6.

METINGEN

OMTRENT

HET VERLOOP DER ISOTHERMEN

BIJ

MENGSELS VAN KOOLZUUR EN WATERSTOF.

PROEFSCHRIFT

DOOR

J. E. VERSCHAFFELT.

DORDRECHT,
BLUSSÉ & VAN BRAAM.
1899.

METINGEN

OMTRENT HET VERLOOP DER ISOTHERMEN BIJ MENGSELS VAN KOOLZUUR EN WATERSTOF.

METINGEN

OMTRENT

het verloop der isothermen bij mengsels van koolzuur en waterstof.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. P. J. COSIJN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN,

op MAANDAG 20 MAART 1899, des nam. te 4 uren,

DOOR

JULES EMILE VERSCHAFFELT,

geboren te Gent.

Dordrecht. — BLUSSÉ & VAN BRAAM.

OPGEDRAGEN AAN

Mejuffrouw E. J. Liebert,

MIJNE AANSTAANDE ECHTGENOOTE.

Weinig dacht ik, toen ik na afloop van mijn studies aan de Gentsche Hoogeschool naar Holland kwam, dat ik hier een vasten werkkring zou vinden. Gedurende de zes maanden dat ik onder leiding van Professor VAN 'T HOFF *op het chemisch laboratorium te Amsterdam werkzaam ben geweest en ik de gewaardeerde lessen van dien uitstekenden leermeester mocht bijwonen, leerde ik reeds de Nederlandsche wetenschap hoogschatten en den hoogen ernst, den vrijen geest bewonderen, die hier onder de mannen der wetenschap heerscht. Toen ik daarna op het physisch laboratorium te Leiden werkzaam was, werd deze indruk steeds versterkt en langzamerhand werd het verlangen in mij wakker voor goed in Holland te blijven. Als natuurlijk gevolg daarvan stelde ik mij ten doel den Nederlandschen doctorstitel te halen, die recht geeft tot het vervullen van een betrekking hier te lande. Nu ik*

tot bereiking van dit doel mijn proefschrift aanbied, grijp ik deze gelegenheid aan, om mijn diepgevoelde erkentelijkheid uit te spreken aan de leden der Leidsche Faculteit van Wis- en Natuurkunde voor de welwillendheid en aanmoediging, die ik steeds bij hen heb gevonden.

In 't bijzonder richt zich mijn warme dank tot Professor LORENTZ; *het dunkt mij een onschatbaar voorrecht als assistent aan zijn college verbonden te zijn geweest en zijn lessen over de mathematische physica gevolgd te hebben, van welke zulk een groote opwekkende kracht voor eigen studie uitgaat.*

Wat ik aan mijn promotor, Professor KAMERLINGH ONNES, *verschuldigd ben, kunnen alleen zij begrijpen, die ook onder zijn leiding hebben gewerkt. Het zou mij niet passen, hier uit te weiden over zijn groote en hartelijke toewijding aan de belangen zijner leerlingen; zeker is het, dat ik nooit zal vergeten de hulp en steun, die ik bij hem heb gevonden in de jaren, dat ik bij hem werkzaam ben geweest, en wel het meest bij het samenstellen van dit proefschrift.*

Ten slotte ook nog een warm woord van dank aan haar die aan mijn besluit om in Nederland mijne studiën over te doen niet vreemd is geweest; door haar vooral was het, dat Nederland mij een tweede vaderland werd, en het verlangen ontstond het niet weer te verlaten. Met de grootste belangstelling heeft zij mijn nieuwe studiën gevolgd, en mij bij het maken van mijn proefschrift getrouw hulp verleend. Als bewijs van mijne erkentelijkheid zij haar dit proefschrift opgedragen.

Metingen omtrent het verloop der isothermen bij mengsels van koolzuur en waterstof,

DOOR

J. E. VERSCHAFFELT.

INLEIDING.

In zijn „Théorie Moléculaire" heeft VAN DER WAALS [1]) het isothermennet van een mengsel van twee stoffen voorgesteld door een vergelijking van den zelfden vorm als bij zuivere stoffen:

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = \mathrm{RT},$$

waarin nu echter de grootheden a_x en b_x de volgende functiën van de moleculaire mengverhouding x zouden wezen:

$$a_x = a_1\ (1-x)^2 + 2a_{12}\ x\ (1-x) + a_2\ x^2$$
$$b_x = b_1\ (1-x)^2 + 2b_{12}\ x\ (1-x) + b_2\ x^2;$$

a_1, a_2, b_1 en b_2 hebben betrekking op de twee zuivere stoffen, terwijl a_{12} en b_{12} door onderlinge werking der twee soorten van moleculen worden ingevoerd.

Naar aanleiding van deze „Théorie Moléculaire" heeft KUENEN [2]) onderzoekingen ondernomen, om deze theorie

[1]) Arch. Neérl, XXIV; Versl. Kon. Akad, 1889.
[2]) Arch. Neérl., XXVI; Proefschrift, Leiden, 1892.

aan de waarneming te toetsen; daarbij werd de benaderde geldigheid van de eerste formule aangetoond. Wat de betrekkingen betreft tusschen a_x en b_x en de mengverhouding x, deze zijn ook met de waarnemingen in overeenstemming; wegens de geringe verschillen echter tusschen de constanten der onderzochte stoffen is de noodzakelijkheid van zulke betrekkingen niet met voldoende zekerheid aangetoond.

De brug tusschen dit onderzoek en het onderzoek der mengsels van permanente gassen met waterstof, dat reeds in December 1894 door Prof. H. KAMERLINGH ONNES vermeld werd als een der onderzoekingen, met het oog waarop het cryogeen laboratorium te Leiden werd ingericht, kan worden gevormd door een onderzoek van de isothermen van mengsels van waterstof met koolzuur, twee stoffen met zeer verschillende a's en zeer verschillende b's. Bij deze mengsels zal men waarschijnlijk het best het verband tusschen de a_x, en de b_x, en de mengverhouding x op de proef kunnen stellen, omtrent het mogelijk verband van a_{12} met a_1 en a_2 iets op kunnen sporen, en misschien uitmaken bij welke van de twee uitdrukkingen $\sqrt{(a_1 . a_2)}$ of $\frac{1}{2}(a_1 + a_2)$, de a_{12} het meest nabij komt.

Dit proefschrift bevat de experimenteele uitkomsten van een zoodanig onderzoek, waarbij ik mij tot isothermen in de nabijheid van het kritisch punt van koolzuur heb bepaald. Ik had daarbij de gelegenheid om niet alleen het algemeen verloop der isothermen na te gaan in de nabijheid van de kritische mengingsverschijnselen, maar ook het verloop der condensatie in die buurt in alle hare bijzonderheden waar te nemen.

DE METHODE.

De methode die ik heb toegepast bij het bepalen der isothermen is die van CAILLETET. Eene bepaalde hoeveelheid van het te onderzoeken mengsel werd gebracht in eene glazen proefbuis, bestaande uit eene lange en nauwe manometerbuis met een aangeblazen dunwandig reservoir. Het reservoir werd vastgeschroefd in een ten deele met kwik gevulde stalen persbus, en de manometerbuis met een waterbad omgeven. Door de werking van een perspomp van DUCRETET werd het mengsel samengeperst en het kwik tot in de manometerbuis opgevoerd; terwijl nu de temperatuur standvastig werd gehouden, werd het door het mengsel ingenomen volumen trapsgewijze verminderd en bij bepaalde standen van den kwikmeniscus gemeten, en telkens de daarbij behoorende druk bepaald.

Wanneer scheiding in twee phasen optrad, heb ik bovendien voor volmaakt evenwicht gezorgd door roeren met een electromagnetischen roerder, voor het eerst door KUENEN [1]) gebruikt en beschreven, en na hem bij alle onderzoekingen over mengsels op het physisch laboratorium te Leiden toegepast.

---

[1]) *loc. cit.*

Het meten der volumina.

Voor het onderzoek der mengsels werden twee proefbuizen gebruikt. Voor mengsels waarbij geen condensatie optrad diende een manometerbuis van ongeveer 1 M. lengte, bestaande uit twee aaneengeblazen stukken van ongeveer dezelfde doorsnede: $\pm$ 0·0054 c.M^2., en ieder voorzien van een 50 c.M. lange, ingeëtste schaalverdeeling in m.M. Voor condenseerende mengsels diende een nagenoeg even lange, maar veel wijdere buis, doorsnede $\pm$ 0·054 c.M^2., die slechts op de bovenste helft ter lengte van 50 c.M. een ingeëtste schaalverdeeling vertoonde. Deze schaalverdeelingen werden met een kathetometer onderzocht en voldoende nauwkeurig bevonden: de afwijkingen bedroegen slechts enkele 0·01 m.M., terwijl de stand van den kwikmeniscus slechts in 0·1 m.M. werd afgelezen. Bij deze aflezing, welke rechtstreeks met het oog geschiedde, maakte ik gebruik van een reep spiegelglas om parallax te vermijden; de 0·1 m.M. werden daarbij geschat. Met het oog op de nauwkeurigheid der calibratie was grootere nauwkeurigheid bij deze aflezing niet noodig.

De calibratie der nauwe manometerbuis geschiedde door daarin een kwikdraad te brengen van ongeveer 20 c.M. lengte, de lengte van dezen draad op verschillende plaatsen in de buis te meten en ten slotte het gewicht van den draad te bepalen, waaruit, de temperatuur in aanmerking genomen, het volumen van den draad kon worden berekend. Deze methode van calibreeren kon niet geschikt worden toegepast op de wijdere proefbuis, omdat ten gevolge der vrij groote doorsnede de meniscus een

vrij grooten pijl had, waardoor de bepaling der lengte onzeker werd, en ook omdat bij horizontalen stand der buis de meniscus door de zwaartekracht duidelijk werd vervormd. De calibratie der wijdere proefbuis geschiedde door de buis met kwik te vullen en deze vloeistof in kleine hoeveelheden te laten uitstroomen; de uitgeloopen kwikdraden werden gewogen, terwijl hunne lengten, onafhankelijk van den vorm van den meniscus, die op alle hoogten dezelfde was, met een kathetometer werden bepaald.

In de nauwe proefbuis was de afmeting van den meniscus te klein om in aanmerking te komen bij het meten der volumina. In de wijdere proefbuis daarentegen, moest rekening er mee gehouden worden; de pijl van den meniscus was ongeveer 0·04 c.M. [1]) en daar de basis ongeveer 0·054 c.M^2. is, vinden we voor inhoud van den meniscus $\pm$ 0·00105 c.M^3.; werd de meniscus in een cylinder omgezet met dezelfde basis, dan zou zijn hoogte wezen $\pm$ 0·020 c.M., d. w. z. dat voor het meten van het volumen de verdeeling moest worden afgelezen, die met het midden van den pijl overeenkwam.

Den inhoud van het reservoir, ongeveer 20 c.M^3. bij de eene, 150 c.M^3. bij de andere proefbuis, bepaalde ik eveneens door kwikweging. Om een reden die later blijken zal gaf ik aan het ondereinde van het reservoir zooveel mogelijk den vorm van een halven bol en maakte de uitmonding van het voor vulling aangesmolten buisje zeer nauw.

---

[1]) Dit komt overeen met den randhoek van kwik 51° 8' (QUINCKE, Pogg. Ann., Bd. 139.)

De volumina uit de calibratie der manometerbuis berekend, moesten bij de wijde proefbuis worden verminderd met den inhoud van het glazen roerdertje. Deze inhoud werd berekend uit den vorm van het lichaampje; dit was zeer regelmatig, bestond uit een cylindrisch gedeelte van 28·5 m.M. lengte en gemiddeld 1·450 m.M. diameter, met aan de uiteinden twee bolletjes, waarvan de diameters 2·300 m.M. en 2·383 m.M. bedroegen. Het volume van het roerdertje was dus 60·4 m.M^3.

Aangezien de calibratie der buizen bij een temperatuur van $\pm$ 12^0 C. was geschied, en de proeven werden genomen bij temperaturen die tot $\pm$ 32^0 stegen, was het noodig rekening te houden met de uitzetting van het glas; bij de calibratie-tabel der buizen werd dus een tweede gevoegd die de verandering aangaf van de volumina met de temperatuur, waarbij als kubieke uitzettingscoëfficient voor het glas werd genomen 0·000024.

Ook moest worden nagegaan of de uitzetting van de buis door den inwendigen druk een merkbaren invloed had op de volumina. Maken wij gebruik van de formule voor zeer lange cylinders

$$\frac{\delta V}{V} = \alpha \frac{R_1^2 + \frac{8}{3} R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} P,$$

waarbij V het inwendige volume is, P de inwendige druk (de uitwendige druk wordt verwaarloosd), R_1 de inwendige straal, R_2 de uitwendige straal, α de lineaire samendrukbaarheidscoëfficient van glas $= \pm 17.10^{-7}$ per atmosfeer. Stellen we de inwendige en uitwendige doorsneden voor door s_1 en s_2, dan wordt deze formule

$$\frac{\delta V}{V} = 17.10^{-7} \frac{s_1 + \frac{8}{3} s_2}{s_2 - s_1} P.$$

Een voldoenden graad van nauwkeurigheid bij het bepalen dezer correctie bereiken wij door s_1 ten opzichte van s_2 te verwaarloozen, waardoor de formule de eenvoudige gedaante krijgt $\frac{\delta V}{V} = 0{\cdot}0000045P$. Bij de beschouwde drukken 30—120 atm. geeft dit een slechts even merkbare correctie.

Het meten der drukken.

De samendrukbaarheid der mengsels vergeleek ik met die van zuivere waterstof. Daartoe koppelde ik den toestel voor het meten der volumina aan een dergelijken die met zuivere waterstof was gevuld. Deze *waterstofmanometer* bestond uit een c.c. 1 M. lange manometerbuis, over een lengte van 1 M. voorzien van een ingeëtste schaalverdeeling; de inwendige doorsnede was gemiddeld 0·0060 c.M^2., en de inhoud van het reservoir bedroeg ongeveer 20 c.M^3. evenals bij de eerste proefbuis; de calibratie was op dezelfde manier als bij de eerste proefbuis geschied.

De twee stalen persbussen, (inhoud $\pm$ 300 c.M^3.) waarin de twee glazen toestellen waren bevestigd, waren voor de helft gevuld met kwik, verder met glycerine als vloeistof om den druk uit een perspomp over te brengen. Van onderen waren de bussen langs een met kwik gevulde stalen buis verbonden, van boven communiceerden ze langs een koperen buis met T-stuk voor koppeling met de perspomp.

Door de onderste verbinding der twee bussen, onlangs

door HARTMAN [1]) ingevoerd, heb ik vermeden, dat de kwik niet even hoog zou staan in de twee bussen; met dit niveauverschil had ik anders rekening moeten houden, zonder dat dit met voldoende zekerheid kon worden bepaald. Er moest dus nog rekening worden gehouden met het hydrostatisch drukverschil, dat het gevolg was van een ongelijken stand van het kwik in de twee toestellen, en van het verschil in capillaire neerdrukking tengevolge van den ongelijken diameter der twee buizen. Uit een opzettelijk daarvoor genomen proef bleek, dat dit verschil bij de wijdere proefbuis slechts $\pm$ 7 m.M. bedroeg, een bedrag dat verwaarloosd mag worden, als zijnde kleiner dan de mogelijke waarnemingsfout bij het meten der drukken. Wat de capillaire werkingen van het mengsel zelf betreft, deze zijn veel te zwak om in aanmerking te komen.

Uit de volumina, door de bekende in den manometer gebrachte hoeveelheid waterstof ingenomen, heb ik de drukken berekend, door gebruik te maken van de uitkomsten der onderzoekingen van AMAGAT [2]) omtrent de samendrukbaarheid van dit gas. Daartoe maakte ik gebruik van de formule

$$p\,(v - 0{\cdot}000690) = 0{\cdot}99931 + 0{\cdot}00370\ t, \qquad (1)$$

waardoor zijn waarnemingen tusschen 0^0 en 100^0 en voor drukken beneden 200 atm. bij benadering kunnen worden voorgesteld.

Daar intusschen de inrichting tot het meten van drukken met open manometers [3]) op het physisch labora-

[1]) Versl. Kon. Akad., 25 Juni 1898. Comm. N°. 43.
[2]) Annales de Chim. et de Phys., 6e série, t. XXIX.
[3]) Versl. Kon. Akad., 29 Oct. 1898. Comm. N°. 44.

torium was voltooid, heb ik mijn waterstofmanometer met deze open manometers vergeleken. Daartoe werd de proefbuis vervangen door een open manometerbuisje, dat op dezelfde wijze als de proefbuis in de stalen bus was bevestigd en aan het vrije uiteinde, langs een stalen capillair, op een reeds meermalen beschreven wijze was gekoppeld aan een lange koperen buis, die de drukinrichting in mijn waarnemingskamer verbond met de standaardmanometers in de zaal, waar die zijn opgesteld.

Deze proef was zoo ingericht dat door middel van de perspomp het kwik tot in het glazen verbindingsbuisje werd opgevoerd; door het verschil in stand van het kwik in dit buisje en in den waterstofmanometer in rekening te brengen kon dus de druk, aan de standaardmanometers afgelezen, gemakkelijk tot mijn waterstofmanometer worden overgebracht.

Alle aanwijzingen van den manometer werden tot 18^0 gereduceerd, voor dat de drukken uit formule (1) werden berekend. Deze reductie tot 18^0 geschiedde op de volgende wijze: men heeft

$$v = v_{18^0} + \frac{dv}{dt}\,(t-18),$$

waarin $\frac{dv}{dt} = \frac{0{\cdot}00370}{p}$ de uitzettingscoëfficient is. Stel nu V is het waargenomen volumen en V_0 is het volumen bij 0^0 en 1 atm., dan is $v = \frac{V}{V_0}$, zoodat een temperatuursverhooging van 1^0 een volumeverandering meebrengt van $dV_1 = V_0 \frac{dv}{dt}$; en indien wij door s voorstellen

de doorsnede van de buis op de plek waar de meniscus zich bevindt, dan komt daarmee overeen een verplaatsing $-\frac{V_0}{s}\frac{dv}{dt}$, waarbij het negatieve teeken uitdrukt, dat de verplaatsing een daling is van het kwikniveau. Is deze verplaatsing in c.M. uitgedrukt, dan stelt $dh_1 = \frac{V_0}{s}\frac{dv}{dt}(t-18)$ de correctie voor die wij moeten aanbrengen aan de aflezing der graduatie om den stand te vinden van den kwikmeniscus bij 18⁰. Van deze correctie werd een tabel opgemaakt.

Op dezelfde wijze werd een correctie aangebracht voor het hydrostatische drukverschil Δh tusschen proefbuis en manometer, wegens verschil in hoogte van het kwik in de twee buizen. Bij het bepalen dezer correctie werd gevraagd den stand te zoeken, dien de kwikmeniscus zou aannemen in den manometer, indien deze buis zoodanig in verticale richting werd verschoven, terwijl door geschikte drukveranderingen de stand van het kwik in de proefbuis standvastig werd gehouden, dat de kwikmeniscus in den manometer in eenzelfde horizontaal vlak met dien in de proefbuis lag. In eerste benadering brengt een toename van druk van 1 atm. een volumeverandering teweeg van $\frac{dv}{dp}$, waarbij $\frac{dv}{dp} = -\frac{1{\cdot}0666}{p^2}$ de samendrukbaarheidscoëfficient is bij 18⁰; zoodat $dV_2 = V_0\frac{dv}{dp}$, en daarmee komt alweer overeen een correctie $dh_2 = \frac{V_0}{s}\frac{dv}{dp}\frac{\Delta h}{76}$, waarvan eveneens een tabel werd opgemaakt.

De calibratie van den manometer was evenals die der

proefbuizen bij $\pm$ 12° geschied, en de temperatuur van het waterbad waarin de manometer was geplaatst was 16°—20°. Wegens dit temperatuurverschil was een kleine correctie noodig. Ook de uitzetting door inwendigen druk bracht, evenals bij de proefbuis, een kleine correctie mede: voor waterstof bij 18° is $p = \frac{1{\cdot}0666}{v - 0{\cdot}000690}$, dus $\frac{\delta p}{p} = - \frac{\delta v}{v - 0{\cdot}000690}$, en, daar de correctie voor het volumen wordt gegeven door $\frac{\delta v}{v} = 0{\cdot}0000045\ p$, is

$$\frac{\delta p}{p} = - 0{\cdot}0000045\ p\ (1 + 0{\cdot}000644\ p).$$

Het meten der temperaturen.

Geschikte temperaturen, van af kamertemperatuur tot even boven de kritische temperatuur van koolzuur, verkreeg ik door gebruik te maken van eene inrichting die het eerst door VAN ELDIK [1]) en tegelijkertijd met mij nog door HARTMAN [2]) werd gebruikt. Bij goede werking van den verwarmingstoestel en geschikte watercirculatie kon de temperatuur voldoende standvastig worden gehouden, vooral als men de verwarming liet geschieden door middel van twee branders, waarvan de eene het bad op eene temperatuur bracht, slechts weinig lager dan de gewenschte, terwijl de andere door den thermo-regulator werd geregeld. Door geschikte instel-

---

[1]) Versl. Kon. Akad., Mei en Juni 1897. Proefschrift, Leiden, 1898.
[2]) *loc. cit.*

ling van den thermo-regulator kon eene bepaalde temperatuur worden verkregen. De regulatiebuis, die op en neder kon worden geschoven, was voorzien van eene schaalverdeeling in m.M.; eene verplaatsing in de hoogte van 1 m.M. gaf eene temperatuursverhooging van ongeveer $0^{0}\cdot2$.

Het waterbad was ingericht op eene manier die ik reeds vroeger heb beschreven [1]). Traden er toevallig nog temperatuursschommelingen op, die dan steeds van geringen omvang (enkele $0^{0}\cdot1$) waren en langzaam geschiedden, zoodat toch steeds evenwicht van temperatuur bleef bestaan tusschen het onderzochte gas en het bad, dan werden de waarnemingen tot op een zelfde gemiddelde temperatuur gereduceerd, door gebruik te maken van een benaderden temperatuurcoëfficient, die uit de ongereduceerde proeven was af te leiden.

De waterstofmanometer was insgelijks met een waterbad omgeven, evenwel zonder circulatie, zoodat dit steeds de temperatuur der omgeving aannam. Daar deze temperatuur echter iederen dag geregeld tot in den loop van den namiddag toenam om daarna weder af te nemen, was het noodig er voor te zorgen dat daardoor het vrij hooge bad op verschillende hoogten geen verschillende temperaturen aannam. Daarom stuurde ik, onder het waarnemen, met een perspompje voortdurend een luchtstroom door het bad, waardoor het water in heftige beweging werd gehouden.

De temperaturen werden afgelezen op kleine thermo-

---

[1]) Versl. Kon. Akad., 27 Juni 1896, Comm. N°. 28.

metertjes van GEISSLER, op verschillende hoogten in de waterbaden gehangen. Zij waren in $0^{0}\cdot1$ verdeeld, zoodat de temperatuur tot in $0^{0}\cdot05$ nauwkeurig afgelezen kon worden. Af en toe vergeleek ik ze met normaalthermometers, die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlijn waren geijkt.

De waterstof.

De zuivere waterstof werd bereid met den toestel die, op het physisch laboratorium te Leiden, door Prof. KAMERLINGH ONNES wordt gebruikt bij het vullen van waterstof-thermometers voor het meten van lage temperaturen, en reeds vroeger [1]) werd beschreven.

Het koolzuur.

Het zuivere koolzuur werd verkregen uit het vloeibare gas uit den handel, volgens de methode die door KUENEN [2]) werd gebruikt en in het physisch laboratorium te Leiden geregeld wordt toegepast.

Van zuiver koolzuur heb ik een paar isothermen bepaald; zij worden in de volgende tabel medegedeeld:

---

[1]) Versl. Kon. Akad., 30 Mei 1896. Comm. N° 27.

[2]) *loc cit.*

Temp.	Vol. 0·0	Druk.	Temp.	Vol. 0·0	Druk.	Temp.	Vol 0 0	Druk
15°·30	2618	31·69	15°·30	1196 [1])	50 60	32°·00 (verv.)	1192	59 05
	2406	33·65	32° 00	2864	32·34		1037	63 20
	2131	36·77		2420	36 96		09241	66 15
	1859	40·22		2120	40·86		07868	69 75
	1588	44·28		1854	44·96		07286	71·10
	1471	46·04		1582	50 00		06629	72·50
	1337	48·30		1459	52 50		06295	73·15
	1226	50·05		1335	55·55		05992	73 60

Deze waarnemingen komen goed overeen met die van AMAGAT [2]).

Het bereiden der mengsels.

De mengsels heb ik bereid op dezelfde wijze als KUENEN [3]) bij een soortgelijk onderzoek dit heeft gedaan. De figuur 3 geeft eene afbeelding van den daarvoor gebruikten toestel. Deze bestaat in hoofdzaak uit twee nagenoeg gelijke reservoirs *E* en *B* van ongeveer 300 c.M³. inhoud; *E* dient om van de twee gassen bepaalde hoeveelheden af te meten, die in *B* worden samengebracht om in menging te treden. Van boven zijn de twee reservoirs voorzien van driewegkranen *d* en *e*; van onderen zijn ze langs de kranen *f* en *g* en

[1]) Bij dit volume had reeds condensatie plaats.
[2]) Ann. Chim. Phys., 6e sér., t. 29, 1893.
[3]) *loc. cit.*

de caoutchoucslang *y* met een kwikreservoir verbonden. Het reservoir *E* werd in wol ingepakt om zooveel mogelijk op standvastige temperatuur te worden gehouden; deze temperatuur werd afgelezen op een thermometer die tegen den glazen wand gedrukt en mede in de wol ingepakt was.

Voor het maken van een mengsel vulde ik eene en dezelfde ruimte (het reservoir *E*) achtereenvolgens met geschikte hoeveelheden der twee gassen, en las de drukken op een manometer *D* af, die langs de driewegkraan *c* met *E* kon worden verbonden; deze hoeveelheden werden daarna bij geschikten stand der kranen *d* en *e* van *E* naar *B* overgebracht, door opvoeren van het kwik in *E* totdat het langs kraan *e* in *B* overstroomde; aan de verbindingsbuis *d e* was een schuinen stand gegeven om te beletten dat bij dit overbrengen gas in die buis zou achterblijven. Bij de lage drukken waaronder de menging geschiedde, zijn de wetten van Boyle, Gay-Lussac en Avogadro in eerste benadering toepasselijk; zoodat de verhouding der tot eene zelfde temperatuur herleide, op den manometer *D* afgelezen drukken ongeveer gelijk is aan de verhouding tusschen de moleculaire hoeveelheden der gemengde gassen. Eene bepaling van den inhoud van *E* was dus overbodig.

De driewegkraan *a* verbindt den mengtoestel naar verkiezing met den waterstofontwikkelaar of met het busje dat den koolzuurvoorraad bevat. Langs de driewegkraan *b* kan de mengtoestel met eene kwikluchtpomp worden verbonden; vóór het bereiden van een mengsel wordt de toestel geheel luchtledig ge-

zogen; een tusschengeschakeld buisje met $P_2 O_5$ belet dat bij deze bewerking vocht in de kwikluchtpomp treedt.

De manometer *D* bestaat uit twee evenwijdige, volkomen gelijke buizen, van ongeveer 5 m.M. inwendige middellijn, bevestigd op eene reep glas waarop, ter lengte van 80 c.M., eene schaalverdeeling in m.M. is geëtst; deze schaalverdeeling heb ik met een kathetometer onderzocht en voldoende nauwkeurig bevonden. De eene arm van den manometer is gesloten en voorzien van een bolletje om een grooteren inhoud te hebben zonder langer te worden. Langs een caoutchoucslang *x* is de manometer verbonden met een kwikreservoir, dat op en neder kan worden geschoven om het kwik in den manometer op geschikte hoogte te brengen. Om den gesloten tak luchtledig te maken, bracht ik het kwikreservoir zoo laag, dat het kwik uit den manometer verdwenen was en de twee takken met elkander communiceerden; deze werden nu luchtledig gepompt, waarbij verwarmd werd en eenige malen droge lucht ingelaten, en wanneer het gewenschte luchtledige was bereikt voerde ik het kwik weer op; dit stond nu in beide takken even hoog. Telkens, dat bij het maken van een nieuw mengsel de open tak opnieuw was leeggepompt, onderzocht ik of nog aan deze voorwaarde werd voldaan.

Steeds zorgde ik er voor, dat de som der drukken der twee afgemeten hoeveelden gas ongeveer 760 m.M. bedroeg. De drukken werden rechtstreeks met het oog op de verdeelde schaal afgelezen; eene reep spiegelglas diende daarbij om parallax te vermijden; 0·1 m.M.

kon vrij nauwkeurig worden geschat, zoodat de mogelijke fout der gehaltebepalingen 0·001 niet bereikt.

Alle verbindingen van den toestel zijn uit glas vervaardigd, zooals tegenwoordig op het physisch laboratorium de gewoonte is; gevaar voor lekken is er dus niet. Ten einde echter voor reiniging de afzonderlijke stukken van elkander te kunnen scheiden, zijn deze stukken niet aan elkander geblazen, maar verbonden door ingeslepen tapstukken *(k, p, t, l, h)* die, met een laagje vet besmeerd, in elkander worden geschoven, en vastgehouden met metalen veertjes werkende op houten kussentjes die het glas omvatten. Bovendien heb ik, door verscheiden malen rechthoekig ombuigen der glazen verbindingsbuizen, voor voldoende bewegelijkheid gezorgd.

Het mengsel liet ik in het reservoir minstens een dag lang aan zichzelf over; na zooveel tijd mag men wel aannemen dat door diffusie volledige menging is ingetreden; soms werd volledige menging nog bespoedigd door over en weder voeren van het mengsel tusschen de reservoirs *E* en *B*. Ten slotte bracht ik het mengsel in de proefbuis *C* die, horizontaal op eene tafel liggende, door middel van het tapstuk *h* aan den mengtoestel was verbonden, en waarvan het reservoir een van te voren daarin gebrachte, bekende hoeveelheid kwik bevatte. Het reservoir *C* was in wol ingepakt en de temperatuur kon op een thermometer worden afgelezen. De druk in de proefbuis werd door opvoeren van het kwik in *B* op ongeveer 760 m.M. gebracht en met den manometer *D* gemeten.

Nadat de proefbuis eenigen tijd in rust was gelaten voor het herstellen van evenwicht, las ik temperatuur en

druk af, en bracht ten slotte de proefbuis in verticalen stand door wenteling van het tapstuk *h*; de kwikdruppel in *C* stroomde dan in de omgebogen verbindingsbuis, en sloot aldus het mengsel in de proefbuis van het overige gas volkomen af. Bij deze bewerking was de vorm dien ik aan het ondereinde der proefbuis heb gegeven zeer voordeelig. Bij het oprichten der buis sluit de kwikdruppel op een bepaald oogenblik de kleine opening af, en op dat oogenblik is het volumen van het reservoir der proefbuis nog steeds de gemeten inhoud verminderd met den inhoud van den kwikdruppel, terwijl de druk nog steeds dezelfde is als die welke door den manometer *D* wordt aangewezen. Wat verder geschiedt na afsluiting der opening en bij het stroomen van het kwik in de omgebogen verbindingsbuis, blijft zonder invloed op de uitkomsten der waarnemingen. Wanneer de proefbuis opgericht is, mag de verbinding *h* worden verbroken; de gebogen buis *h* wordt dan onder kwik tot op een geschikte lengte afgesneden en om het uiteinde ervan een met kwik gevuld emmertje gehangen, waardoor het mengsel in de proefbuis van de buitenlucht afgesloten blijft.

DE BEREKENINGEN.

De eenheid van volumen.

Het was wenschelijk voor ieder mengsel het volumen uit te drukken in eene bijzondere eenheid, zoo gekozen, dat één c.M^3. van elk der mengsels hetzelfde aantal mole-

culen bevat, wanneer het volume van ieder mengsel, uitgedrukt in deze eenheid, dezelfde waarde heeft. Dit doel bereiken wij door voor ieder mengsel als eenheid van volumen te nemen: het volumen dat de gebruikte hoeveelheid stof zou innemen bij 0°C. en 1 atm., indien het mengsel zich als een volmaakt gas gedroeg. Dit volumen zal ik het *theoretisch normale* noemen; om het te verkrijgen moet men het volumen dat men gewoonlijk het *normale* noemt, d.i. het volumen dat werkelijk bij 0°C. en 1 atm. wordt ingenomen, vermenigvuldigen met een factor, die de afwijking uitdrukt van de wet van AVOGADRO.

Voor zuivere stoffen is, in verband met de wet van AVOGADRO, deze maat in 1881 door Prof. H. KAMERLINGH ONNES [1]) voorgesteld, waarbij hij tevens wees op de wenschelijkheid om voortaan ook de moleculaire grootheden in absolute maat uit te drukken. Om de afwijking van het normaal volume van waterstof, van datgene wat bij de wet van AVOGADRO moet worden gebruikt, te bepalen, maakte hij gebruik van de wet van V. D. WAALS en van de waarde 0·00050, die V. D. WAALS in zijne „Continuiteit" (p. 91) voor $a-b$ had afgeleid uit de waarnemingen van REGNAULT. Hij verkreeg zoo de vergelijking $\left(p + \frac{A}{v^2}\right)(v-b) = 22620\ (1 + \alpha\ t)$, die hij geschikt achtte ter beoordeeling van de afwijking der gassen van de wet van AVOGADRO [2]).

---

[1]) Verh. Kon. Akad. v. Wet., 1881. Algemeene theorie der vloeistoffen, p. 5—7. Arch. Néerl., t.XXX.

[2]) Het algemeene vraagstuk werd behandeld door VAN DER WAALS, Versl. Kon. Akad., Nov. '98 en Dec. '98.

Beschouwen wij de isotherme van VAN DER WAALS,

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

waarin het normale volumen als eenheid is genomen. Noemen we, met VAN DER WAALS [1]), v' het volumen dat dezelfde hoeveelheid stof, bij dezelfde absolute temperatuur T en onder denzelfden druk p, innemen zou indien zij aan de wetten van een volmaakt gas gehoorzaamde, dan had men $p\,v' = \mathrm{RT}$. Men heeft dus tusschen v' en v de betrekking

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

Stellen we $v' = v\,(1 + \varepsilon)$ waarin ε nog van p of v kan afhangen, dan is, voor $v = 1$, $v' = 1 + \varepsilon_1$; zoodat $1 + \varepsilon_1$ de factor voorstelt, waardoor men het normale volumen vermenigvuldigen moet om het theoretisch normale te krijgen. Uit de vorige betrekking tusschen v en v' volgt, door $p = 1$ en $v = 1$ te stellen,

$$1 + \varepsilon_1 = (1 + a)\,(1 - b).$$

Het theoretisch normale volumen zal dus grooter of kleiner wezen dan het volumen bij 0^0 en 1 atm., naar gelang a grooter is dan b of omgekeerd.

Zuivere waterstof geeft een voorbeeld van het eerste geval. De waarnemingen van AMAGAT geven, beneden 200 atm., voor de isotherme van 0^0C.:

$$p\,(v - 0{\cdot}000690) = 0{\cdot}99931,$$

wanneer het normale volumen als eenheid wordt genomen. Hier is dus $(1 + a)\,(1 - b) = 0{\cdot}99931$; d. w. z.: om het theoretisch normale volumen te krijgen, moet

[1]) Versl. Kon Akad., 24 Dec. '98.

men het volumen bij 0^0 en 1 atm. vermenigvuldigen met 0·99931.

Zuiver koolzuur is een voorbeeld van het tweede geval. Wij zouden de voor dit gas opgestelde formules ter bepaling der afwijking van de wet van AVOGADRO kunnen gebruiken; wij kunnen echter ook rechtstreeks van experimenteele gegevens gebruik maken. Uit het gewicht van 1 L. waterstof: 0·08955 gr. bij 760 m.M. kwik, 0^0 C. en 45^0 breedte, en het moleculairgewicht van CO_2 : 43·89, leidt men voor dit laatste gas af een gewicht van 1·9652 gr. per L. in dezelfde omstandigheden; terwijl REGNAULT daarvoor vond 1·9771, dus een afwijking van 0·0060 van de theoretische waarde ten opzichte van waterstof. Aangezien de dichtheid van waterstof bij 0^0 en 1 atm. 0·00069 lager is dan de theoretische, is dus de dichtheid van koolzuur 0·0053 hooger dan de theoretische. Om het theoretisch normale volumen van zuiver koolzuur te vinden, moeten wij dus het normale volumen met 1·0053 vermenigvuldigen.

Omtrent de afwijkingen van de wet van AVOGADRO, vertoond door mengsels van koolzuur en waterstof, geeft een waarneming van BRAUN [1]) ons eenige inlichting. Deze heeft gevonden dat, wanneer men twee gelijke volumina waterstof en koolzuur, onder een druk van $\pm$ 71 c.M. kwik, met elkander mengt, de druk bij het mengen 0·97 m.M., dus 0·0014, hooger wordt. Wij mogen dus aannemen dat, wanneer van waterstof en koolzuur twee gelijke volumina worden genomen bij 0^0 en 1 atm., door menging een dubbel volumen wordt

---

Wied. Ann., 34, p. 948. 1888.

verkregen onder een druk van 1·0014 atm. Stelt men door n voor het aantal moleculen dat één volumen van een volmaakt gas bij 0^0 en 1 atm. bevatten zou, zoodat 0·99931 n het aantal moleculen waterstof en 1·0053 n het aantal moleculen koolzuur is, dan is het gemakkelijk in te zien, dat één volumen van het mengsel bij 0^0 en 1 atm. $\frac{1{\cdot}0023}{1{\cdot}0014}\,n = 1{\cdot}0009\,n$ moleculen bevatten moet. De dichtheid van een mengsel, dat ongeveer uit een gelijk aantal moleculen waterstof en koolzuur bestaat, is dus 0·0009 hooger dan de theoretisch normale; om het theoretisch normale volumen te vinden moet dus het volumen bij 0^0 en 1 atm. met 1·0009 worden vermenigvuldigd.

Als wij met VAN DER WAALS door x voorstellen de verhouding van het aantal waterstofmoleculen in het mengsel tot het geheel aantal moleculen, dan wordt de afwijking van de wet van AVOGADRO dus voorgesteld door de getallen: 1·0053 voor $x = 0$, 1·0009 voor $x = 0{\cdot}5$, en 0·99931 voor $x = 1$. Voor tusschenliggende mengsels zullen we nu de afwijking wel met voldoende benadering vinden door een parabolische formule toe te passen van den vorm $y = a + b\,x + cx^2$; zoodoende vinden we dat de afwijking mag worden voorgesteld door

$$y = 0{\cdot}99931 + 0{\cdot}0060\ (1-x)^2.$$

Volgens deze formule hebben kleine bijmengselen van koolzuur bij de waterstof slechts een geringen invloed, een omstandigheid waarop in het vervolg nog zal gewezen worden.

Bij de reductie tot 0^0 C. moest van de uitzettings-

coëfficienten der mengsels gebruik worden gemaakt. Als eerste benadering had ik die met behulp van een lineaire formule uit de uitzettingscoëfficienten der zuivere stoffen: 0·00366 voor H_2, 0·00371 voor CO_2, kunnen berekenen. Geleid echter door de vorige uitkomst omtrent de afwijkingen van de wet van AVOGADRO, heb ik het waarschijnlijk geacht, dat de afhankelijkheid van den uitzettingscoëfficient van de mengverhouding x ook hetzelfde karakter zou dragen, en ik heb dus moeten stellen

$$\alpha_p = 0{\cdot}00366 + 0{\cdot}00005\ (1-x)^2.$$

Men kon reeds bij de bepaling van het theoretisch normaalvolume van waterstof opmerken dat men, door van verschillende experimenteele gegevens uit te gaan, tot verschillende afwijkingen van de wet van AVOGADRO komt. Voor koolzuur is dit in nog meerdere mate het geval. Ontleent men bijv. naast het vroeger door KAMERLINGH ONNES aangenomen cijfer 0·99950 voor waterstof, ook het cijfer 1·00646 voor koolzuur (afgeleid uit de isothermen van REGNAULT) aan V. D. WAALS (Continuiteit p. 76) en stelt dit in de plaats van de dichtheidsbepaling van koolzuur door REGNAULT, dan zou men voor het mengsel van $\frac{1}{2}\ H_2 - \frac{1}{2}\ CO_2$ vinden 1·00158, waaruit zou volgen

$$y = 0{\cdot}99950 + 0{\cdot}00136\ (1-x) + 0{\cdot}00560\ (1-x)^2.$$

Uit het oogpunt van eene consequente toepassing van de wet van V. D. WAALS, zou eene berekening van het theoretisch normaalvolume van het koolzuur uit het normale volume en de samendrukbaarheid, de voorkeur verdienen boven de door mij gevolgde wijze van berekenen. Dan echter zou er strijd ontstaan tusschen de verhouding der gewichten van een zelfde volumen

koolzuur en waterstof in volmaakten gastoestand, en de moleculaire gewichten welke wij als uitgangspunt voor onze keuze der volumen-eenheden wenschen te gebruiken (met het oog op de theorie der mengsels van v. d. Waals). De verschillen welke de berekening met behulp van de verschillende gegevens opleveren zijn niet van zoo grooten invloed dat zij het karakter der drukveranderingen bij vervanging twijfelachtig zouden maken, maar zij vallen toch reeds op de grens van de waarnemingsfouten bij mijne bepalingen. Het blijkt dus weer hoezeer nauwkeurige waarnemingen met volmaakt zuivere stoffen noodig zijn om vorderingen te maken in de kennis van de wetten, die den gastoestand beheerschen.

Aangezien de druk van het in de proefbuis gebrachte gas werd afgelezen op een kwikmanometer, bevestigd op eene glazen schaal, moesten de aflezingen tot een manometer van 0^0 C. worden herleid, door gebruik te maken van den uitzettingscoëfficient 0·000173, verschil tusschen dien van kwik: 0·000181, en den lineairen uitzettingscoëfficient van glas: 0·000008.

Om ten slotte deze spanning, in c.M. kwik uitgedrukt, in atm. uit te drukken was het noodig, alvorens door 76 te deelen, de hoogte der kwikzuil tot op 45^0 breedte te herleiden; dit verkreeg ik door deze hoogte te vermenigvuldigen met $\frac{981 \cdot 2}{980 \cdot 6} = 1 \cdot 0006$; 9·812 zijnde de versnelling der zwaartekracht in Leiden, en 980·6 dezelfde grootheid op 45^0 breedte.

Eindelijk werd voor het bepalen van het volumen bij 1 atm. gebruik gemaakt van de wet van Boyle. Dit was veroorloofd omdat de druk van het in de proefbuis

gebrachte gas slechts weinig van 1 atm. verschilde. Men heeft namelijk $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \text{Cte.}$, waaruit bij benadering $pv - pb + \frac{a}{v} = \text{Cte.}$ Stel nu v_1 is het volumen bij 1 atm. dan is $v_1 = pv - (p-1)\,b + a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_1}\right)$, en is nu $p-1$ klein, zoodat v_1 ook weinig van v verschilt, dan mogen de twee correctietermen verwaarloosd worden.

De bepaling der mengverhoudingen.

De mengsels die onderzocht werden bevatten, op 100 mol. respectievelijk nagenoeg 5, 10, 20, 35, 50, 65, 80 en 90 mol. H_2. Om een mengsel van eene bepaalde samenstelling te verkrijgen werd eene zelfde r imte, het reservoir E van den mengtoestel (fig. 3), achtereenvolgens gevuld met waterstof en koolzuur onder verschillende drukken, zoodanig gekozen dat de som steeds ongeveer 1 atm. bedroeg, en de waterstofdruk, in atm. uitgedrukt, ongeveer gelijk was aan de gewenschte moleculaire verhouding. Aangezien bij deze lage drukken de grenswetten van Boyle, Gay-Lussac en Avogadro bij benadering juist zijn, geeft ook de verhouding der drukken, bij gelijke volumina, eene benaderde waarde voor de verhouding der moleculaire hoeveelheden. Daar echter de afwijkingen van deze wetten niet te verwaarloozen zijn, was eene meer nauwkeurige berekening der mengverhoudingen nookzakelijk.

Stel p_1 en p_2 zijn de waargenomen drukken van waterstof en koolzuur; aangezien de moleculaire ver-

houding door een verhouding van twee drukken wordt bepaald, mag iedere reductie die beide drukken in eene zelfde verhouding verandert achterwege worden gelaten; het is dus niet noodig de twee drukken te herleiden tot kwik van 0^0 C. en op eene breedte van 45^0. Deze drukken zijn nu niet volkomen evenredig met de moleculaire hoeveelheden; de correcties die daaraan aan te brengen zijn, zouden afgeleid kunnen worden uit de experimenteele gegevens der onderzoekingen van REGNAULT [1]; daar echter VAN DER WAALS [2] heeft aangetoond dat de uitkomsten van deze proeven door zijn formule goed worden voorgesteld, is het gemakkelijker van deze formule uit te gaan.

Om grootheden te vinden die met de moleculaire hoeveelheden evenredig zijn, zullen we onderstellen dat de oorzaken, die de afwijkingen van de grenswetten ten gevolge hebben, verdwijnen: laten we daarbij de volumina onveranderd, dan zijn de nieuwe drukken de gezochte grootheden. Wanneer we bij een volumen v den werkelijken druk voorstellen door p en den theoretischen door p', dan vinden wij op dezelfde wijze als vroeger:

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

Wanneer we nu $p' = p\ (1 + e)$ stellen en we beschouwen alleen groote volumina, dan mogen we, door verwaarloozing van kleine termen van hoogere orde, schrijven

$$e = (a-b)\ p.$$

---

[1]) Mém. de l'Acad., 21, 1847.

[2]) Continuiteit.

Om grootheden te vinden die met de moleculaire hoeveelheden evenredig zijn, moeten we dus voor waterstof den druk p_1 vermenigvuldigen met $1-0{\cdot}00069\ p_1$, en voor koolzuur den druk p_2 met $1 + 0{\cdot}0053\ p_2$. Men bereikt hierbij een voldoenden graad van nauwkeurigheid door in plaats van p_1 en p_2 de benaderde waarden van x en $1-x$ te stellen. Stel x_1 is de benaderde waarde van x, zoodat $x_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}$, dan is

$$x = \frac{p_1\ (1-0{\cdot}00069\ x_1)}{p_1\ (1-0{\cdot}00069\ x_1) + p_2\ [1 + 0{\cdot}0053\ (1-x_1)]}$$

$$= \frac{x_1\ (1-0{\cdot}00069\ x_1)}{x_1\ (1-0{\cdot}00069\ x_1) + (1-x_1)\ [1 + 0{\cdot}0053\ (1-x_1)]}$$

en dit is bij benadering

$$x_1 - x_1\ (1-x_1)\ [0{\cdot}00069\ x_1 + 0{\cdot}0053\ (1-x_1)].$$

De calibratie der buizen.

Als voorbeeld van de wijze waarop de calibratie werd uitgevoerd, laat ik hier volgen de calibratie van den waterstofmanometer. In de buis, die zooveel mogelijk horizontaal was geplaatst, werd eene kleine hoeveelheid kwik gebracht, waarvan de lengte gemiddeld 20 c.M. was; door hellen der buis, of door zwak zuigen aan een der uiteinden, kon deze kwikdraad worden verplaatst en zelfs met een uiteinde op eene bepaalde deelstreep worden gebracht. Door middel van een kijkertje met kruisdraad werden de standen van den kwikdraad tot op een 0·1 m.M., dit is op ongeveer 0·0005 der volstrekte waarde, worden afgelezen. De meniscus was hierbij te weinig uitgesproken om eene correctie noodzakelijk te maken.

Zooals vroeger gezegd werd was de manometerbuis

voorzien van eene 1 M. lange schaalverdeeling in m.M., met cijfers aan de c.M.-strepen. De volgende standen werden door den kwikdraad achtereenvolgens ingenomen: 4·08—20·00; 13·38—30·00; 22·78—40·00; 32·07—50·00; 41·43—60·00; 50·92—70·00; 60·60—80·00; 70·48—90·00; 80·47—100·00. Daarna werd de kwikdraad gewogen: het gewicht bedroeg 1·4640 gr.; de temperatuur was gedurende de waarneming steeds $12^{0}\cdot0$ C. gebleven, zoodat de volumina begrepen tusschen de afgelezen deelstrepen alle gelijk waren aan $1\cdot4640 \times 0\cdot073715 = 0\cdot10792$ c.M^3.

Ten slotte werd voor een controleproef de geheele buis nog eens met kwik gevuld; de uiteinden van den kwikdraad kwamen op 0 en 98·68. Deze kwikdraad werd eveneens gewogen: 8·0447 gr.; dit geschiedde bij een temperatuur van $12^{0}\cdot7$; daaruit vinden wij een volumen van $8\cdot0447 \times 0\cdot073724 = 0\cdot59308$ c.M^3.

Uit deze waarnemingen heb ik nu op verschillende plaatsen de middelbare doorsnede berekend; de lengten van den kwikdraad deelde ik op zijn volumen, en de aldus gevonden doorsneden beschouwde ik als de doorsneden in het midden van den draad; aldus heb ik gevonden

draad tusschen:		midden van den draad op:	middelbare doorsnede:
4.08 en	20·00	12·04	0·006779 c.M^2.
13·38	30·00	21·69	6493
22·78	40·00	31·39	6267
32·07	50·00	41·03	6019
41·43	60·00	50·72	5812
50·92	70·00	60·46	5656
60·60	80·00	70·30	5563
70·48	90·00	80·24	5528
80·47	100·00	90·23	5526

Hieruit kon ik verder de volumina berekenen die met lengten van 20 c.M. overeenkwamen, aldus

0—20	= 0·10792	+ 4·08	+ 0·007065	= 0·13675
10—30	=	+ 3·38	6779	13083
20—40	=	+ 2·78	6493	12577
80—50	=	+ 2·07	6267	12092
40—60	=	+ 1·43	6019	11653
50—70	=	+ 0·92	5812	11327
60—80	=	+ 0·60	5656	11131
70—90	=	+ 0·48	5563	11059
10—100	=	+ 0·47	5528	11052

Deze bewerkingen zijn op zichzelf duidelijk genoeg; de bij de correcties te pas komende doorsneden werden afgelezen op eene graphische voorstelling der doorsneden met behulp van de eerste uitkomsten gemaakt.

Hieruit leiden wij af voor inhoud der buis tusschen de deelstrepen 0 en 100 : 0·60088 c.M^3. terwijl uit de controleproef volgt: 0·59308 + 0·005526 × 1·32 = 0·60038. Wil men dus dezen laatsten inhoud voor de geheele buis verkrijgen, dan moeten alle vorige inhouden, gevonden voor de stukken van 20 c.M. lengte, met 0·00010 worden verminderd. Daaruit vinden wij nog voor de stukken van 10 c.M. lengte

0—10	: inhoud =	0·06996 c.M^3.
10—20		6669
20—30		6404
30—40		6163
40—50		5919
50—60		5724

60—70	: inhoud =	0·05593
70—80		5528
80—90		5521
90—100		5521

Het was wenschelijk eene tabel op te maken van de volumina begrepen tusschen alle deelstrepen en deelstreep 100; daarvan kennen wij nu

deelstrepen	inhoud	s_M
0—100	0·60038	0·006004
10—100	0·53042	5894
20—100	0·46373	5797
30—100	0·39969	5710
40—100	0·33806	5634
50—100	0·27887	5575
60—100	0·22163	5541
70—100	0·16570	5523
80—100	0·11042	5521
90—100	0·05521	5521

Onder s_M staan de gemiddelde doorsneden tusschen de beschouwde deelstrepen. Van deze s_M's werd een graphische voorstelling gemaakt, waarop voor de ruimte tusschen een willekeurige deelstreep en deelstreep 100 de s_M kon worden afgelezen. Hiermede werd dan eene tabel opgemaakt van de inhouden der manometerbuis van c.M. tot c.M.

Aan het boveneinde der manometerbuis (uiteinde bij streep 100) heb ik een klein reservoir aangesmolten, en daarop nog een zeer nauw verdeeld buisje, de verdeeling

beginnende met 0 dicht bij het reservoir. De verdeelingen van deze tweeede buis zal ik met een ' van die der eerste onderscheiden. In de manometerbuis bracht ik een kwikdraad, reikende van 93·62 tot 99·97, zoodat het volumen bedroeg $6{\cdot}35 \times 0{\cdot}005521 = 0{\cdot}03506$. Deze kwikdraad, in de bovenste buis gebracht, reikte van 1'·18 tot 17'·38; de doorsnede van deze buis is dus $\frac{0{\cdot}03506}{16{\cdot}20} = 0{\cdot}002164$. Ten slotte werd het reservoirtje geheel gevuld met den kwikdraad, die nu begrepen was tusschen 96·57 en 1·62; daaruit volgt voor inhoud van het reservoir tusschen de deelstrepen 100 en 0' : $0{\cdot}03506 - 0{\cdot}005521 \times 3{\cdot}43 - 0{\cdot}002164 \times 1{\cdot}62 = 0{\cdot}01260$. Eindelijk werd de bovenste buis afgesmolten op deelstreep 3'·55; de inhoud van den top is dus $0{\cdot}01260 + 0{\cdot}002164 \times 3{\cdot}55 = 0{\cdot}02028$.

Onder aan de manometerbuis werd, zooals reeds vroeger gezegd is, een reservoir geblazen van ongeveer 20 c.M^3. inhoud, eindigende in een buisje met nauwe uitmonding in het reservoir. Voor de calibratie van dit reservoir werd aan het onderste buisje een klein glazen kraantje geblazen en het reservoir geheel gevuld met kwik, dat nog tot op een kleine hoogte in de verdeelde manometerbuis stond. Den aldus gevulden toestel liet ik eenigen tijd staan in eene kamer waar de temperatuur 15^{0}·2 was; toen volkomen evenwicht ingetreden was stond de kwikmeniscus op 1. Ik liet nu het kwik uitstroomen tot aan de nauwe uitmonding van het onderste buisje in het reservoir, en bij weging bleek 293·90 gr. uitgestroomd te zijn, wat met een volumen $293{\cdot}90 \times 0{\cdot}073758 = 21{\cdot}678$ c.M^3. overeenkomt

Het volumen van het onderste reservoir is dus 21·678—0·007 = 21·671 c.M³. bij 15⁰·2.

Bij dezelfde temperatuur, 15⁰·2, is de inhoud van de manometerbuis met top: (0·60038 + 0·02028) (1 + 0·000024 × 3·2) = 0·62071. Ten slotte is dus de geheele inhoud van den waterstofmanometer:

22·292 c.M³. bij 15⁰·2.

De calibratie der twee proefbuizen geschiedde op dezelfde wijze.

De bepaling van de volumeneenheid.

Deze bepaling zal ik ook duidelijk maken door den manometer als voorbeeld te nemen. Vóór het vullen bracht ik in den manometer 32·84 gr. kwik bij 17⁰·30, dus een volumen van 32·84 × 0·07379 = 2·423 c.M³. Bij 15⁰·2 was de geheele inhoud van den waterstofmanometer 22·292 c.M³.; bij 17⁰·30 was deze inhoud dus 22·292 (1 + 0·000024 × 2·1) = 22·293, en de bij 17⁰·30 met waterstof gevulde ruimte was 22·293—2·423 = 19·870. Tot 0⁰ gereduceerd was dit volumen

$$\frac{19{\cdot}870}{1 + 0{\cdot}00366 \times 17{\cdot}3} = 19{\cdot}688.$$

Bij het afsluiten van den manometer was de druk van de daarin bevatte waterstof 75·78 c.M. kwik van 17⁰·30. Voor het reduceeren van deze kwikkolom tot 0⁰ was eene correctie noodig van —75·78 × 0·000173 × 17·30 = —0·226; terwijl voor het overbrengen van den barometerstand op 45⁰ breedte een correctie van 0·026 moest worden aangebracht. De gecorrigeerde barometerstand was dus 75·58.

Bij 1 atm. was het volumen waterstof $18{\cdot}688 \times \frac{75{\cdot}58}{76{\cdot}00} = 18{\cdot}585$. Uit dit normale volumen werd nu het theoretisch normale berekend, door vermenigvuldiging met 0·99931; daaruit volgt

$$V_n = 18{\cdot}585 \times 0{\cdot}99931 = 18{\cdot}572.$$

De berekening der isothermen.

Als voorbeeld van het uitrekenen van een reeks waarnemingen, geef ik hier de bepaling der isotherme van $17^{0}{\cdot}10$ van een mengsel met ongeveer 10 $^{0}/_{0}$ CO_2.

Het mengsel werd verkregen door het mengen van twee hoeveelheden koolzuur en waterstof, die, bij eene zelfde temperatuur van $18^{0}{\cdot}45$, dezelfde ruimte innamen onder drukken van respectievelijk 7.82 en 68·25 c.M. kwik. Men heeft dus $x_1 = 0{\cdot}8972$; de aan te brengen correctie wegens afwijking van de wet van AVOGADRO bedraagt hier 0.0001 (zie bdz. 35); dus $x = 0{\cdot}8971$.

Het theoretisch normale volume van het mengsel werd bepaald op de wijze die zooeven werd verklaard; het bedroeg 17·575 c.M^3.

De uitkomsten der achtereenvolgende berekeningen heb ik systematisch in tabel 2 medegedeeld. De kolommen 1—5 hebben betrekking op de proefbuis, de kolommen 6—17 op den manometer; de twee laatste bevatten de definitieve uitkomsten. De beteekenis der achtereenvolgende kolommen is deze:

1. Stand van den kwikmeniscus in de proefbuis; de getallen met een ' hebben betrekking op de bovenste helft.
2. Waarnemingstemperatuur.

3. Volumen ingenomen door het mengsel, afgeleid uit de calibratie bij 12°.

4. Hetzelfde, na aanbrengen der correctie wegens verschil tusschen waarnemingstemperatuur en calibratietemperatuur.

5. Het volumen, gemeten met het theoretisch normale volumen als eenheid.

6. Stand van den kwikmeniscus in den manometer.

7. Temperatuur van den manometer.

8. Verschil tusschen deze temperatuur en 18°.

9. Eerste correctie, aan te brengen om de aanwijzingen van den manometer op 18° te reduceeren.

10. Niveauverschil tusschen de kwikmenisci in manometer en proefbuis. De deelstreep 0 van de proefbuis was 1·5 c.M. hooger dan het nulpunt van den manometer, zoodat voor de onderste helft van de proefbuis gold: $\Delta\ h = Man. - 1{\cdot}5 - Pfb.$ De deelstreep 0' der proefbuis kwam overeen met de deelstreep 54 van den manometer, zoodat voor de bovenste helft gold: $\Delta\ h = Man. - 54 - Pfb.$

11. Tweede correctie, aan te brengen wegens het niveauverschil $\Delta\ h$.

12. Gecorrigeerde stand van den meniscus.

13. Volumen afgeleid uit de calibratie.

14. Volumen bij de waarnemingstemperatuur.

15. Hetzelfde, gemeten met de gekozen eenheid.

16. Druk.

17. Dezelfde, herleid tot eene gemiddelde temperatuur der proefbuis van 17°·10, bij standvastig gehouden volumen. Hierbij werd gebruik gemaakt van verder gegeven spanningscoëfficienten.

18. Het volumen van het mengsel na aanbrengen der correctie wegens uitzetting van de proefbuis door druk.

19. De druk, na aanbrengen der zelfde correctie aan den manometer.

Tabel 2.

PROEFBUIS.					MANOMETER.												ISOTHERME. 17°·10.	
1. st. kw.	2. t	3. V_1	4. V_2	5. v	6. st. kw.	7. t	8. t–18°	9. dh_1	10. Δh	11. dh_2	12. *Gec.*	13. V_1	14. V_2	15. v	16. p_1	17. p_2	18. v	19. p
2·71	17°·20	0·56825	0·56831	0·032337	2·98	16·00	–2.00	–0·60	–1·2	–0·04	2·34	0·60438	0·60444	0·032550	33·477	33·465	0·032342	33·460
10·80	»	5[illegible]514	52519	29883	9·50	05	–1·95	55	–2·8	09	8·86	55883	55889	30098	36·268	36·255	29888	36·249
15·60	»	49907	49912	28400	13·50	10	–1·90	52	–3·6	10	12·88	53167	53172	28635	38·168	38·154	28405	38.147
20·41	15	47291	47296	26910	17·63	15	–1·85	50	–4·3	12	17·01	50386	50391	27138	40·327	40·320	26915	40·313
25·50	»	44477	44481	25310	22·13	„	»	46	–4·9	10	21·57	47384	47389	25520	42.956	42·948	25315	42·940
30·19	05	41884	41888	23834	26·43	»	»	44	–5·3	10	25·89	44589	44593	24016	45·725	45·733	23839	45·724
35·50	»	38946	38950	22161	31·29	20	–1·80	41	–5·7	10	30·78	41511	45515	22360	49·220	49·229	22166	49·218
39·97	20	36473	36477	20755	35·50	»	»	38	–6·0	09	35·03	38879	38883	20941	52·670	52·650	20760	52·635
45·28	»	33455	33458	19038	40·63	»	»	36	–6·2	08	40·19	35713	35717	19235	57·515	57·495	19043	57·480
49·60	»	30999	31002	17639	45·00	25	–1·75	33	–6·1	07	44·60	33069	33072	17810	62·300	62·280	17644	62·265
0·27′	»	28721	28724	16343	49·07	»	»	31	–5·2	05	48·71	30653	30656	16510	67·420	67·395	16345	67·375
5.21′	10	26088	26091	14845	53·88	30	–1·70	27	–5·3	04	53·57	27843	27846	14996	74·555	74·555	14850	74·530
10·12′	25	23460	23462	13350	58·70	35	–1·65	23	–5·4	03	58·44	25073	25076	13504	83·235	83·190	13355	83·155
15·43′	15	20612	20614	11729	64·00	40	–1·60	20	–5·4	02	63·78	22065	22067	11·84	95·280	95·265	11734	95·220
20·21′	00	18049	18051	10271	68·81	35	–1·65	18	–5·4	02	68·61	19368	19370	10432	10[illegible]·48	109·52	10276	109·46

DE UITKOMSTEN DER PROEVEN.

De isothermen.

De tabellen 3—10 bevatten de uitkomsten van de bepaling der isothermen. De onderstreepte volumina zijn die bij welke scheiding in twee phasen optrad.

TABEL 3.

$x = 0{\cdot}0494.$

Temp.	Volume 0·0	Druk.	Temp.	Volume 0·0	Druk.	Temp.	Volume 0·0	Druk
15°·30	2749	31·41	26°·80	06480	79·30	27°·30	04063	92·15
	2471	34·19	(vervolg)	06050	80·95	(vervolg)	03750	95·10
	2074	39·12		05704	82·35		03390	100·6
	1688	45 08		05330	83·90		02995	111·8
	1302	52·75		04197	90·25	27°·50	06480	79·95
	1187	55·35		04163	90·55	(kr.r.t.)	06095	81·55
	1152	56·25		04028	91·55		05710	83·20
	1110	57·20		03979	92·05		05540	83·90
	1074	57·55		03950	92·25		05380	84·60
	09180	59·25		03403	99 05		04975	86.60
	07240	62·15		03013	109·4		04645	88·45
	05275	67·75	27°·10	05710	82·70		04573	88·95
	03539	80.55	(pl.p.t.)	05345	84·20		04445	89·60
	02543	102·9		04205	90·65		04410	89·80
	02500	108·1	(pl. p.)	04063	91·85		04396	89·95
	02471	111·3		04028	92·20		04297	90·55
	02428	117·0		03992	92·45		04255	90·85
21°·50	2071	40·63		03963	92·60	27°·90	04573	89·35
	1880	43·56		03928	93·00		04184	92·05
	1691	46 97		03915	93·20		03788	96·00
	1495	50·90		03716	95·10		03319	103·4
	1302	55·45	27°·30	2079	41·87		03051	111·2
	1112	60·40		1688	48·78		02952	115·5
	09190	65·95		1305	57·80	32°·10	2074	42·98
	08450	68·00		09190	69·85		1880	46·36
	07240	70·30		06470	79 80		1686	50·25
	05285	76·00		06120	81·25		1494	54·65
	03629	88·00		05700	83·05		1302	59.90
	02832	102·9		05330	84·55		1106	66·05
	02782	105·2		04946	86·50		09190	72·95
	02732	107·7		04523	88·95		07235	81·35
	02675	112·6		04255	90·55		05310	90·90
	02612	118·4		04219	90·85		04190	99·40
26 ·80	09125	69·80		04197	91·05		03377	111·9
	07220	76.80		04105	91·65			

TABEL 4.

$x = 0{\cdot}0995.$

Temp.	Volume 0·0	Druk	Temp.	Volume 0·0	Druk.	Temp.	Volume 0·0	Druk.
16°·90	2774	32·24	22° 80	07185	81·60	25°·00	03974	110·8
	2490	35·25	(vervolg	06495	85 05	25°·45	06685	86 85
	2199	38·90		05955	87·80	(kr.r.t.)	06070	90·50
	2066	40 80		05325	91·95		04918	99·45
	1874	43 91		05260	92·45		04580	102·9
	1683	47·51		04171	104·1		04196	108·2
	1490	51·65		03612	114·6		03776	115·3
	1296	56·60	24°·20	09145	73·45	26°·05	2069	42·82
	1106	62·25	(pl.p.t.)	07245	82 50		1873	46·27
	1067	63 50		06700	85·40		1685	50·20
	1029	64 85		06470	86·65		1486	54·90
	09940	66·00		06120	88 60		1300	60·25
	09565	67 30		05685	91·60		1107	66·85
	09145	68·30		05270	94 30		09185	74·50
	08800	69 10		04902	97·45		07240	84·20
	08360	70 25		04566	101·1		05300	96·90
	07990	71·35		04171	106·3		04566	103·9
	07165	74·00		03904	110 8		03806	115 8
	05240	84 20		03821	112·2	32°·30	2052	44·58
	03551	106 9	(pl. p.)	03738	114·2		1870	47·93
	03284	113 6	25°·00	07260	83·25		1675	52·20
22°·80	2061	42 20		06685	86·40		1479	57·15
	1877	45·40		06090	89·95		1297	62·85
	1683	49·26		05700	92·60		1109	69·95
	1480	53·90		05330	95·35		09145	78·60
	1293	59·10		04948	98·45		07220	89·70
	1110	65·15		04551	102·5		05255	105·4
	09145	72·55		04376	104·7		04249	118·1

TABEL 5.

$x = 0{\cdot}1990.$

Temp.	Volume 0·0	Druk.	Temp.	Volume 0·0	Druk.	Temp.	Volume 0·0	Druk.
15°·35	2960	31·34	15°·35	05180	105·9	22°·80	1316	63·20
	2700	33·84	(vervolg)	04552	117·4	(vervolg)	1082	72·85
	2423	37·27	20°·90	07810	89·15		09025	82·45
	2142	41·26		07465	91·75		07115	96·05
	2031	43·03		07105	94·55		05255	116·0
	1844	46·58		06735	97·70		05140	117·6
	1653	50·75		06335	101·5		05070	118·8
	1461	55·70		05965	105·1		04965	120·6
	1276	61·55		05575	109·6	31°·80	2018	47·00
	1090	68·90		05210	114·2		1838	50·90
	1051	70·55	22°·20	06715	99·05		1651	55·50
	1016	72·10		06340	102·5		1465	61·15
	09745	73·95		05965	106·4		1275	68·20
	09385	75·80		05585	110·9		1090	77·00
	09020	77·75		05240	115·4		09020	88·10
	08605	79·75	22°·80	2030	44·79		07105	104·1
	08275	81·40		1833	48·78		05965	117·1
	07860	83·60		1651	53·00			
	07125	88·20		1461	58·35			

TABEL 6.

$x = 0{\cdot}3528.$

Vol. 0·0	p 16°·00	p 31° 60	Vol. 0·0	p 16° 00	p 31°·60	Vol. 0·0	p 16°·00	p 31°·60
2810	34·44	36·85	1869	49·70	53 45	1067	80·30	87·25
2585	37·17	39 80	1724	53·35	57·40	09255	89·90	98 30
2442	39·15	41.96	1587	57·35	61·80	07940	101·6	112·0
2299	41·38	44·38	1480	60·90	65·75	06510	115·3	
2159	43·77	46 95	1340	66·35	71·75			
2014	46·54	49 99	1207	72·40	78·45			

TABEL 7.

$x = 0{\cdot}4993.$

Vol. 0·0	p 18°·00	p 32° 00	Vol. 0·0	p 18° 00	p 32°·00	Vol. 0·0	p 18° 00	p 32°·00
3168	32·11	33·84	2206	45·34	47·97	1323	73·05	77·65
2975	34·09	35·95	2045	48·71	51·55	1172	81·85	87·10
2825	35·78	37·78	1889	52·35	55 50	1017	93·15	99·50
2667	37·85	39·97	1736	56·80	60 20	08694	107·3	114·9
2512	40·08	42·36	1624	60·45	64·05			
2355	42·60	45·07	1468	66·35	70·40			

TABEL 8.

$x = 0{\cdot}6445.$

Vol. 0·0	p 16°·80	p 24°·20	p 31°·90	Vol. 0·0	p 16°·80	p 24°·20	p 31°·90
2979	34·85	35·82	36·85	1686	60·90	62·65	64·55
2746	37·76	38·79	39·95	1576	65·20	67·05	69·05
2600	39·90	41·00	42·13	1433	71·45	73·60	75·80
2446	42·35	43·53	44·80	1284	79·50	82·00	84·55
2294	45·10	46·34	47·88	1140	89·25	92 05	94·85
2143	48·21	49·60	51·00	09935	102·2	105·5	108·9
1989	51·90	53·35	54·95	08495	119·2		
1836	56·05	57·60	59·35				

TABEL 9.

$x = 0{\cdot}7963.$

Vol. 0·0	p 18°·30	Vol. 0·0	p 18°·30	Vol. 0·0	p 18°·30	Vol. 0·0	p 18°·30
3293	32·61	2253	47·78	1484	72·95	09650	113·2
2999	35·81	2032	53·00	1335	81·35		
2723	39·47	1840	58·60	1212	89·65		
2474	43·49	1630	66·20	1090	100·1		

TABEL 10.

$x = 0{\cdot}8971.$

Vol. 0·0	p 17°·10	Vol. 0·0	p 17° 10	Vol. 0·0	p 17°·10	Vol. 0·0	p 17°·10
3234	33·46	2532	42 94	1904	58·50	1336	83·15
2989	36·25	2384	45·72	1764	62·25	1173	95·20
2840	38·15	2217	49·22	1635	67·40	1028	109·5
2692	40·31	2076	52·65	1485	74·55		

Het p—v—t diagram.

In fig. 1 heb ik het verloop voorgesteld der isothermen van het mengsel met gehalte $x = 0{\cdot}0494$ [1]). Bij temperaturen gelegen beneden $27^{0}{\cdot}50$ werd scheiding in twee phasen waargenomen, daarboven bleef het mengsel steeds homogeen; $27^{0}{\cdot}50$ is dus de kritische raakpuntstemperatuur van het mengsel. De isothermen van $15^{0}{\cdot}30$ en $21^{0}{\cdot}50$ vertoonen duidelijk een discontinuiteit in helling, die van de splitsing in twee phasen het gevolg is.

De punten, waar condensatie begint en eindigt, zijn in het diagram door een kromme lijn verbonden; dit is de grenslijn tusschen het gebied waar twee phasen met elkander in evenwicht zijn en het gebied waar slechts een phase bestaat.

Dit diagram beantwoordt volkomen aan de voorstelling die KUENEN [2]) daarvan heeft gegeven. Gedurende het condenseeren blijft de dampspanning niet dezelfde, maar neemt steeds toe, eerst langzaam, ten slotte zeer snel; dit heeft voor gevolg dat bij de kritische raakpuntstemperatuur de gemeenschappelijke raaklijn aan isotherme en grenslijn niet, zooals bij een zuivere stof, met de v-as evenwijdig is. Wel zou dit het geval wezen indien onder het condenseeren de samenstelling der twee phasen onveranderd bleef en het mengsel zich dus gedroeg als een enkelvoudige stof.

---

[2]) Deze teekening is op willekeurige schaal gemaakt. Om de ware volumina te vinden moet men de abscissen vermenigvuldigen met 1·1207, en de ordinaten moeten met 0·99 vermenigvuldigd worden om de ware drukken op te leveren.

[1]) Zeitschrift f. physik. Chem, XXIV, p. 672, 1897.

Op het diagram van KUENEN wordt dit kritische raakpunt op het bolle gedeelte van de grenslijn afgebeeld; dit punt kan echter voorbij het buigpunt op het holle stuk liggen, zooals bij dit mengsel het geval is. Bij nog kleinere volumina dan hier waargenomen zijn moet de grenslijn een buigpunt vertoonen en ten slotte naar de as der volumina terugkeeren, waarschijnlijk bij zeer hooge drukken.

Bij een temperatuur van $27^{0}\cdot10$ nam ik waar dat, bij vermindering van volumen, de meniscus hoe langer hoe minder duidelijk werd, om ten slotte in nevelvorm midden in de buis te verdwijnen, wanneer het volumen 0·004063 en de druk 91·85 atm. waren bereikt. Dit punt is dus het plooipunt. Even als bij het kritische raakpunt is bij het plooipunt de raaklijn niet evenwijdig aan de v—as; het plooipunt heeft dus in het $p-v-t$ diagram geen meetkundige beteekenis.

Het kritische raakpunt is niet met nauwkeurigheid uit de proeven zelf af te leiden; het beste is op de figuur het raakpunt te zoeken van kritische isotherme en grenslijn. Men vindt aldus met vrij groote zekerheid als elementen van het kritische raakpunt: $t = 27^{0}\cdot50$, $v = 0\cdot0048$, $p = 87\cdot4$.

Uit de isothermen boven de kritische kunnen de spanningscoëfficienten bij constant volumen worden bepaald. Binnen de enge temperatuurgrenzen mogen deze coëfficienten wel als standvastig worden beschouwd, en waarnemingen bij groote volumina wijzen daar ook op. Deze spanningscoëfficienten worden gegeven in tabel 14.

Met behulp van deze spanningscoëfficienten werden de labiele stukken der isothermen geëxtrapoleerd en op

de figuur doorgetrokken. Slechts bij $15^{0}\cdot30$ en $21^{0}\cdot50$ wijkt het geëxtrapoleerde stuk voldoende van het waargenomene af om duidelijk te worden onderscheiden: evenals bij een zuivere stof snijden de twee krommen elkaar en begrenzen aldus twee oppervlakten die, volgens BLÜMCKE [1]), evenals bij zuivere stoffen gelijken inhoud moeten hebben. Op de figuur is dadelijk te zien dat aan deze voorwaarde werkelijk wordt voldaan, voor zoover dit alleen door aanschouwing te beoordeelen valt. Een zuiverder proef, door meting der oppervlakten, is nutteloos wegens de onzekerheid der extrapolatie.

Alles wat hier van het mengsel $x = 0\cdot0494$ wordt gezegd, is zonder meer op andere mengels van toepassing. Daar echter steeds bij dezelfde temperatuur werd waargenomen en drukken hooger dan 120 atm. niet konden worden bereikt zonder gevaar voor het bezwijken der buizen, heb ik niet bij alle mengels het isothermennet zoo volledig onderzocht. Bij het mengsel $x = 0\cdot0995$ werd het plooipunt nog juist bereikt: $t = 24^{0}\cdot20$, $v = 0\cdot003738$, $p = 114\cdot2$; het kritisch raakpunt is: $t = 25^{0}\cdot45$, $v = 0\cdot0047$, $p = 101$. Bij het mengsel $x = 0\cdot1990$ was zelfs het kritisch raakpunt reeds buiten het bereik der waarnemingen. De andere onderzochte mengsels vertoonden geen condensatie meer in het waargenomen gebied.

Het verloop der condensatie.

Om het verloop der condensatie aanschouwelijk te

[1]) Zeitschrift f. physik. Chem., VI, p. 157.

maken, heb ik voor eenige volumina de daarbij behoorende vloeistofvolumina gemeten. De uitkomsten dezer metingen worden gegeven in tabellen 11 en 12, en zijn voor het mengsel $x = 0{\cdot}0494$ in fig. 2 graphisch voorgesteld. [1])

TABEL 11.

Condensatielijnen $x = 0{\cdot}0494$.

Temp.	Tot. vol. 0·0	Vl. vol. 0·0	Temp.	Tot. vol. 0·0	Vl. vol. 0·0	Temp.	Tot. vol. 0·0	Vl. vol. 0·0
15°·30	1111	00015	26°·80	05700	00076	27°·30	04573	00644
	1074	00056		05330	00369	(verv.)	04523	00758
	09190	00388		04197	01522		04418	00799
	07235	00875		04163	01585		04374	00786
	05275	01428		04028	01798		04331	00877
	03539	02093		03979	01936		04298	00644
	02543	02543	27°·10	05120	00393		04318	00474
21°·50	08450	00021	(pl.p.t.)	04524	00966		04283	00438
	07285	00446	(pl. p.)	04063	01486		04297	00383
	05285	01231	27°·30	05330	00057		04255	00190
	03660	02115		04948	00376			

TABEL 12.

Condensatielijnen $x = 0{\cdot}0995$.

Temp.	Tot. vol. 0·00	Vl. vol. 0·00	Temp.	Tot. vol. 0·00	Vl. vol. 0·00	Temp.	Tot. vol 0·00	Vl. vol. 0·00
16°·90	9145	0037	22°·80	5325	0727	25°·00	4580	0509
	8800	0122	(verv.)	4196	1381	(verv.)	4376	0551
	8365	0238		3612	2014		4325	0588
	7990	0322	24°·20	5310	0460		4249	0589
	7165	0557	(pl.p.t.)	4126	1181		4238	0530
	5240	1063	(pl. p.)	3738	1629		4171	0433
	5351	1841	25°·00	5580	0037		4149	0240
22°·80	6725	0080		5330	0153		4126	0000
	6450	0194		4948	0352			

[1]) Omtrent de schaal waarop deze figuur werd geteekend geldt hetzelfde als voor fig. 1 de volumina zijn 1·1207 maal grooter dan hier is voorgesteld.

Beneden de plooipuntstemperatuur is het verloop der condensatie normaal; de hoeveelheid vloeistof neemt steeds toe, terwijl het volumen kleiner wordt, zoodat ten slotte de geheele ruimte met vloeistof is gevuld. Ook ziet men op fig. 2 dat beneden de temperatuur $27^0 \cdot 10$ de condensatielijnen geregeld stijgen en eindigen in punten gelegen op een rechte lijn, met een helling van 45^0; daar immers is het vloeistofvolumen gelijk aan het totale volumen.

Tusschen de kritische raakpuntstemperatuur en de plooipuntstemperatuur kon ik duidelijk retrograde condensatie waarnemen. De condensatielijn stijgt eerst maar keert ten slotte naar de abscissenas terug met een helling die des te grooter wordt naarmate men dichter komt bij het plooipunt. Nadert men het plooipunt van beneden af, dan worden de condensatielijnen ook hoe langer hoe steiler. Wat de condensatielijn van de plooipuntstemperatuur zelf betreft, zij eindigt in een punt met abscis 0·004063 en ordinaat 0·001486. Men kan echter ook de loodlijn door dat punt beschouwen als van deze condensatielijn deel uitmakende; dan wordt de sprong van het steile stijgen aan den eenen, tot het steile dalen aan den anderen kant, duidelijker gemaakt.

Zooals men ziet is de retrograde condensatie zeer asymmetrisch, vooral in de nabijheid van de plooipuntstemperatuur; dicht bij het kritisch raakpunt verdwijnt deze asymmetrie.

Het verloop der plooipuntslijn.

Op de $p-v-t$ diagrammen, die met de gegevens der tabellen werden geconstrueerd en waarvan slechts een

hierin wordt afgebeeld (fig. 1), werden, voor de drie mengsels: $x = 0{\cdot}0494$, $x = 0{\cdot}0995$ en $x = 0{\cdot}1990$, de volumina en drukkingen bij het begin en het einde der condensatie afgelezen; zij worden in tabel 13 medegedeeld.

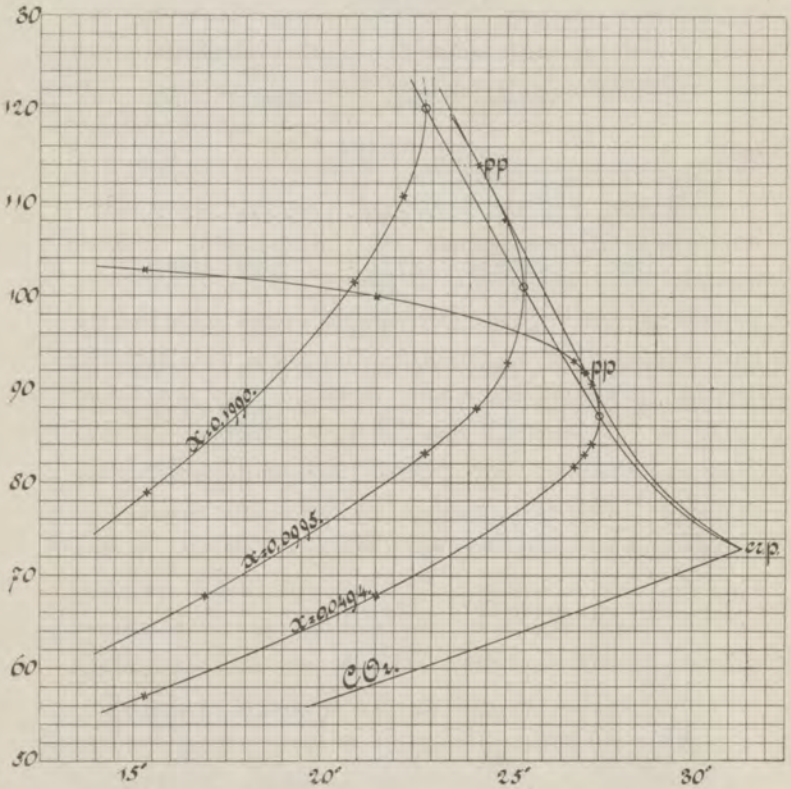
TABEL 13.

Grenslijnen.

Temp.	Begin condensatie.		Einde condensatie.	
	Volumen.	Druk.	Volumen.	Druk.
	$x = 0{\cdot}0494$.			
15°·30	0·01111	57·20	0·002543	102·9
21°·50	0·008545	67·90	2892	100·0
26°·80	5850	81·75	3833	93·20
27°·10 (pl. p. t.)	5625	83·00	4063	91·85
27°·30	540	84·6	427	91·5
27°·50 (kr. r. t.)	48	87·4	48	87·4
	$x = 0{\cdot}0995$.			
16°·90	0·009440	67·80		
22°·80	6890	83·20		
24°·20 (pl. p. t.)	6255	87·90	0 003738	114·2
25°·00	565	92·9	412	108·4
25°·45 (kr. r. t.)	47	101	47	101
	$x = 0{\cdot}1990$.			
15°·35	0 008795	79·10		
20°·90	6335	101·5		
22°·20	560	110·9		
± 22° 8 (kr. r. t.)	± 50	± 120		

Slechts voor $x = 0{\cdot}0494$ werd voor temperaturen, die vrij ver van het kritisch raakpunt verwijderd waren, het einde der condensatie waargenomen; voor $x = 0{\cdot}0995$ was het stijgen van den druk bij het condenseeren reeds

Fig. 4.



zoo sterk, dat, bij temperaturen die een weinig beneden de plooipuntstemperatuur gelegen waren, waarnemingen van het einde der condensatie niet meer mogelijk waren. Bij het mengsel $x = 0{\cdot}1990$ konden geen waarnemingen op den vloeistoftak van de grenslijn worden verricht.

Fig. 4 geeft eene graphische voorstelling van tabel 13, in een diagram met t als abscis, p in atmosferen als ordinaat, en x als parameter. Zooals men weet bestaat dit diagram uit de dampspanningslijnen der beide zuivere stoffen, verbonden door de plooipuntslijn; daartusschen loopen de grenslijnen der mengsels, in den vorm van lussen, die de plooipuntslijn in het plooipunt raken. In het kritisch raakpunt is de raaklijn evenwijdig aan de p-as.

In deze figuur heb ik ook de dampspanningslijn geteekend van zuiver koolzuur, zooals die door AMAGAT [1]) werd bepaald. Door verbinding der plooipunten met het kritisch punt van koolzuur: $t = 31^{0}\cdot35$, $p = 72\cdot9$ atm., krijgt men een stuk der plooipuntslijn. Deze plooipuntslijn loopt steil omhoog; zij kan niet anders dan bij zeer hooge drukken naar de abscissenas terugkeeren, om te eindigen in het kritisch punt van waterstof: $t = -234^{0}\cdot5$, $p = 20$ atm. [2]), van welk punt uit zij waarschijnlijk eveneens steil oploopt. Het is niet ondenkbaar dat de plooipuntslijn niet ombuigt maar bestaat uit twee takken die zich tot in het oneindige verheffen.

Het gevonden verloop der plooipuntslijn is in overeenstemming met waarnemingen van KUNDT [3]) omtrent den invloed van druk van samengeperste waterstof op de oppervlaktespanning van vloeistoffen, wanneer men deze waarnemingen opvat op de wijze als door VAN ELDIK [4]) in zijne dissertatie is uiteen gezet. VAN ELDIK

---

[1]) Comptes rendus, 114, p. 1093, 1892.

[2]) Zie OLSZEWSKI, Wied. Ann., 56, p. 133, 1895.

[3]) Ber d. Kön. Acad. v. Wiss. Berlin, 21 Oct. 1880.

[4]) Dissertatie, Leiden, 1898. Comm. Leiden, N°. 39.

stelt daarin in het licht dat de druk, bij welken de oppervlaktespanning nul zou worden, is de plooipuntsdruk die met de waarnemingstemperatuur overeenkomt. Hij heeft verder het verloop van de oppervlaktespanning als functie van de stijghoogte onderzocht. Voor waterstof en ether leidt hij af dat de plooipuntsdruk bij de gewone temperatuur niet minder dan 750 atm. zou bedragen, waaruit een steil oploopen van de plooipuntslijn voor ether en waterstof aan de etherzijde volgt.

De hier medegedeelde proeven zijn niet de eerste welke op de kritische verschijnselen bij mengsels van waterstof en koolzuur betrekking hebben. Reeds door CAILLETET [1]) zijn proeven genomen met een mengsel dat ongeveer 5 mol. CO_2 op 1 mol. H_2 bevatte. Zij hadden ten doel om, met het oog op JAMIN's verklaring der kritische verschijnselen, aan te toonen dat door toenemenden waterstofdruk het vloeibare koolzuur verdwijnen moet. CAILLETET vond dat dit werkelijk geschiedde, en wel bij des te hooger drukken naarmate de temperatuur lager was; b.v. op 245 atm. bij 15°, en op 153 atm. bij 25°. Voor het vraagstuk dat wij behandelen, nl. het construeeren van de grenslijnen en de plooipuntslijn, hebben deze waarnemingen echter geen waarde, omdat CAILLETET niet door roeren voor evenwicht der phasen heeft gezorgd. Eerst sinds door KUENEN [2]) op deze wijze de vertragingsverschijnselen zijn opgeheven, heeft het experimenteel onderzoek der kritische verschijnselen bij mengsels tot betrouwbare

---

[1]) Comptes rendus, 96, p. 1448, 1883.
[2]) *loc. cit.*

uitkomsten gevoerd. De belangrijke afwijkingen tot welke vertragingsverschijnselen kunnen voeren, blijken weder hieruit, dat CAILLETET nog condensatie waarnam bij 25^0, terwijl uit mijne proeven volgt dat het kritisch raakpunt van zijn mengsel, wanneer het evenwicht der phasen is verkregen, bij ongeveer 23^0 moest worden gevonden.

De drukverandering door vervanging.

De medegedeelde uitkomsten der isothermbepalingen stellen ons in staat na te gaan op welke wijze, bij eene bepaalde temperatuur en een bepaald volumen, de spanning van het mengsel van de mengverhouding afhangt.

Met behulp van alle medegedeelde bepalingen (tabellen 1 en 3—11) werden eerst de spanningscoëfficienten berekend, waarvan de waarden voor verschillende mengverhoudingen en volumina in tabel 14 worden medegedeeld. Daarna werden voor eenzelfde temperatuur, 18^0 C., de isothermen der verschillende mengsels berekend, en in een nieuw diagram, het p—v—x diagram, afgebeeld. Op dit diagram werden nu de drukken afgelezen, die voor verschillende mengsels bij een zelfde volumen behooren; de tabel 15 geeft de aldus afgelezen waarden voor eenige volumina.

TABEL 14.

Spanningscoëfficienten ± 15⁰—30⁰ C.

Vol. 0·0	MENGVERHOUDINGEN x =									
	0·0000	0·0494	0·0995	0·1990	0·3528	0·4993	0·6445	0·7963	0·8971	1·0000
30	0·162	0·159	0·156	0 150	0·142	0·134	0·130	0 127	0·126	0 126
28	175	172	168	163	155	146	141	138	136	135
26	190	186	183	177	168	159	154	150	148	146
24	209	204	199	193	183	174	168	163	161	159
22	229	223	218	211	201	191	185	179	176	173
20	257	249	242	234	223	212	204	197	194	192
18	295	285	276	265	250	237	227	221	216	214
16	346	333	321	306	286	270	256	249	244	242
14	412	395	381	360	331	312	296	286	281	278
12	503	481	461	431	395	373	353	339	331	327
10	620	590	566	433	495	464	436	415	405	397

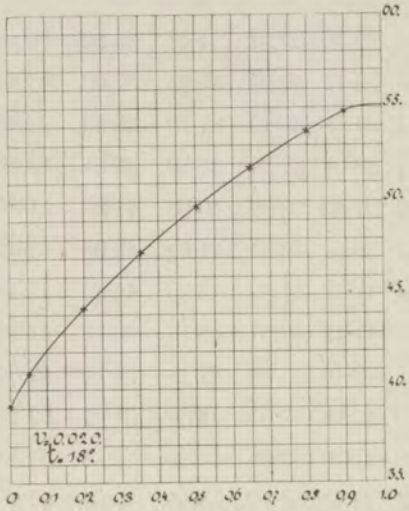
TABEL 15.

Drukken bij 18⁰ C.

Vol. 0·0	MENGVERHOUDINGEN x =									
	0·0000	0·0494	0·0995	0·1990	0·3528	0·4993	0·6445	0·7963	0·8971	1·0000
30	28·90	29·68	30·37	31·33	32·70	33 81	34·77	35·80	36·19	36·31
29	29·73	30·43	31·33	32·25	33·75	34 92	35·95	37·09	37·46	37·59
28	30·58	31·35	32 25	33·24	34·85	36·12	37·19	38·43	38·83	38·97
27	31·45	32·32	33 23	34·34	36·04	37·39	38·56	39·81	40 29	40·45
26	32·40	33·33	34 28	35·53	37·32	38 80	40·05	41·33	41·87	42·04
25	33·36	34·40	35·37	36·77	38·64	40 23	41·64	42·98	43·62	43·77
24	34·38	35·53	36·54	38·04	40·12	41 80	43·33	44·80	45·48	45·65
23	35·47	36·73	37·78	39·43	41·72	43·57	45·17	46·73	47·48	47·70
22	36 55	38·00	39 11	40·91	43·40	45 46	47·18	48·90	49·67	49·94
21	37·75	39·40	40 55	42·50	45·26	47·50	49·39	51·20	52·15	52·40
20	39·08	40·85	42·10	44·26	47·30	49·65	51·80	53·75	54·80	55·10
19	40·40	42·40	43·76	46·15	49·49	52·10	54·45	56·65	57·80	58·10
18	41·90	44·02	45 56	48·22	51·90	54·95	57·45	59·85	61·15	61·50
17	43·43	45·70	47·47	50 40	54·60	58 00	60·75	63·45	64·90	65·25
16	45·00	47·52	49 55	52·80	57·50	61·30	64·55	67·45	69·10	69·50
15	46·64	49·45	51·85	55·45	60 80	65·00	68·75	72·10	73·85	74·35
14	48·35	51·65	54·30	58·40	64·60	69·30	73·35	77·50	79·25	79·95
13	50 05	54·00	56·00	61·75	68·80	74·30	78·80	83·55	85·65	86·45
12	51·85	56·40	59·85	65 60	73·60	80·00	85·30	90·85	93·10	94·10
11	53·65	59·00	63·05	69·75	79·10	86·75	93·00	99·25	102·0	103·1
10	55·50	61·65	66·55	74·25	85·40	94·40	1·2·1	109·6	112·9	114·3

Wij hebben gezien dat de volumen-eenheden voor de verschillende mengsels zoo werden gekozen, dat 1 c.M^3. van ieder mengsel hetzelfde aantal moleculen bevat, wanneer de volumina van deze mengsels, in de daarvoor aangenomen eenheden uitgedrukt, dezelfde waarden hebben. De tabel 15 leert ons dus hoe de druk verandert, wanneer men, uitgaande van eene der beide stoffen in zuiveren toestand, de moleculen van deze stof geleidelijk vervangt door een gelijk aantal moleculen der andere.

Fig 5.



Het karakter dezer „drukverandering door vervanging" wordt in fig. 5 aanschouwelijker gemaakt; als abscissen zijn hier genomen de mengverhoudingen, en als ordinaten de drukken voor het volumen 0·020 en bij de temperatuur 18^0 C. Uit deze figuur blijkt dat de drukverandering niet met de verandering der mengverhouding evenredig is; de spanning is steeds grooter dan uit een lineaire wet volgen zou. Men ziet dat, wanneer een klein breukdeel slechts van het aantal waterstofmoleculen door een gelijk aantal koolzuurmoleculen vervangen wordt, daardoor nagenoeg geen verandering in de spanning wordt gebracht.

In tabel 14 is duidelijk op te merken dat ook de spanningscoëfficienten nagenoeg niet worden veranderd, wanneer het aantal der door koolzuur vervangen waterstofmoleculen slechts een klein breukdeel van het geheele aantal waterstofmoleculen is.

INHOUD:

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Bij het bepalen van isothermen van mengsels is het wenschelijk voor ieder mengsel eene bijzondere volumeneenheid te kiezen, zoo dat een c.M^3. van elk mengsel hetzelfde aantal moleculen bevat, wanneer het volume, in deze eenheid uitgedrukt, voor ieder mengsel dezelfde waarde heeft.

II.

Het verloop der retrograde condensatie is asymmetrisch; bij gelijkmatige vermindering van het totale volumen neemt het vloeistofvolumen sneller af dan toe. Deze asymmetrie is des te sterker naarmate men dichter komt bij de plooipuntstemperatuur; zij verdwijnt bij het kritisch raakpunt.

III.

Wanneer men uitgaande van zuivere waterstof een klein breukdeel der waterstofmoleculen door een even groot aantal koolzuurmoleculen vervangt, dan is de kleine drukverandering die daar het gevolg van is van hoogere orde dan de verandering in mengverhouding. Dit schijnt er op te wijzen dat de aantrekking tusschen waterstof- en koolzuurmoleculen, evenals die der waterstofmoleculen onderling, zeer klein is.

IV.

Dat in de nabijheid van de kritische temperatuur de dampdichtheid van koolzuur van de gebruikte hoeveelheid stof afhankelijk zou wezen, wordt door de proeven van DE HEEN (Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 24, 1897) niet met zekerheid uitgemaakt, omdat bij deze proeven niet is bewezen dat er evenwicht van temperatuur en van druk heeft bestaan.

V.

Dat bij zeer groote phaseverschillen nog interferentieverschijnselen worden waargenomen bewijst niet dat de ethertrillingen een tamelijk langen tijd onverstoord regelmatig blijven.

VI.

Bij het toetsen van eene lineaire mengingsformule aan de proeven over het brekingsvermogen van mengsels moet niet de formule van DALE en GLADSTONE:

$$(N-1)\frac{V}{D} = \Sigma\,(n-1)\frac{v}{d},$$

maar die van BIOT en ARAGO:

$$(N-1)\frac{G}{D} = \Sigma\,(n-1)\frac{g}{d}$$

worden gebruikt. Alleen de laatste heeft eene eenvoudige physische beteekenis.

VII.

Het feit, dat in een bepaald punt der aarde de versnelling der zwaartekracht voor alle lichamen dezelfde is, pleit voor de opvatting dat er maar één stof bestaat.

VIII.

De moeilijkheid, die zich volgens HERTZ (*Die Prinzipien der Mechanik*, blz. 6) voordoet bij het toepassen van de derde wet van NEWTON op het rondslingeren van een steen aan een koord, bestaat niet. De reactie tegen de kracht waarmede de hand op den steen werkt moet niet worden gezocht in eene denkbeeldige centrifugaalkracht, in den steen ontwikkeld, maar in de veerkracht van het gespannen koord.

IX.

Prof. KLUIJVER verstaat onder vertakkingspunt van eene meerwaardige functie: een punt waar twee takken aan elkaar gelijk worden, wanneer bij draaiing om dat punt de eene tak in den anderen overgaat. Uit deze definitie volgt dat SCHLÖMILCH in zijn „*Compendium der höheren Analysis*", 1879, deel II, blz. 44, fig. 7, eene verkeerde meetkundige voorstelling geeft van het vertakkingspunt van een tweewaardige functie.

X.

De wigphotometer mag niet gebruikt worden voor absolute bepaling der helderheidsverhouding van hemel-

lichten, doch alleen ter interpolatie tusschen een reeks van standaardsterren, wier helderheden naar andere methoden onderling vergeleken zijn.

XI.

Er zijn mengsels van vloeistoffen waarbij de partiëele dampspanning van een der componenten, of van beide, recht evenredig is met de moleculaire mengverhouding. Wanneer bij andere mengsels deze eenvoudige betrekking tusschen dampspanning en moleculaire mengverhouding niet bestaat, mag dit niet worden beschouwd als een bewijs van polymerisatie der moleculen. Uit de afwijkingen van deze evenredigheid den polymerisatiegraad der moleculen te kunnen bepalen is dus denkbeeldig.

C. E. Linebarger. Chem. News, 72, p. 167, 1895.
C. L. Speijers. Journ. Phys. Chem., 2, p 347, 1898.

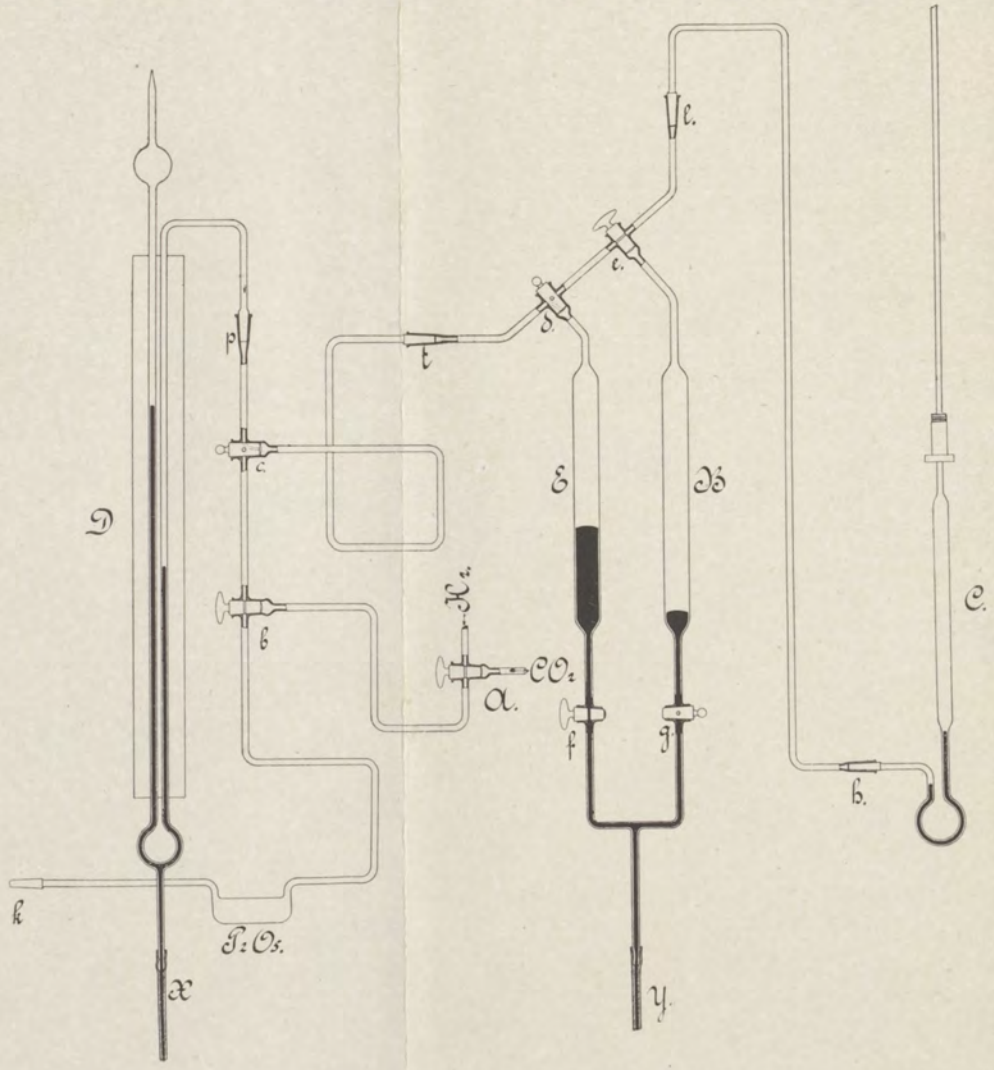
XII.

De buitengewone terugkaatsing van het licht in éénassige kristallen gehoorzaamt aan de twee volgende wetten, die met de twee bekende wetten der gewone terugkaatsing analoog zijn:

1°. de invallende straal en de buitengewoon teruggekaatste liggen in één zelfde vlak met de middellijn van het buitengewoon golfoppervlak, die verwant is met het spiegelend vlak;

2°. deze verwante middellijn is mediaan van den driehoek, gevormd door den invallenden straal, den buitengewoon teruggekaatsten, en een lijn die met het spiegelend vlak evenwijdig is.

Fig. 3.



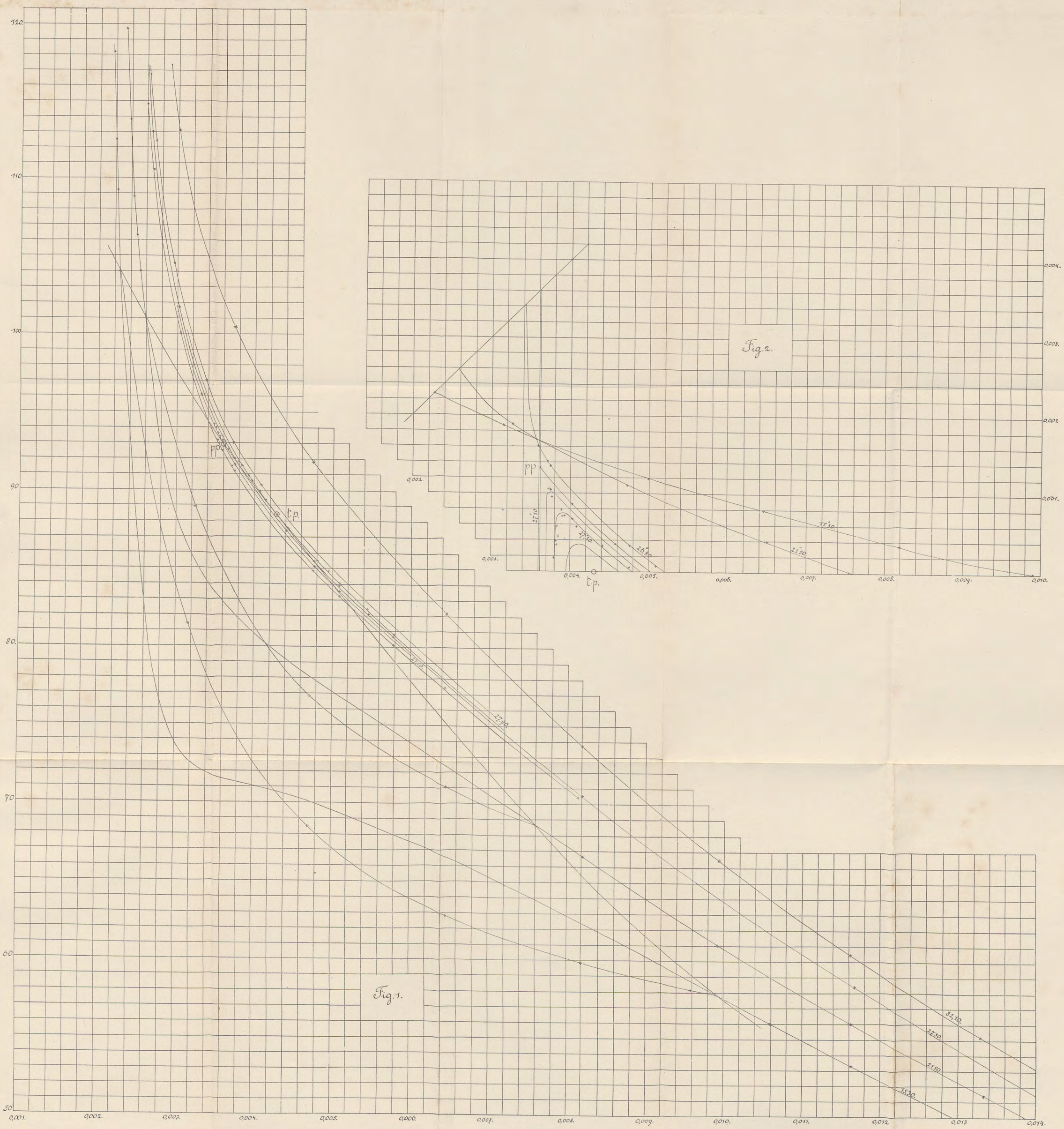


Fig. 1.
Fig. 2.
pp
tp.
32°10.
27°30.
21°30.
15°30.
27°10.
27°30.
26°50.
23°50.
15°30.
120
110
100
90
80
70
60
50
0,001.
0,002.
0,003.
0,004.
0,005.
0,006.
0,007.
0,008.
0,009.
0,010.
0,011.
0,012
0,013
0,014.

Typ. Blussé & Comp., Dordrecht.