temperatuur, en toonde aan, dat de waarnemingen van Andrews over koolzuur dan vrij goed door de formule worden weergegeven; later koos hij een meer algemeene temperatuurfunctie, die o. a. voor aether goede resultaten opleverde. De vorm $a = \frac{K}{T}$ werd nu ook voor het chloormethyl op de proef gesteld. Te dien einde werden uit de kritische grootheden, temperatuur en druk, K en $b + \beta$ berekend, met behulp van de bekende formules:

$$\frac{R T_k}{8 p_k} = b + \beta \quad K = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^3}{p_k}$$

waarin de index k de kritische grootheden aanwijst. Hierbij moest een voorloopige waarde voor R worden aangenomen. Voor de bepaling van b en β afzonderlijk, benevens van R , werd de isotherm van 145° gebezigd.

Met de K en een willekeurig aangenomen β , benevens de voorloopige waarde van R , werden uit de waarnemingen de b 's berekend, en de β zoolang gevariëerd, totdat de b 's constant geworden waren en de $b + \beta$ ongeveer gelijk aan de berekende waarde er van. Nu werd de R vastgesteld met behulp van de formule:

$$\left\{ 1 + \frac{K}{273(1 + \beta)^2} \right\} (1 - b) = R \cdot 273$$

en nu met de nieuwe R de geheele berekening herhaald van het begin af.

Op die wijze werden ten slotte de volgende waarden gevonden:

$$K = 6.5586, \quad b + \beta = 0.00300, \quad R = 0.003746, \\ \beta = 0.00175 \text{ dus } b = 0.00125.$$

Ter vergelijking met de uitkomsten der isotherm-bepalingen, zijn in de tabellen I—VII de berekende b 's aangegeven. De overeenstemming der waarden uit dampvolumina afgeleid bij één temperatuur is zeer voldoende; vooral wanneer men in aanmerking neemt den grooten invloed, die onvermijdelijke afleesfouten op de waarde van b hebben. In de waarde van b bij verschillende temperaturen is een zekere gang niet te miskennen. Het is niet onwaarschijnlijk, dat hierin nog verbetering te brengen zou zijn, door de constanten kleine wijzigingen te doen ondergaan en geen direct gebruik te maken van

de kritische gegevens. De hiervoor vereischte berekeningen, die zeer langdradig zijn ¹⁾, meende ik te mogen achterwege laten, omdat bij de berekening der proeven van enkele gegevens gebruik gemaakt moest worden, die niet nauwkeurig bekend zijn. De onbekende uitzettings-coëfficiënt van CH_3Cl heeft slechts invloed op de volume-eenheid en kan hier buiten rekening gelaten worden; in aanmerking komen echter v. n. de correcties van de kwikthermometers (zie blz. 11) en die voor den luchtmanometer, vooral bij lage drukken (zie blz. 12). Of deze laatste onzekerheid wellicht de eenigszins lagere waarde van b bij 70 en 85° teweegbrengt, kan vooralsnog moeilijk beslist worden. Moge spoedig een eind komen aan de onzekerheid, die de tegenstrijdigheid van de waarnemingen van Regnault en Amagat, om slechts die te noemen, oplevert.

Het schijnt dus gewaagd nu reeds vast te stellen, dat de temperatuurfunctie van a bij chloormethyl binnen de grenzen der waarnemingen een andere is dan $\frac{K}{T}$, al heeft de ondervinding bij andere stoffen geleerd, dat die wet van afhankelijkheid zeker niet absoluut doorgaat.

Er is trouwens een bijzondere reden, waarom ik me liefst aan dezen vorm van de toestandsvergelijking houd. Voor het andere bestanddeel van mijn mengsels nl., het

1) Zie o. a. Sarrau, Compt. rend. 94.

koolzuur, geldt die, gelijk reeds boven werd opgemerkt, bij benadering eveneens en het is van groot belang zoo veel mogelijk voor bestanddeelen en mengsels zich van één vorm te bedienen.

Wat de beginpunten der condensatie aangaat, de hieruit afgeleide waarden van b stemmen goed met de overigen behalve bij 70° , waar aan een toevallige fout te denken is. Hetzelfde kan gezegd worden van de eindpunten bij hoogere temperatuur (130° , 115°) doch met afnemende temperatuur ziet men het verschil belangrijk klimmen. Zelfs zijn de verschillen veel grooter dan uit de onnauwkeurigheid der waarnemingen valt af te leiden. Ook de formule van Clausius met de boven medegedeelde constanten kan dus den geheelen loop der isothermen bij lagere temperatuur niet beschrijven. Ook is het mij niet gelukt de constanten zoo te wijzigen, dat dit bezwaar vervalt.

Gaan we nu de constanten van koolzuur na.

De waarden, die Clausius opgeeft, zijn de volgende:

$$K = 2.0935, \quad \beta = 0.000977, \quad b = 0.000843, \\ R = 0.003688.$$

Deze waarden van constanten gelden bij ongecorrigeerde luchtmanometeraflezingen ¹⁾, wat aan Galitzine ²⁾,

1) Clausius, Wied. Ann. 9.

2) Wied. Ann. 41.

die dezelfde waarden gebruikte, maar ze aan een stuk van Blümcke ontleende, ontsnapt schijnt te zijn. De omrekening dier constanten voor atmosferen zou een langdradig, maar dankbaar werk zijn. Voor koolzuur bestaan echter constanten, die voor atmosferen gelden, nl. die van Sarrau ¹⁾:

$$K = 2.0920, \quad \beta = 0.000949, \quad b = 0.000866,$$

$$R = 0.003663.$$

Ze zijn afgeleid uit de waarnemingen van Amagat over koolzuur ²⁾. Blijkens de waarde van R heeft Sarrau als volume-eenheid het theoretische volumen bij 0° en 760 m.M. aangenomen. Om ze voor mijn volume-eenheid nl. het werkelijke volumen bij 0° en 760 m.M. om te rekenen, zou de verhouding van de beide eenheden nauwkeurig bekend moeten zijn. Ze is af te leiden uit dichtheidsbepalingen bij 0° en 760 m.M. en de afwijkingen van de wet van Boyle beneden 1 atmosfeer. Uit de berekening blijkt, dat de R van Clausius zeker niet meer dan 0.001 van de juiste waarde verschilt en, daar de gegevens voor de berekening toch niet volkomen vaststaan, heb ik de waarde van R in de formule van Clausius als juist aangenomen en dus als de verhouding der eenheden $\frac{0.003688}{0.003663}$

1) Compt. rend. 94.

2) Ann. de chim. et de phys. (5) 22.

en met deze verhouding K , β en b van Sarrau op de door mij gebezigde volumeeenheid omgerekend.

Zoo vond ik:

$$K = 2.1206, \quad \beta = 0.000956, \quad b = 0.000872, \\ R = 0.003688.$$

Slechts K wijkt eenigszins aanmerkelijk van de waarde van Clausius af; de b van Sarrau is nog iets grooter dan die van Clausius $87 > 84$, de β iets kleiner $96 < 98$. Berekent men met deze nieuwe constanten en met die van Clausius eenzelfde isotherm, dan vindt men grootere verschillen, dan men verwachten zou. Daar de herleiding van Sarrau's constanten onzeker is, heb ik me bij de berekeningen van de waarden van Clausius bediend en de correcties van Amagat aan de drukken aangebracht.

Het zoeken naar formules, die het gedrag der mengsels voorstellen, wordt een lastig werk. Het hulpmiddel, dat we bij het chloormethyl bezigden, om benaderde waarden voor de constanten te vinden, nl. uit de kritische gegevens, kan hier niet worden gebruikt, omdat, gelijk werd opgemerkt, het kritische punt bij mengsels geheel andere eigenschappen heeft dan bij enkelvoudige stoffen en dus ook de eenvoudige betrekkingen tusschen die gegevens en de constanten niet bestaan.

Dat de formule van Van der Waals zou zijn toe te

passen zal wel niemand verwachten, na de resultaten hiermede bij het chloormethyl verkregen. Voor een mengsel van twee stoffen is de gedaante dier formule dezelfde als voor één stof, terwijl de constanten dezen vorm hebben ¹⁾:

$$a = a_1(1 - x)^2 + 2 a_{12}x(1 - x) + a_2x^2$$

$$b = b_1(1 - x)^2 + 2 b_{12}x(1 - x) + b_2x^2.$$

Ware deze te gebruiken, dan zou het vraagstuk heel wat eenvoudiger worden en zich tot de bepaling van twee constanten a_{12} en b_{12} laten terugbrengen.

Reeds werd er op gewezen (blz. 46) dat bij de enkelvoudige stoffen voor iedere temperatuur een afzonderlijke a en b zouden moeten worden afgeleid; hetzelfde geldt natuurlijk voor de mengsels en de a_{12} en b_{12} , die men uit die constanten zou moeten berekenen, zouden ook voor elke temperatuur andere waarden verkrijgen. De speling, die in de a en b mogelijk is, zou nu echter het vinden van betrouwbare a_{12} 's en b_{12} 's, waar het om te doen zou zijn, onmogelijk maken.

Nemen we de formule van Clausius, dan bestaat het bezwaar, dat door de invoering van de β , die geen theoretische beteekenis heeft, de a haar uitsluitend karakter van aantrekkingsconstante verloren heeft, dat derhalve

1) Lorentz, Wied. Ann. 12.

een dergelijke betrekking als de bovenstaande niet behoeft te bestaan; en hoe zal het zijn met de b en de β voor de mengsels? Men zou kunnen meenen, dat de onbekende betrekkingen tusschen de a en de a_1 en a_2 , de β en de β_1 en β_2 , de b en de b_1 en b_2 , uit de berekende constanten zouden kunnen worden afgeleid; ieder, die dergelijke berekeningen, als waarvan hier sprake sprake is, zelf uitgevoerd heeft, zal inzien, dat dit onmogelijk is, omdat men altijd wijzigingen in een der constanten kan compenseeren door overeenkomstige verandering van de anderen. De eindwaarden blijven dus altijd onzeker, tenzij men bepaalde betrekkingen heeft, waaraan de constanten voldoen moeten, wat hier nu juist niet het geval is. Dan eerst zouden gevolgtrekkingen mogelijk zijn, wanneer de formule van Clausius zelf een theoretischen grondslag had, zoowel voor enkelvoudige stoffen als voor mengsels; de poging om dit te bereiken, onlangs door Galitzine aangewend¹⁾, kan ik niet als gelukt beschouwen. De wijze, waarop Clausius' vorm wordt verkregen, schijnt hier en daar uit een theoretisch oogpunt bedenkelijk en verraadt duidelijk op welk vooraf vastgesteld doel het afgaat. De vormen, die voor een mengsel worden opgesteld, hebben nog uit een practisch oogpunt het bezwaar, dat ze samengevoegd tot één toestandsvergelijking een

1) Wied Ann. 41.

vrij ingewikkelden vorm opleveren. Dit zou ons niet mogen afschrikken, indien de afleiding theoretisch juist was, omdat het a priori volstrekt niet behoeft vast te staan, dat het gedrag van mengsel door een even eenvoudige formule zal zijn voor te stellen, als dat van de bestanddeelen. Nu echter meen ik den vorm zoo eenvoudig mogelijk te kunnen kiezen: de constanten missen dan een physisch karakter en de formules zijn niet meer dan empirische.

In verband met de overweging van boven over de speling, die er in de waarde der constanten bestaat, werd nu a priori aangenomen de R te kiezen tusschen $R_1(\text{CH}_3\text{Cl})$ en de $R_2(\text{CO}_2)$ in, evenredig aan de samenstelling, de b op dezelfde wijze tusschen b_1 en b_2 en dan a 's en β 's te zoeken, die met de aangenomen b 's en R 's de isothermen konden beschrijven. Dat de R 's werkelijk op die wijze tusschen de beide andere gekozen moeten worden, is onzeker en zal eerst kunnen blijken uit de reeds besproken bepalingen van de dichtheid bij 0° en 1 atmosfeer. Voor de evenredigheid der b 's is niet meer te zeggen, dan dat het mij daarmede beter gelukte, goede β 's en a 's af te leiden, dan bijv. omgekeerd uit evenredige β 's bijeenbehoorende b 's en a 's. Voor de b van koolzuur werd genomen 0.00075; de waarde van Clausius 0,00084 geldt, zooals boven (blz. 51) werd opgemerkt, niet voor atmosferen en een voorloopige beschouwing van de richting, waarin de

omrekening van Clausius' constanten de b zouden doen veranderen, leerde mij, dat deze waarschijnlijk daardoor iets kleiner zou worden. Ik koos daarom 0.00075. Dat zoowel deze waarde als die van R niet volkomen vaststaan, doet niet veel ter zake, daar het er nu toch om te doen is, formules te vinden, die de isothermen kunnen beschrijven. We mogen de formules dus slechts als voorloopige beschouwen. Dat ik met de afleiding niet tot later heb gewacht, ligt hierin, dat ik me voor de berekeningen van Hoofdstuk VI liever van formules, dan van een graphische interpolatie wilde bedienen, welke mij bij een matig aantal punten, die op de isothermen moeten liggen, veel onzekerder voorkomt. Dit blijkt reeds hieruit, dat met de gevonden formules kleine rekenfouten werden ontdekt, die bij het opmaken der graphische isothermen aan mijn aandacht ontsnapt waren. Voor de berekening van ψ (Hoofdstuk VII) zijn de formules bovendien geheel onmisbaar.

Slechts bij het tweede mengsel is het gelukt voor de a den vorm $\frac{K}{T}$ te gebruiken; om dit te bereiken moest de β een betrekkelijke groote waarde verkrijgen, zoodat een geregelde overgang van de β 's bij de mengsels en bestanddeelen verbroken is. De voorstelling van de isothermen van het eerste en derde mengsel vereischen een eenigszins andere temperatuurfunctie voor a . Slechts bij benadering voldoen de a 's aan de betrekking $\frac{K}{T}$. Hieronder

zal men derhalve, naast de waarde van K voor de drie mengsels, de gecorrigeerde waarden van a bij iedere temperatuur voor het eerste en derde mengsel aantreffen. Bij de berekeningen moet natuurlijk van de laatste waarden worden gebruik gemaakt. Een bepaalde vorm voor de functie $a = f(T)$ werd niet gezocht. Met die constanten werden de verschillende b 's berekend, die in de Tabellen te vinden zijn. Bij het eerste mengsel komen soms iets grootere verschillen tusschen de b 's voor. Het is niet onmogelijk, dat bij de eerste isothermen, waar van het roerdertje gebruik gemaakt werd, (speciaal de isotherm van 85°) te spoedig werd afgelezen, en dus kleine temperatuurverschillen van invloed geweest zijn.

De constanten van de mengsels zijn de volgende:

	K	β	b	R
Chloormethyl	6.559	0.00175	0.00125	0.003746
Eerste mengsel $\frac{3}{4}$ CH_3Cl	(4.92)	0.00138	0.00110	0.003731
Tweede „ $\frac{1}{2}$ „	4.01	0.00163	0.00098	0.003717
Derde „ $\frac{1}{4}$ „	(2.86)	0.00117	0.00085	0.003702
Koolzuur	(2.09)	(0.00098)	(0.00075)	0.003688

De waarde der attractieconstanten a voor het eerste en derde mengsel, waarmede de b 's berekend zijn, vindt men in de beide volgende tabellen:

Eerste mengsel.		Derde mengsel.	
Temp.	a	Temp.	a
55°	0.01608	21.75°	0.009843
70°	0.01511	35°	0.009339
85°	0.01421	55°	0.008770
100°	0.01340	70°	0.008387
115°	0.01280	100°	0.007669
130°	0.01220	130°	0.007036
145°	0.01162		
160°	0.01124		

Na wat boven over de beteekenis van de constanten gezegd is, speciaal over de waarde van β , die niet evenredig aan de samenstelling gekozen kon worden, is het duidelijk, dat de K 's niet meer goed vergelijkbaar zijn. Nemen we voor een oogenblik aan, dat toch nog tusschen de K 's dezelfde betrekking zou kunnen bestaan, als in de formule van Van der Waals tusschen de a 's (blz. 54), en berekenen we uit de K 's voor de drie mengsels de K_{12} (met een dergelijke beteekenis als daar a_{12}), dan vinden we:

$$^{3/4} 2.93, \quad ^{1/2} 3.69, \quad ^{1/4} 3.39.$$

Dat deze zoo slecht overeenstemmen kan geen verwondering wekken en bewijst, dat de formule inderdaad niet geldt, wat voornamelijk aan den invloed van β is toe te schrijven.

Omtrent de R 's kan nog worden opgemerkt, dat voor het eerste en derde mengsel de betrekking tusschen R

en de andere constanten bij 0° niet kan worden op de proef gesteld, omdat de a als functie van de temperatuur onbekend is; bij het tweede mengsel vinden we, aannemende dat $a = \frac{K}{T}$ blijft doorgaan tot 0° toe, $R = 0.003713$, met de aangenomen waarde slechts 0.001 verschillende. Dit verschil is niet grooter, dan men kon verwachten.

De eenige, die, behalve Galitzine (blz. 55), voorzoover mij bekend is, voor een mengsel een toestandsvergelijking heeft opgesteld; is Margules ¹⁾. Het gelukte hem de waarnemingen van Andrews met het mengsel 3 CO_2 en 4 N_2 door de vergelijking van Clausius voor te stellen. Stellen we hier de waarden der constanten, die hij berekend heeft, naast die van koolzuur en stikstof ²⁾:

	K	β	b	R
Stikstof	0.4464	0.000263	0.00136	0.003663
Mengsel	0.953	0.00015	0.00140	0.003674
Koolzuur	2.121	0.00096	0.00087	0.003688

Hier is niet de minste regelmaat te ontdekken; de b en β liggen beide buiten dezelfde grootheden voor de bestanddeelen.

1) Wien. Ber. 97.

2) Sarrau, Compt. rend. 94

ZESDE HOOFDSTUK.

Toepassing van de vergelijkingen.

Om eenig denkbeeld te verkrijgen van den invloed der menging op verschillende experimenteele grootheden, heb ik berekend: de afwijking van de wet van Dalton en de drukvermeerdering door menging der bestanddeelen.

Om deze binnen niet al te nauwe grenzen te leeren kennen, was het noodig van de toestandsvergelijkingen gebruik te maken buiten het gebied der waarnemingen, waarvoor ze gelden. Deze extrapolatie werd slechts naar de zijde van de groote volumina toegepast en is dus niet gevaarlijk. Al zullen derhalve de uitkomsten zeker weinig van de juiste waarden verschillen, absoluut nauwkeurig zijn ze niet.

De berekeningen over de wet van Dalton behoeven geen verdere toelichting. Sommige punten, zoowel bij de mengsels als bij het chloormethyl liggen op het theoretisch deel der isothermen; waarden, bij wier berekening dergelijke punten te pas komen, zijn in de tabellen onderstreept. Indien ik voor de bedoelde punten in plaats van den theoretischen druk, den druk van verzadigden damp genomen had, zouden natuurlijk andere afwijkingen gevonden zijn.

Voor de drukverandering bij menging (blz. 64) werden de volumina van CO_2 en CH_3Cl bij gelijken druk berekend, en vervolgens de druk van het mengsel bij een volumen gelijk aan de som der partieele volumina.

Het verdient opmerking, dat bij al deze beschouwingen de afwijking van de wet van Dalton en de drukveranderingen bij 1 atmosfeer verwaarloosd worden, omdat de hierop betrekking hebbende waarnemingen nog niet zijn afgeloopen. De orde van grootte, die deze hebben zullen, kan worden opgemaakt uit bepalingen bij andere mengsels onder dezelfde omstandigheden ¹⁾. Spoedig blijkt dan, dat de mogelijke fout ten opzichte van de gevonden afwijkingen zeer gering is en dus de resultaten niet merkbaar zou kunnen wijzigen.

1) Zie o. a. Braun, Wied. Ann. 34.

Afwijking van de wet van Dalton.

Vol. Meng.	T. 433.0	403.3		373.0		343.0			
		<i>p.</i>	Δ	<i>p.</i>	Δ	<i>p.</i>	Δ	<i>p.</i>	Δ
0.015	$\frac{3}{4}$	74.43	-5.9	62.8	-6.8	50.0	-8.9 ⁵	35.7	-11.7
	$\frac{1}{2}$	81.14	-9.1	71.3	-9.9	60.0	-11.9	48.8	-13.2
	$\frac{1}{4}$	—	—	78.5	-7.4	68.3	-8.8	57.7	-10.4
0.030	$\frac{3}{4}$	44.5	-1.6	39.7	-2.0	34.5	-2.6	28.93	-3.35
	$\frac{1}{2}$	46.2	-2.9	41.8	-3.2	37.0	-3.7	32.31	-4.10
	$\frac{1}{4}$	—	—	43.9	-2.1	39.5	-2.5	34.94	-2.96
0.045	$\frac{3}{4}$	31.58	-0.78	28.59	-0.96	25.46	-1.22	22.13	-1.55
	$\frac{1}{2}$	32.30	-1.38	29.50	-1.52	26.55	-1.78	23.62	-1.95
	$\frac{1}{4}$	—	—	30.50	-0.93	27.69	-1.16	24.83	-1.36
0.060	$\frac{3}{4}$	24.46	-0.46	22.30	-0.56	20.06	-0.70	17.72	-0.90
	$\frac{1}{2}$	24.83	-0.81	22.79	-0.89	20.66	-1.04	18.55	-1.14
	$\frac{1}{4}$	—	—	23.35	-0.55	21.30	-0.66	19.23	-0.78

$$\Delta = p - (p_1 + p_2).$$

De Δ is overal negatief; zooals bekend is komen in den regel slechts bij zeer hooge drukken positieve waarden van Δ voor ¹⁾. Hij wordt grooter met afnemend volumen en afnemende temperatuur. Ook dit is overeenstemmig met de uitkomst van Andrews. Bij het mengsel $\frac{1}{2}$ is Δ zonder uitzondering het grootst. Bij hooge temperatuur en kleine volumina schijnt het maxi-

1) Voor de berekeningen over de proeven van Andrews, Phil. Trans. 178 vergelijke men Margules, Wien. Ber. 97. Galitzine, Wied. Ann. 41.

mum der afwijking te liggen bij een mengsel, waarvoor x een weinig kleiner is dan $\frac{1}{2}$; daar toch zijn de afwijkingen bij het mengsel $\frac{1}{4}$ grooter dan bij $\frac{3}{4}$. Naarmate de temperatuur afneemt en het volumen grooter wordt komt het maximum te liggen bij een mengsel $> \frac{1}{2}$.

Drukverandering bij menging.

Atmosf.	Meng.	T. 433.0	403.0	373.0	343.0
10	$\frac{3}{4}$	10.06	10.07	10.08	10.08
	$\frac{1}{2}$	10.04	10.05	10.07	10.10
	$\frac{1}{4}$	—	10.06	10.07	10.09
30	$\frac{3}{4}$	30.67	30.85	31.20	—
	$\frac{1}{2}$	30.56	30.81	31.25	—
	$\frac{1}{4}$	—	30.78	31.06	—
50	$\frac{3}{4}$	52.4	54.4	—	—
	$\frac{1}{2}$	52.1	54.3	—	—
	$\frac{1}{4}$	—	53.1	—	—

In deze tabel zijn alleen opgenomen zoodanige punten, waarbij van een werkelijke menging in damptoestand sprake is, dus geen punten op de theoretische isothermen. De waarden schijnen vrij onregelmatig verdeeld. Slechts de invloed van temperatuur en druk is duidelijk zichtbaar.

De verandering blijkt nu overal te zijn een drukvermeerdering geheel in overeenstemming met de directe waarneming (blz. 18). Dergelijke resultaten verkregen bij hun mengsels Andrews¹⁾ en langs anderen weg Braun²⁾.

1) Zie Marg. Wien. Ber 97.

2) Braun, Wied. Ann. 34,

ZEVENDE HOOFDSTUK.

Het ψ -vlak.

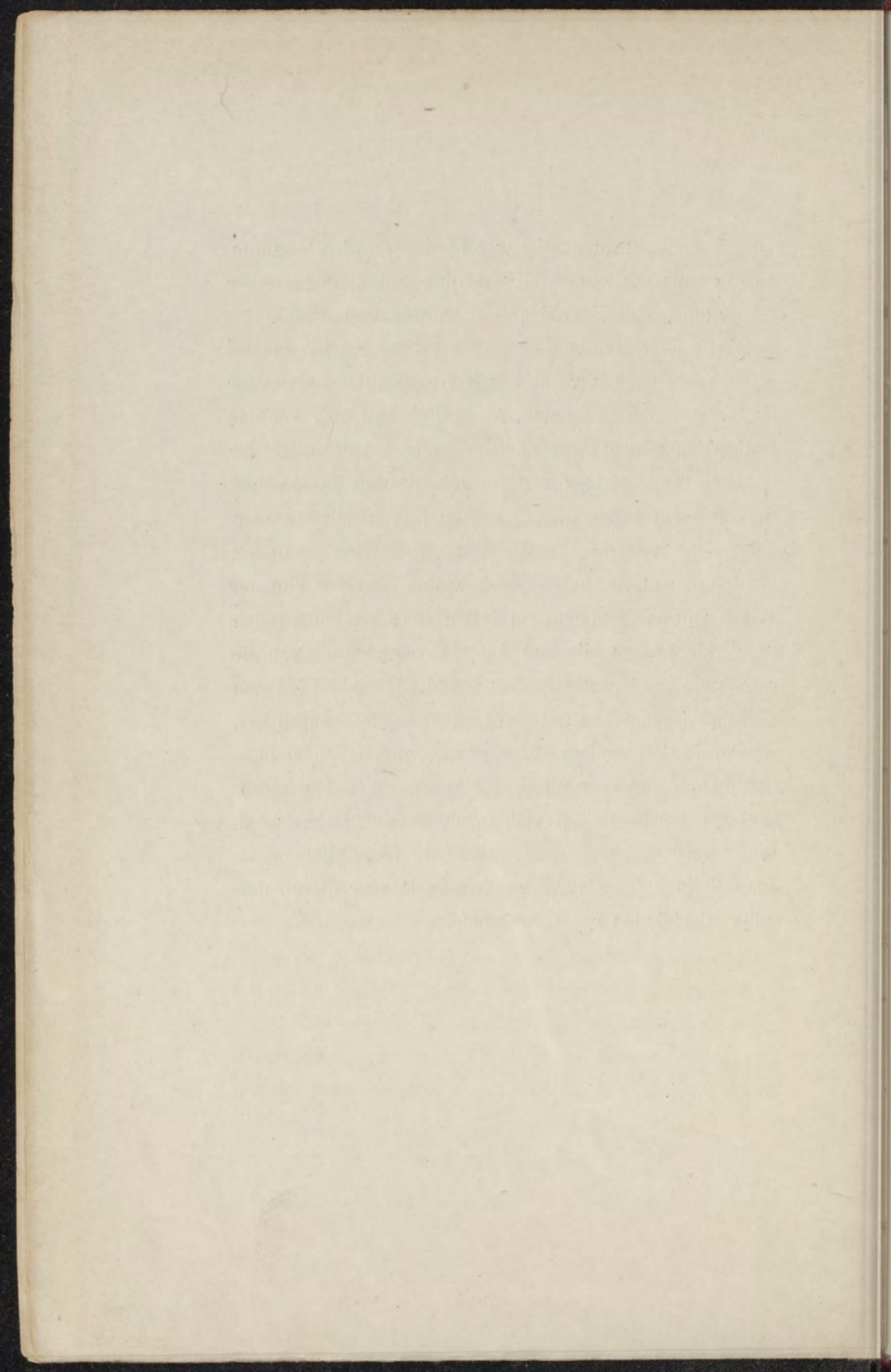
Een der belangrijkste toepassingen, die men van de toestandsvergelijking eener stof kan maken, is de afleiding van de maximum dampspanning en de specifieke volumina van verzadigde damp en vloeistof. Deze afleiding kan op verschillende wijzen, door berekening en graphisch, geschieden, die echter natuurlijk allen tot hetzelfde resultaat zullen leiden. Zoo kan men bijv. van de vrije energie gebruik maken, die gemakkelijk uit de toestandsvergelijking kan worden afgeleid; stelt men haar graphisch voor, dan zal een dubbelraaklijn de gevraagde druk en volumina doen kennen. Daar de vergelijking, die we voor het chloormethyl gevonden hebben, de vloeistofvolumina bij lage temperatuur niet goed voorstelt, zullen we daar geen schoone overeenstemming tusschen

waarneming en theorie kunnen verwachten. Om een voorbeeld te geven, vind ik bij 100° voor de maximumspanning ongeveer 29.1 atmosferen, terwijl de waarnemingen geven 30.6 atmosferen. Slechts bij de hoogere temperaturen zal de overeenstemming goed kunnen zijn.

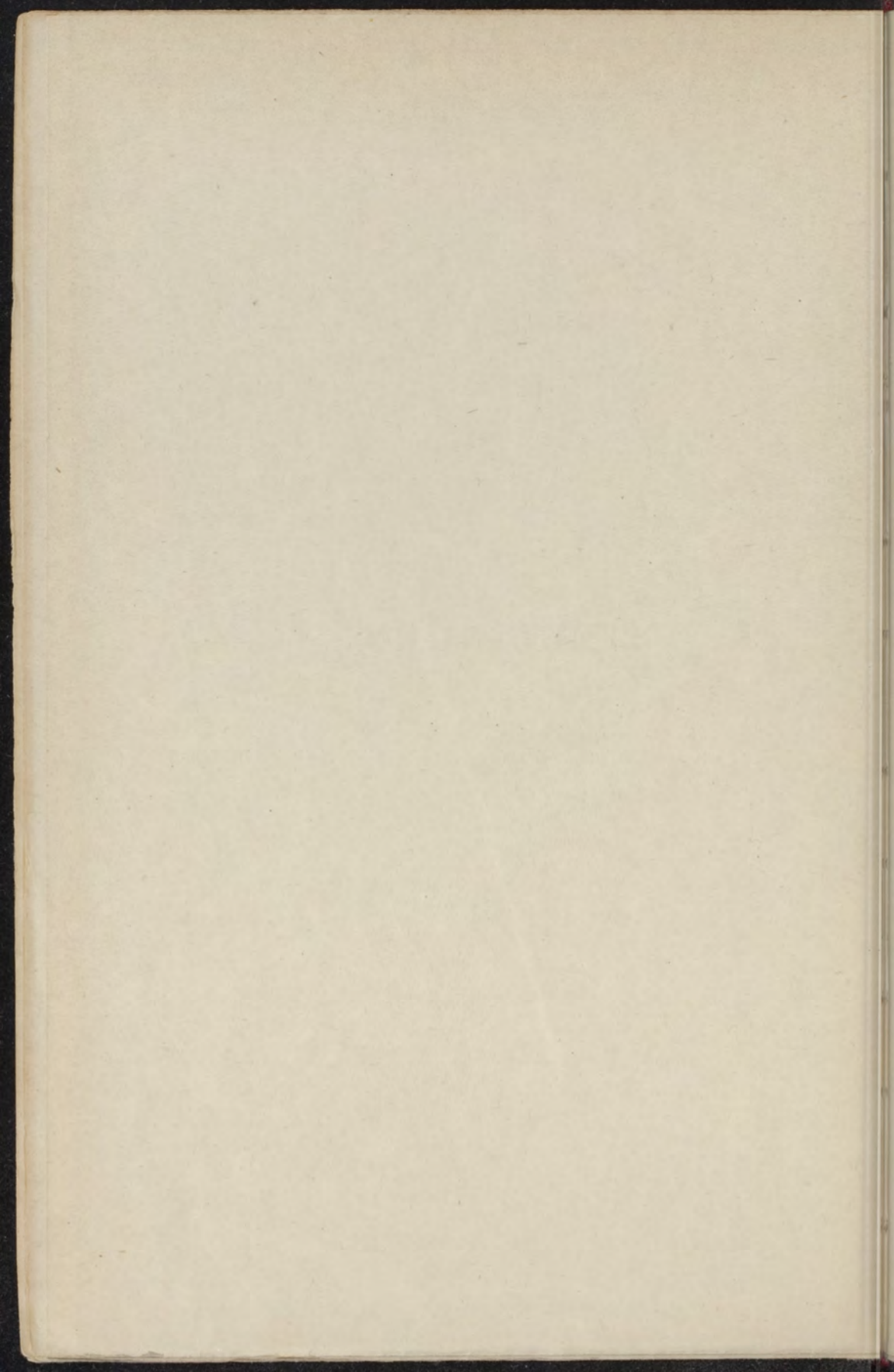
Wat voor een enkele stof de ψ -lijn is, dat is voor een mengsel van twee stoffen het ψ -vlak (blz. 2): voor de constructie hiervan zijn de toestandsvergelijkingen onontbeerlijk; de in Hoofdstuk V afgeleide vormen zijn echter, zooals men gezien heeft, ten slotte niet veel meer dan empirische formules geworden, die de kleinste waargenomen volumina bovendien niet meer voldoende voorstellen, en de constructie van het ψ -vlak in zijn ware gedaante is dus met die formules onmogelijk. Toch kan men met behulp van de vijf ψ -lijnen, voor de beide stoffen en de drie mengsels geldende, reeds nu met groote benadering den vorm van het vlak en de ligging der plooiën bij de verschillende temperaturen bepalen, en dus ook in ruwe benadering waarden voor het volumen en de samenstelling der coëxisterende damp en vloeistof afleiden. De hierop betrekking hebbende berekeningen zijn reeds ten deele uitgevoerd; een groot bezwaar levert op de interpolatie tusschen de verschillende mengsels, omdat de wijze, waarop de K en β met x veranderen, niet bekend is. Zeer wenschelijk is het dus, dat aan de waarnemingen het onderzoek van

tusschengelegen mengsels wordt toegevoegd. De numerieke resultaten zijn derhalve op dit oogenblik nog onzeker en kunnen eerst later definitief worden vastgesteld.

Het is duidelijk, van hoe groot belang het is, al is het bij benadering, den vorm van het werkelijke ψ -vlak voor de twee stoffen te kennen. Al dadelijk kan, nog voordat eenige bepalingen van dichtheid en samenstelling der coëxisterende fasen verricht zijn, worden nagegaan, of in den vorm aanduiding te vinden is van den eigenaardigen loop van de binodale lijn en de ligging van het plooi punt van de eerste plooi, zooals die door Van der Waals zijn aangenomen, om de condensatie-verschijnselen te verklaren, en die mij tot de voorspelling van de retrograde condensatie hebben geleid. Bovendien zal men zich bij de keus van de mengsels en de proefbuizen, waarmede het onderzoek, speciaal van de scheidings-toestanden, moet worden voortgezet, door den eigenaardigen vorm, die het vlak heeft, kunnen laten leiden. De benadering, die tot nu toe in de vergelijkingen, en dus ook in het ψ -vlak, is verkregen, is voor dit en dergelijke doeleinden reeds voldoende.



STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

Het vlak worden en verdwijnen van den meniscus, dat bij samendrukking van gasmengsels wordt waargenomen, is het gevolg van een verdragingsverschijnsel.

II.

Jamin's verklaring van het verschijnsel (Compt. Rend. 96) is onbevredigend en strijdende met de waarnemingen.

III.

De beschouwingen van Cailletet et Colardeau naar aanleiding van hetzelfde punt, alsook van de kritische verschijnselen bij een enkele stof (Compt. Rend. 108), hebben geen waarde.

IV.

De beschrijving, die Ramsay and Young (Evap. and Diss. VII, Journ. Chem. Soc. 51, p. 763) geven van het gedrag van hun mengsel bij $219^{\circ}.5$, doet, in tegenstelling met hun eigen conclusie, vermoeden, dat dit punt het kritisch punt niet is.

V.

Galitzine's afleiding van de toestandsvergelijking van Clausius (Wied. Ann. 41) is onvoldoende.

VI.

De opmerking van Natanson (Kinetische Theorie unvollkommener Gase p. 30—31, Dorpat 1887), dat de moleculaire druk in de formule van Van der Waals $\left(\frac{a}{v^2}\right)$ tot moeilijkheden aanleiding geeft, in verband met de onbekende werkingen aan den wand van het vat, is onjuist.

VII.

Ten onrechte meent Blümcke (Zeitschr. f. Phys. Chemie 6 p. 159—160, 8 p. 555—556), dat de vorm van den isotherm voor een mengsel van twee stoffen, in het geval ze zich in vloeibaren toestand slechts gedeeltelijk mengen, niet door een vergelijking van den derden graad is weer te geven.

VIII.

De wijze, waarop Tait in Nature 1891 het werk van Van der Waals bespreekt, verdient algemeene afkeuring.

IX.

De verklaring, die Wüllner und Grotrian geven van hun proeven over de maximaalspanning bij verdamping (Wied. Ann. 11, Wüllner, Experimentalphysik III, 1885), is onhoudbaar.

X.

De wet van de overeenstemmende toestanden, hoewel zeker niet algemeen geldig, heeft een ruimere beteekenis, dan de oorspronkelijke afleiding van Van der Waals zou doen vermoeden.

XI.

De wrijvingsformules van Maxwell voor een tusschen twee vaste platen draaiende derde plaat (Phil. Trans. 156) verkrijgt men zeer eenvoudig met behulp van de methode van de conforme afbeelding.

XII.

Het atoomgewicht van zuurstof is kleiner dan 15.96 ($H = 1$).

XIII.

De bezwaren, tegen de theorie van't Hoff-Arrhenius aangevoerd, hebben haar nog niet aan het wankelen kunnen brengen.

XIV.

Na de proeven van Hertz en diens navolgers kan aan de juistheid der grondslagen van Maxwell's Electriciteitstheorie en Electromagnetische Lichttheorie niet redelijkerwijze meer worden getwijfeld.

XV.

Dat laatstgenoemde theorie, zooals Cohn (Wied. Ann. 45) aanwijst, niet in staat is de lichtverschijnselen in metalen te beschrijven, is waar, zoolang men vasthoudt aan de bijzondere hypothese, die hij, in navolging van Maxwell zelfs, omtrent de eigenschappen van metalen vooropstelt.

XVI.

De behandeling van de lichtbeweging in absorbeerende stoffen, die op het standpunt van de elasticiteitstheorie o. a. door Helmholtz is ondernomen, wijst er op, in welke richting naar een wijziging van Maxwell's hypothese omtrent de metalen moet worden gezocht.

XVII.

Thomson and Tait overschatten de beteekenis van Newton's woorden, wanneer ze o. a. schrijven (Nat. Phil. I § 268): The foundation of the abstract theory of energy is laid by Newton in an admirably distinct and compact manner in the sentence of his scholium already quoted (§ 263), in which he points out its application to mechanics.

XVIII.

Onze ruimte is een aangeboren waarnemingsvorm.

