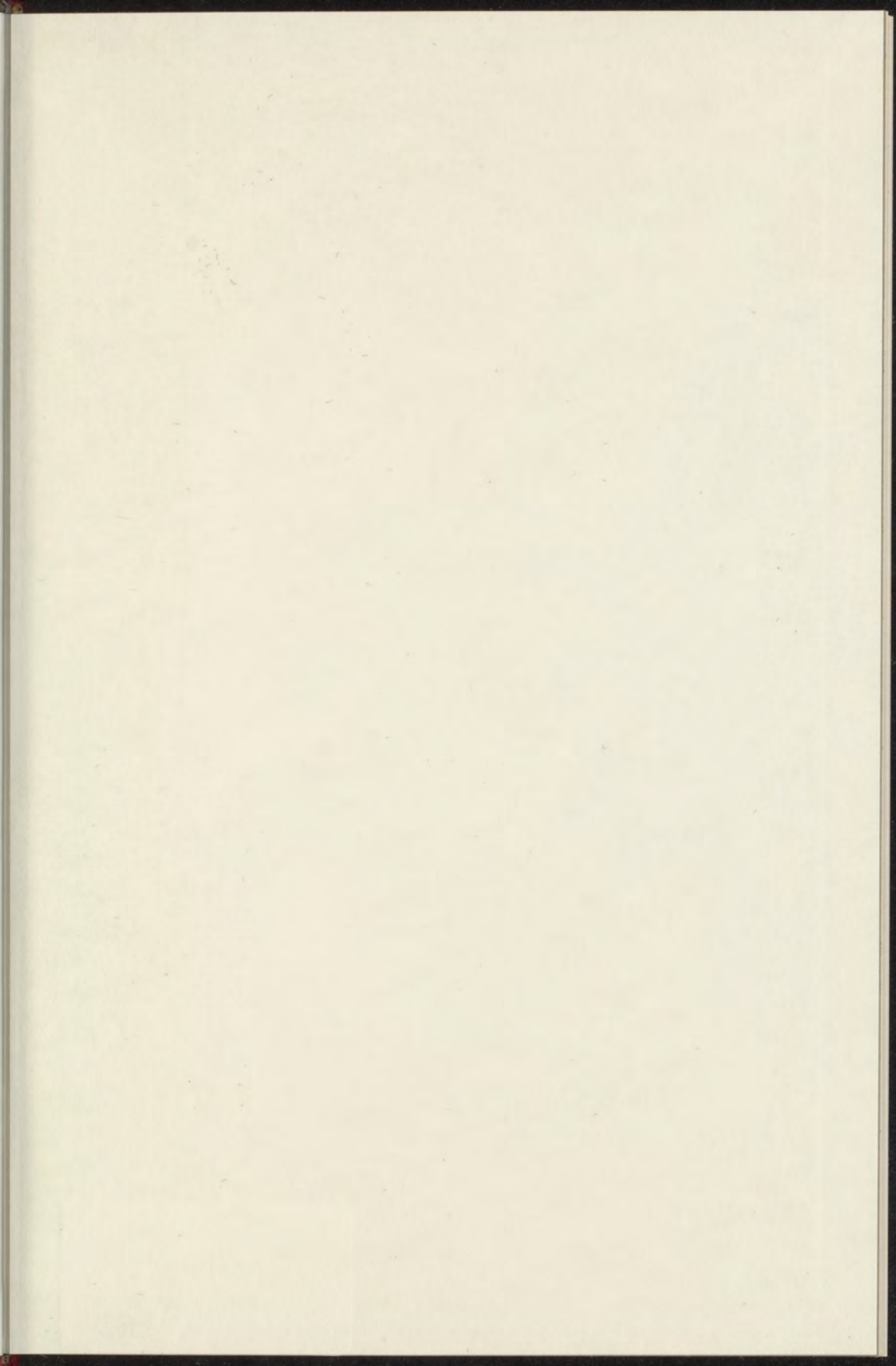


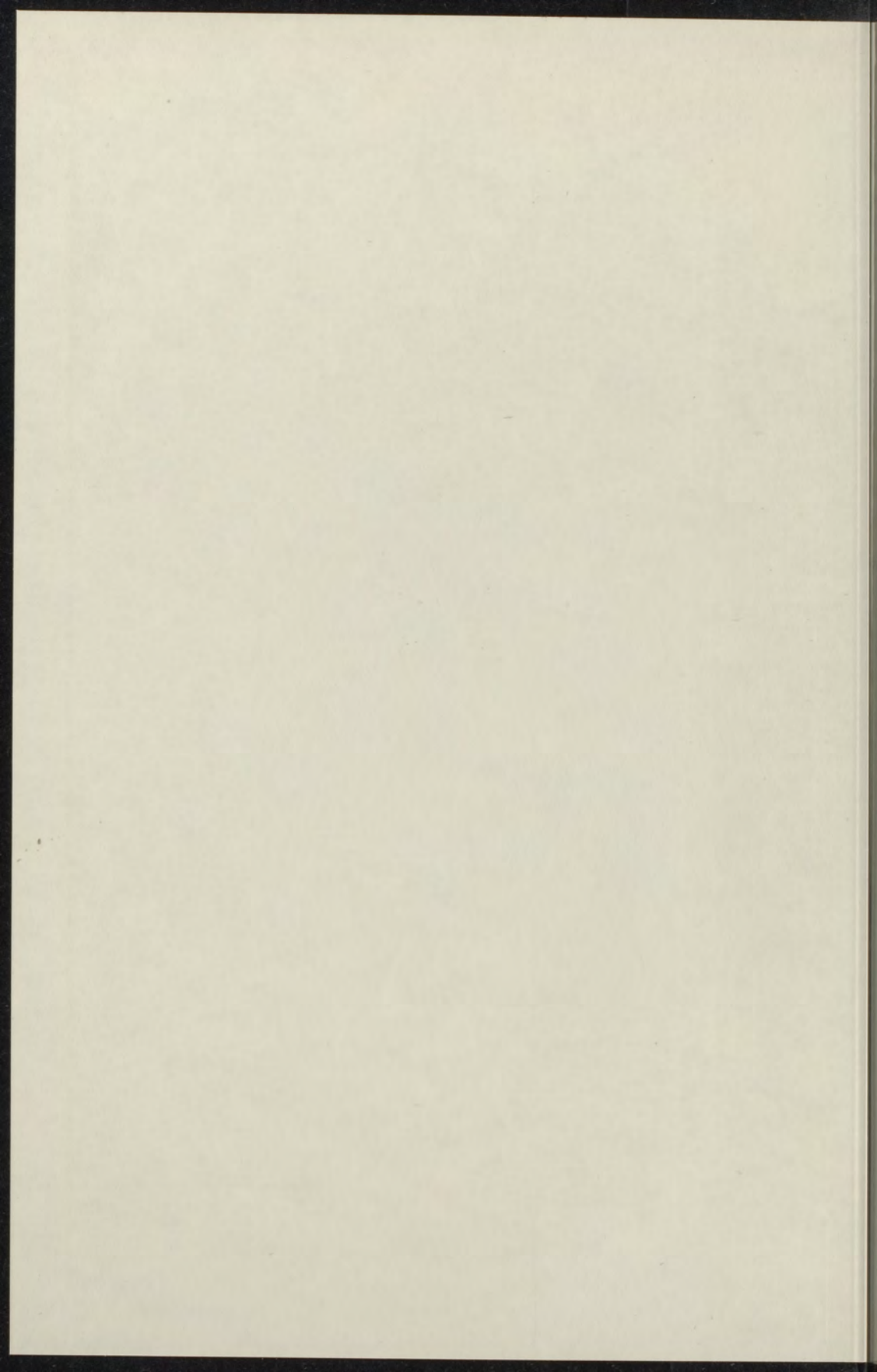
DISL
1913-20

Universiteit Leiden



1 643 523 7



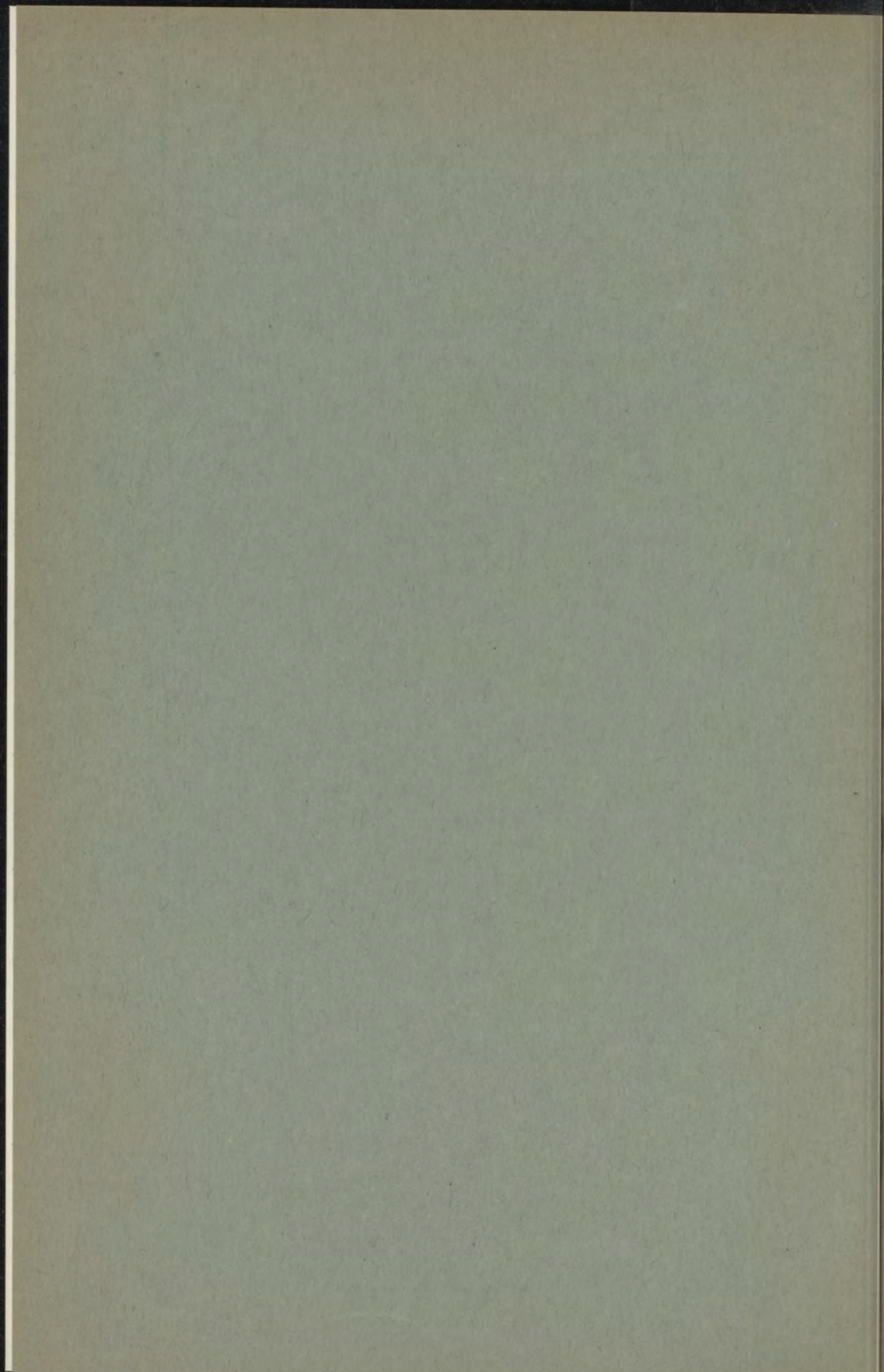


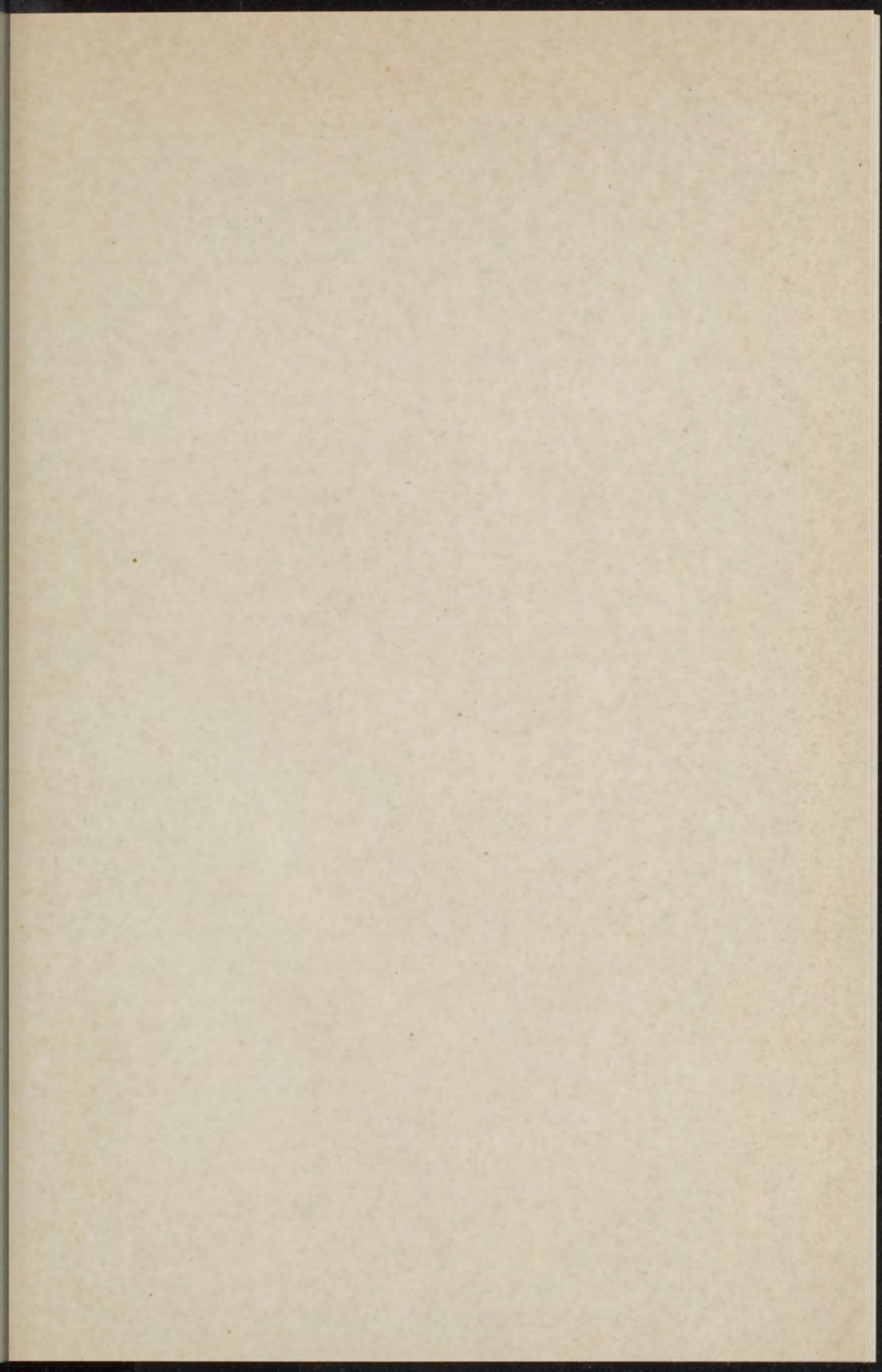
Eenige Physische Constanten
van Normaal Butaan.

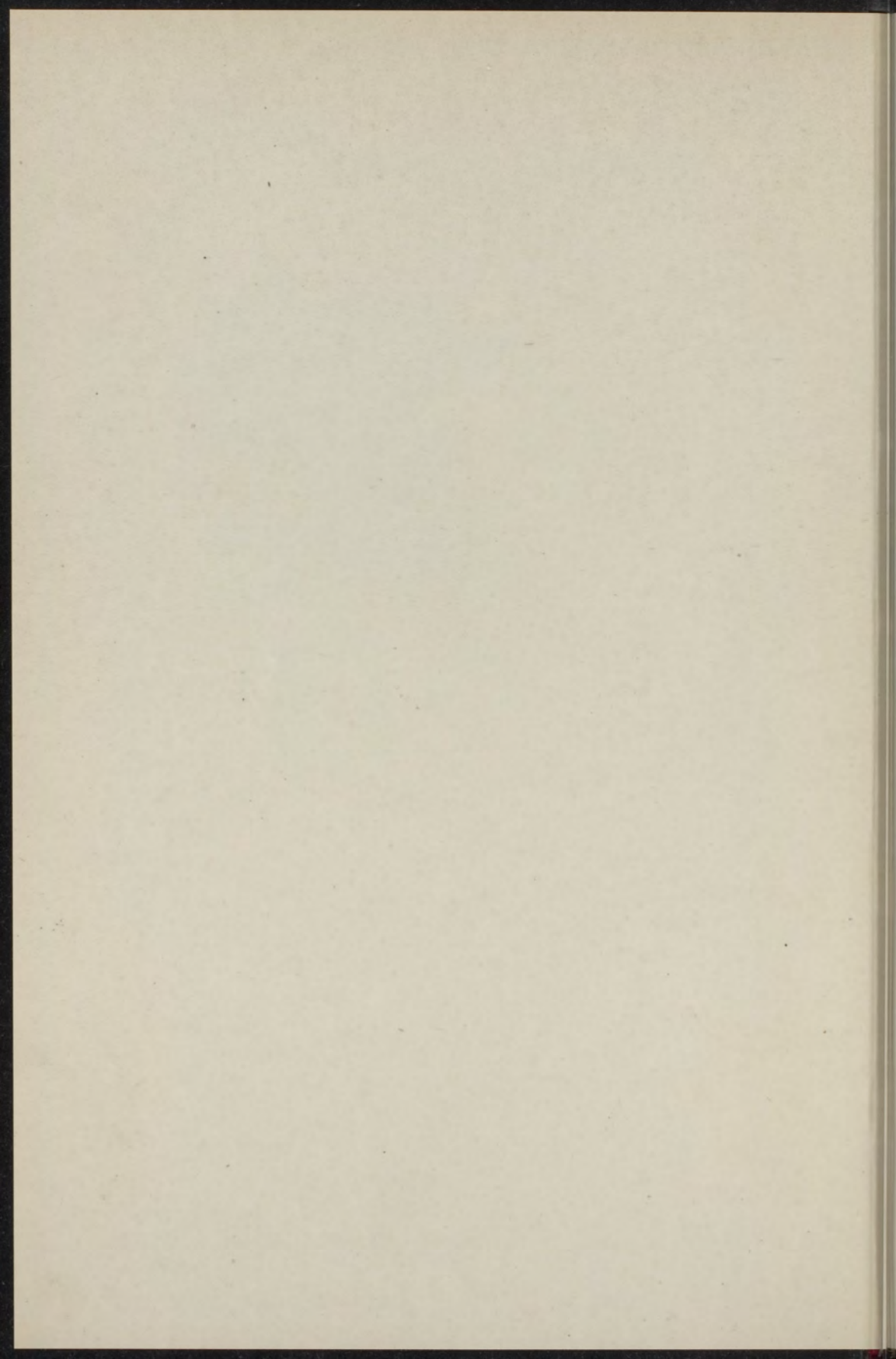
S. W. VISSER.

Diss Leiden

1913 nr 20







EENIGE PHYSISCHE CONSTANTEN
VAN NORMAAL BUTAAN.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

Die historische Bedeutung des Handbuchs
der Abweichungen vom Text Heibergs ist
Band II beigelegt.

Rhetores graeci. Vol. VI: Hermogenes
Cum 2 tab. [XXVIII u. 467 S.] Geleit

Die Ausgabe bringt den Text, der auf
aufgebaut ist; aus der indirekten Überlieferung
beim jetzigen Stand der Untersuchungen
Echtheitsfragen werden in der Praefatio
Handschriften bis zum 15. Jahrhundert
Quellen und Parallelstellen sind gegeben

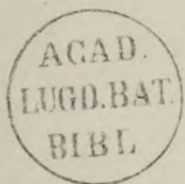
Sexti Empirici Opera rec. Hermogenes

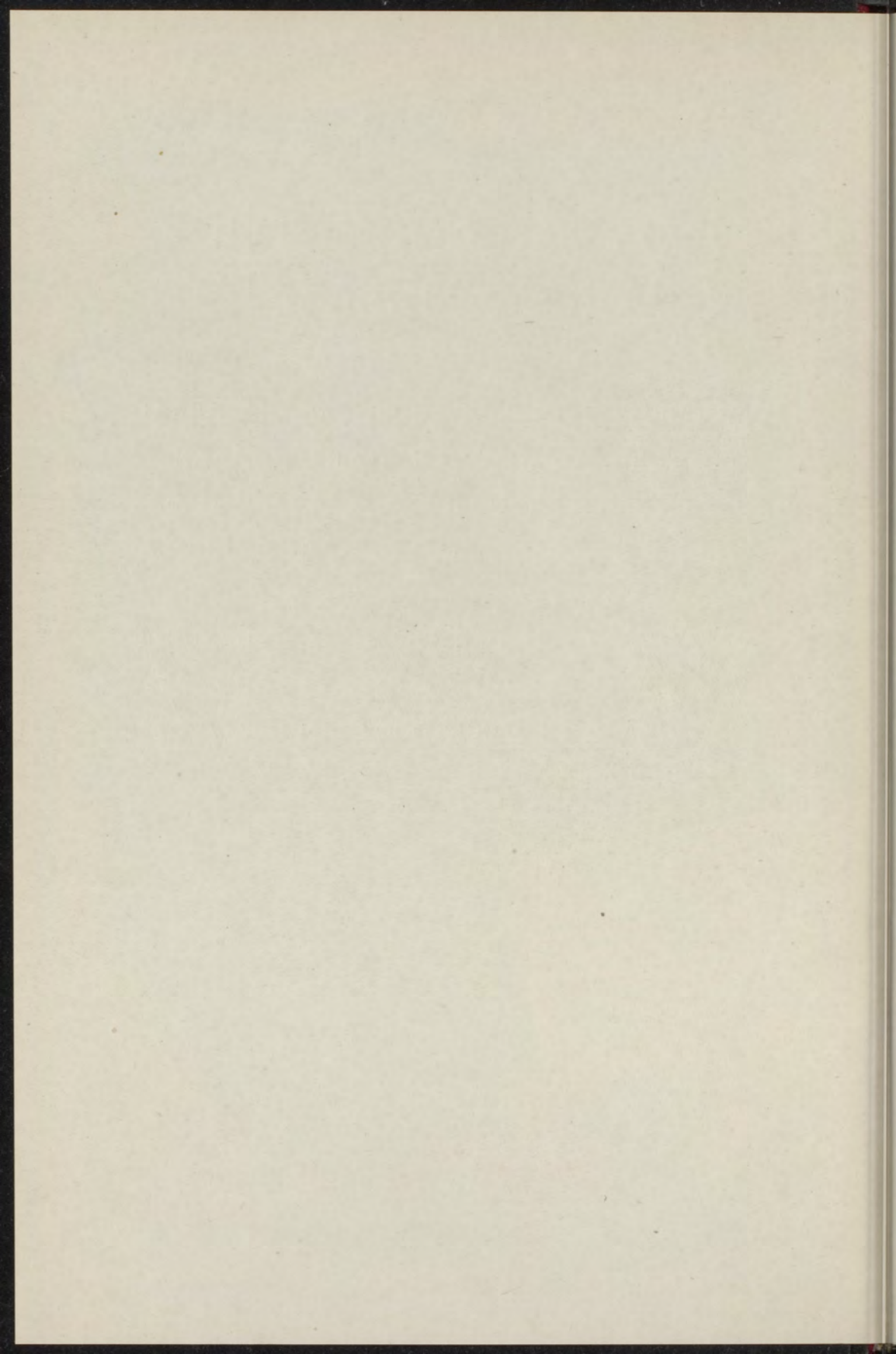
20, geb. M 2.60.

die Sentenzen des Paulus. Die Ergänzungen
in Digesten, den Fragmenta Vaticana, de
den beiden Appendices gewonnen werden.
Die Provenienz jedes Fragmentes ist am
kritische Apparat von der Sammlung der
kennt und letztere stark vermehrt worden.
gegen die früheren Ausgaben starke Ver-
gt wurden die Fragmente der übrigen
außerhalb des Corpus Iuris überliefert sind,
lebenden Fragmente aus klassischer Zeit.
ri, ed. primam cur. Guil. Weissenborn.
... Pars V. Lib. ...

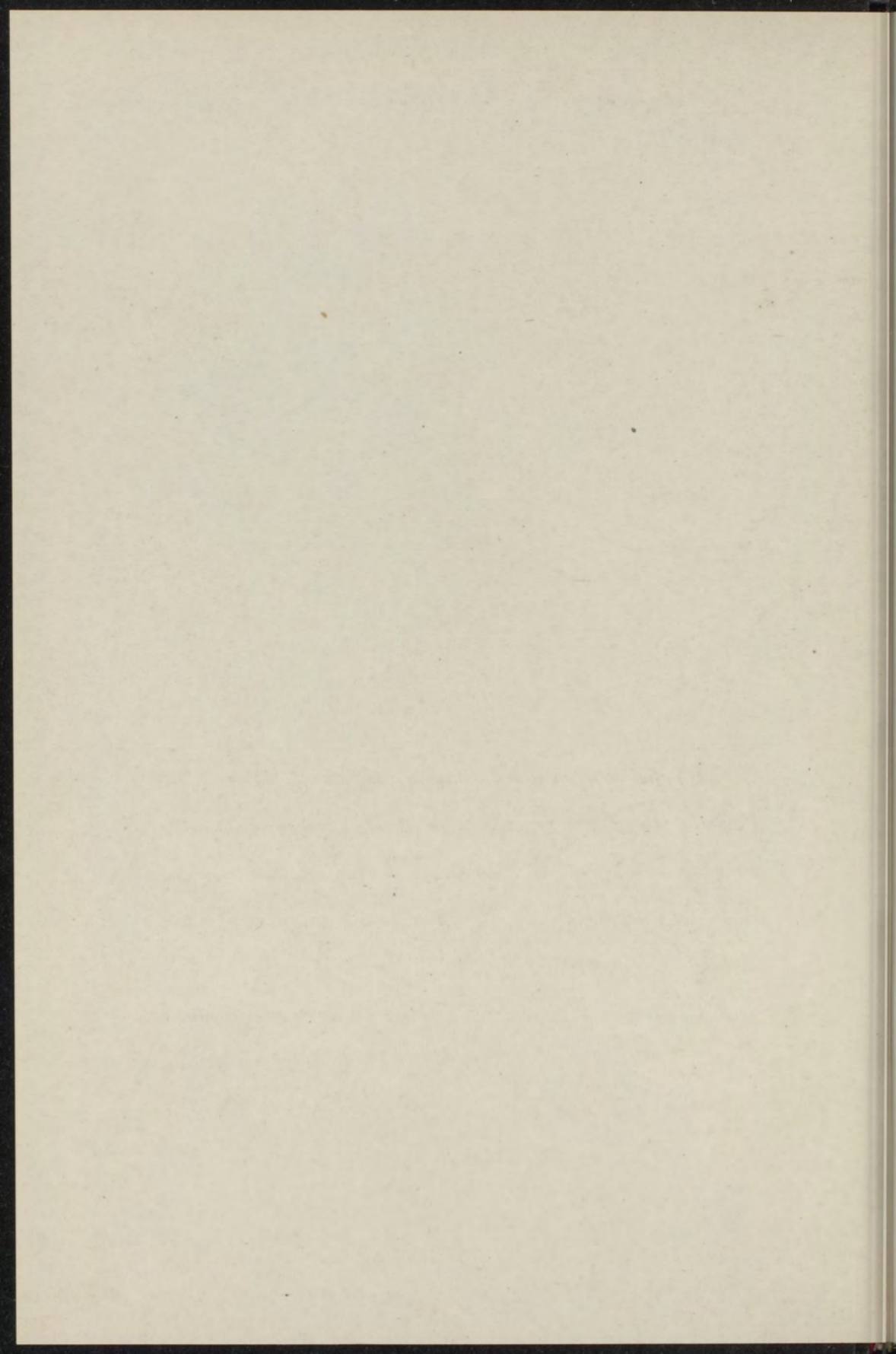
Eenige Physische Constanten van Normaal Butaan.

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. G. JELGERSMA, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP **DINSDAG 28 OCTOBER 1913**,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR **SIMON WILLEM
VISSER**, GEBOREN TE LISSE.



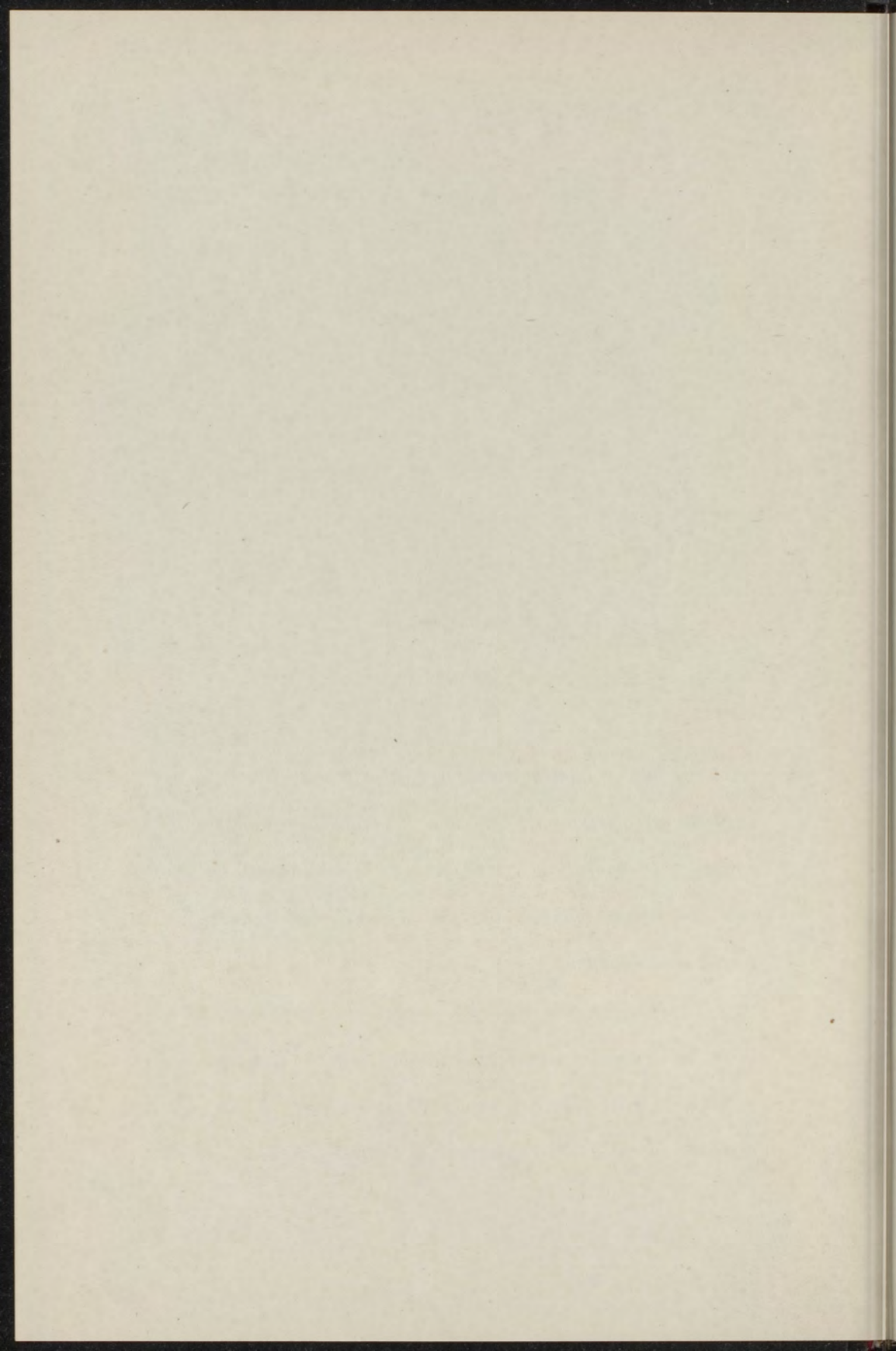


AAN MIJN VADER.



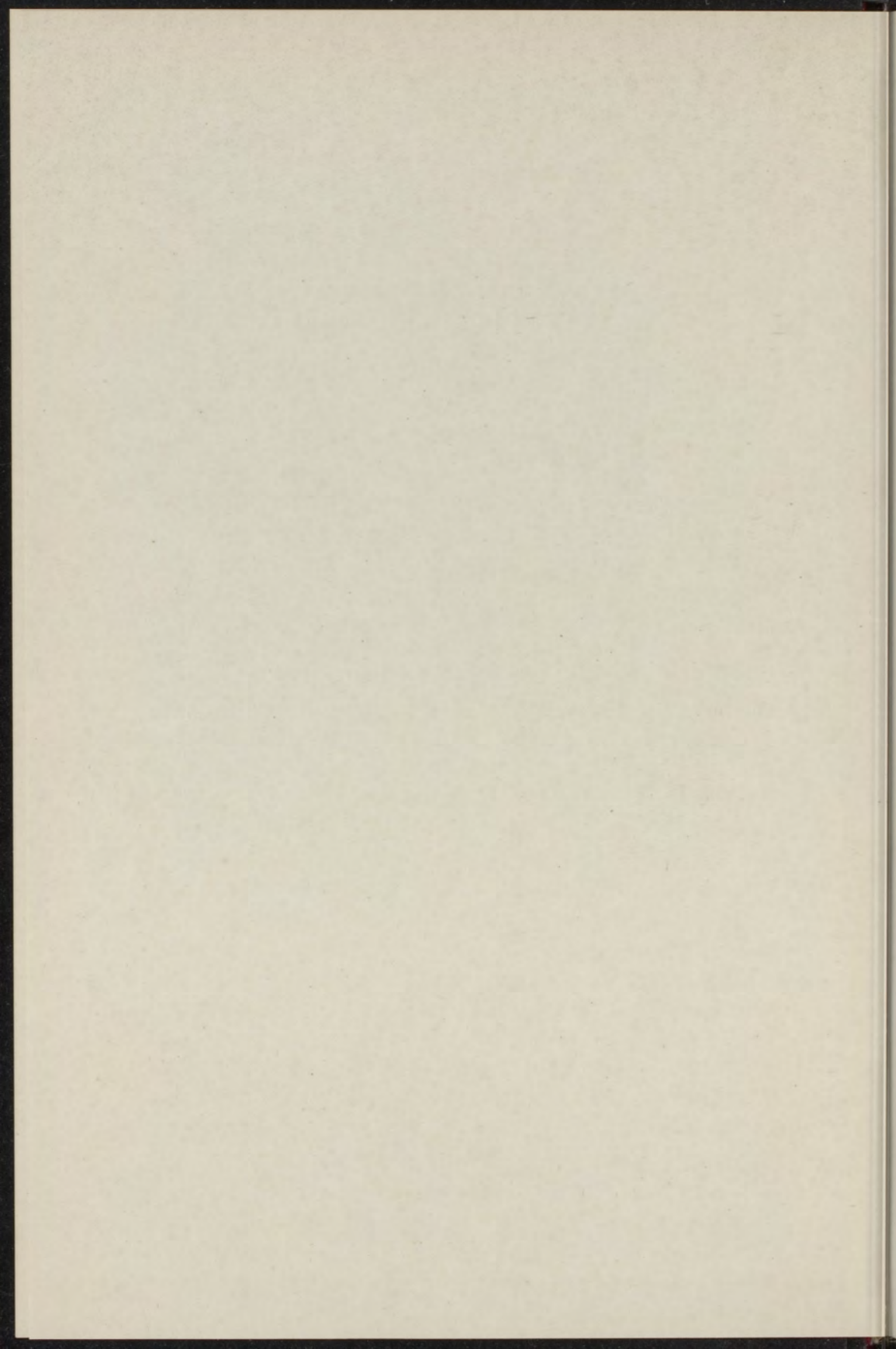
Bij het voltooien van mijn proefschrift dank ik de Leidsche Hoogleraren, van wie ik onderwijs mocht ontvangen; — vooral U, Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, voor de welwillendheid, die ik bij mijn studie steeds van U heb ondervonden.

U, Hooggeleerde KUENEN, hooggeachte Promotor, dank ik in het bijzonder voor de onschatbare hulp en belangstelling, waarmede Gij mij gedurende de jaren, die ik als Uw assistent mocht doorbrengen, zijt te gemoet getreden.



INHOUD.

	Pag
Inleiding	1
Dampdrukkingen	6
Vloeistofdichtheden	18
Dampdichtheid	25
Viscositeit van de vloeistof	31
Viscositeit van den damp	47
Capillariteit	57
Brekingsindex van de vloeistof	60
Brekingsindex van den damp.	70
Stellingen	73



INLEIDING.

NORMAAL BUTAAN behoort tot de reeks van de verzadigde koolwaterstoffen.

Uit een fysisch oogpunt is deze reeks belangrijk: met andere dergelijke reeksen heeft ze de eigenschap gemeen, dat verschillende fysische grootheden voor de opeenvolgende termen een regelmatig verloop vertoonen, zooals b.v. de toename van het kookpunt en het smeltpunt voor de hoogere termen. Bovendien behooren de onderste termen tot op een aanmerkelijken afstand van het begin tot de ongeveer niet associëerende en dus ook met elkaar corresponderende stoffen. Daaraan is een grootere regelmatigheid in deze reeks, vergeleken met andere, zooals die der verzadigde alcoholen, toe te schrijven.

De reeks is dan ook bijzonder geschikt om tot het inzicht in het verband tusschen scheikundige samenstelling en fysische geaardheid bij te dragen, en de nauwkeurige kennis van de fysische constanten van de leden dezer reeks is van groot belang.

De lagere termen zijn onder gewone omstandigheden dampvormig; daardoor zijn ze in sommige richtingen, vooral in den vloeistof-toestand, minder volledig onder-

zocht dan de hoogere. Van den vierden term, het butaan, in het bijzonder, was tot voor korten tijd zeer weinig bekend. De hoofdoorzaak hiervan was gelegen in de moeilijkheid, om deze stof zuiver te bereiden. Electrolyse, welke bij aethaan zeer goede resultaten geeft, levert bij butaan een zeer onzuiver gas. Men gaat dan uit van natrium-propionaat, dat, electrolytisch ontleed, behalve butaan, ook veel koolzuur en aethyleen geeft. Deze methode werd door KUENEN beproefd, maar zonder betrouwbare uitkomsten¹⁾. In dit opzicht zijn de omstandigheden nu gunstiger. Volgens de methode van LEBEAU²⁾, ontstaat butaan door inwerking van natrium-ammonium op normaal of secundair butyljodide. Overeenkomstig de bereidingsmethode voor koolwaterstoffen van GRIGNARD³⁾ liet OUÉDINOFF⁴⁾ magnesium op het butyljodide inwerken in tegenwoordigheid van water-vrijen aether. De gevormde magnesium-verbinding, ontleed met water, levert butaan.

Het doel van dit proefschrift is een bijdrage te leveren tot de kennis van de physische constanten van het normale butaan.

De bereidingswijze van GRIGNARD werd toegepast, omdat deze de meest geschikte scheen. Toch bleek bij de condensatie, dat het aldus bereide butaan niet volkomen zuiver was. Daardoor werden sommige der groot-heden, zooals dampdrukkingen, tamelijk onzeker. Bij de metingen kon daarom met een geringeren graad van

1) J. P. KUENEN, Comm. Leiden, N^o. 125, p. 1, 1911.

2) P. LEBEAU, Ac. roy. d. Belg, p. 300-304, 1908.

3) V. GRIGNARD, Ann. Chim. Phys. (7) 24, p. 433; 1910.

4) OUÉDINOFF, Bull. Soc. Chim. de Belg. XXIII, Juni 1909.

nauwkeurigheid volstaan worden. De winst in tijd veroorloofde daartegenover een uitbreiding van de bepalingen over meer fysieke constanten.

Bij het kiezen der methoden van onderzoek en de wijze van toepassing moest steeds rekening gehouden worden met de omstandigheid, dat er slechts een geringe hoeveelheid van de stof tot mijn beschikking stond; daardoor verkreeg het onderzoek nu en dan een bijzondere richting.

Overzicht van vroegere bepalingen.

De kritische temperatuur wordt opgegeven door KUENEN, LEBEAU, OUÉDINOFF; de kritische druk door KUENEN.

Het kookpunt is bepaald door BUTLEROW ¹⁾, KUENEN, LEBEAU en TIMMERMANS ²⁾.

Bovendien geeft LEBEAU twee dampdrukkingen.

Het smeltpunt is bepaald door TIMMERMANS.

Dampdichtheden zijn bepaald door FRANKLAND ³⁾ en OUÉDINOFF.

RONALDS ⁴⁾ vermeldt de dichtheid van de vloeistof.

BUTLEROW, RONALDS en LEBEAU hebben het een en ander onderzocht omtrent de oplosbaarheid.

TIMMERMANS en KOHNSTAMM ⁵⁾ hebben eenige onderzoekingen verricht over mengsels van butaan en methylalcohol. Hetzelfde mengsel is door KUENEN onderzocht.

¹⁾ BUTLEROW, Z.S. f. Chemie 1867, p. 363.

²⁾ J. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. de Belg. **25**, p. 300, 1911.

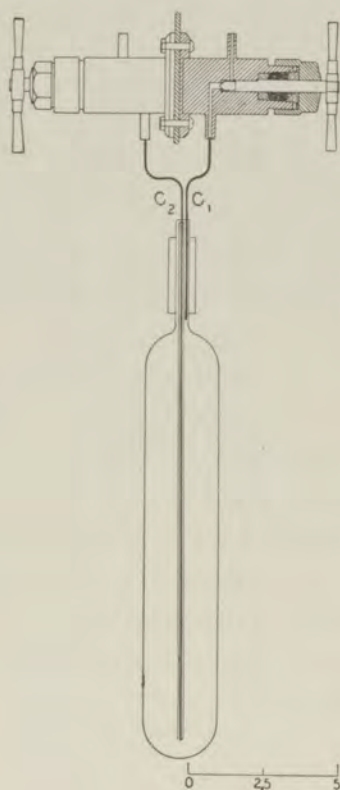
³⁾ FRANKLAND, Ann. Chim. Pharm. **71**, 171; 1849.

⁴⁾ RONALDS, Journ. Chem. Soc. N. S. vol. III p. 60; 1865.

⁵⁾ J. TIMMERMANS en PH. KOHNSTAMM, Proc. A'dam XII, p. 234; 1909—1910.

De Bereiding.

De reacties volgens de methode van GRIGNARD, verliepen geheel naar wensch. De werking was niet zoo hevig, als verwacht werd.



Op ongeveer 6.5 gram magnesium werd 12 à 13 cM³. van het verdunde jodide gegoten, vervolgens 70 à 75 gram aether, ten slotte dropsgewijze de rest van het mengsel. De werking op het magnesium was alleen dan heftig, als geschud werd. De lucht werd met koolzuur uitgedreven. De inwerking van het water gebeurde allens langzamer; er moest verwarmd worden. De gasontwikkeling bleef nog verscheidene dagen aanhouden.

Er werd zes liter butaan-gas opgevangen.

Het gas werd in een wijde glazen buis vloeibaar gemaakt, wat reeds door geringe afkoeling gelukt, daar het kookpunt bij 0° ligt. Deze buis was zoo ingericht, dat het gas er voor onbepaald langen tijd in kan worden bewaard (zie fig.).

De wijde buis is van boven voorzien van een nauwere, waarover een geelkoperen deksel is gesoldeerd.

Door dit deksel gaan twee koperen capillairen, C_1 en C_2 , waarvan er een tot dicht bij den bodem doorloopt. De capillairen zijn verbonden met twee hooge-drukkranen. De capillair C_2 bleef voortdurend gesloten. C_1 was steeds verbonden met een open kwikmanometer en een kwikpomp. De verschillende toestellen werden aan een zijbuis verbonden, zoo mogelijk altijd door glazen verbindingen.

Om de zuiverheid van de stof voorloopig op de proef te stellen, en zoo noodig door gefractioneerde distillatie te vergrooten, werd het butaan eerst met vast koolzuur in een andere buis gecondenseerd, die met een afgekoelde opzet voorzien was. Een eerste fractie werd afgedistilleerd. Het daarna overkomende gas werd in de voorraadbuis als vloeistof opgevangen; bij deze distillatie bleef geen fractie met hooger kookpunt achter. Daaruit kan worden besloten, dat slechts zeer weinig bijmengsel aanwezig kan zijn.

Bij den aanvang der proeven was ruim 7 cm^3 . vloeistof aanwezig. De vloeistof werd met vloeibare lucht afgekoeld, en de lucht, in de buis aanwezig, werd zorgvuldig weggepompt. Dit werd later telkens herhaald, om eventueel ingeslopen lucht te verwijderen.

DAMPDRUKKINGEN.

Bij het bepalen van drukkingen boven $1\frac{1}{2}$ atmosfeer bevond het butaan zich in een drukbuis, en werd het samengeperst met een Cailletetpomp. De druk werd bepaald met een waterstofmanometer boven 10 atm., tusschen 10 en $1\frac{1}{2}$ atm. met een gesloten metaalmanometer. De temperatuur werd geregeld met een dampbad, of met watercirculatie en afgelezen met een reeks kwikthermometers.

Voor drukkingen lager dan $1\frac{1}{2}$ atmosfeer werd de spanning van het butaan uit het voorraadreservoir afgelezen op een open kwikmanometer. Constante temperaturen beneden 0° werden hierbij verkregen met behulp van smeltende stoffen; zij werden bepaald met een platina-weerstandthermometer.

De drukbuis.

De drukbuis, waarin het butaan zich bevond, had den gewonen vorm. Onderaan is de buis van een U-vormig buisje voorzien, waarin een kwikdruppel voor afsluiting zorgt. In den steel was een in glas gesmolten ijzeren roerdertje aangebracht, dat met een electromagneet op en neer bewogen kon worden. Deze wordt met de hand

bewogen; hij bestaat uit een ijzeren buis, die om den glazen dampmantel heen gaat, en waarop de draadklos gewonden is. Op dezen klos is tevens een stroomsluiter aangebracht. Daardoor kan bij het gebruik de stroom door een enkele vingerbeweging geopend of gesloten worden. Onderaan is de steel van de drukbuis vernauwd om te beletten, dat de roerder naar beneden valt.

De vulling met butaan. In de U-buis wordt een weinig kwik gebracht; de buis wordt door middel van een glazen slijpstuk met een kwikpomp en met het butaan-reservoir verbonden, en horizontaal neergelegd, zoodanig, dat het kwik naar de wijde buis loopt. De toestel wordt nu leeggepompt en een paar maal met butaandamp uitgewasschen, en ten slotte met damp gevuld. Daarna wordt de buis rechtop gezet. Het kwik loopt naar de U-buis en sluit zoo de wijde buis af. Deze kan dan los worden gemaakt. Het open uiteinde van de U-buis wordt geheel met kwik gevuld, en de buis kan in de drukbus geplaatst worden. Bij deze wijze van doen wordt aanraking met caoutchouc geheel vermeden.

De manometers.

De drukkingen tusschen 10 en 50 atm. werden bepaald met een waterstofmanometer, die voor dit meetbereik geconstrueerd is, en ingericht is, als de in het Fysisch Laboratorium te Leiden aanwezige waterstofmanometers¹⁾. Omdat evenwel aan de drukbus een peilglas ontbreekt, dat dient om den druk in de waterstofruimte te reduceeren tot dien in den meettoestel,

¹⁾ Comm. Leiden, N^o. 50.

werd deze reductie eenigszins onzeker, omdat de stand van het kwik in de bus geschat moest worden. Hiertoe werden de aanwijzingen van den *H*-manometer vergeleken met die van een gesloten metalen standaardmanometer, die aflezingen in $\frac{1}{50}$ atm. toelaat, wat voor het beoogde doel meer dan voldoende is. De correctie voor de kwikkolom volgt nu uit het verschil in de aanwijzingen van beide manometers: zij vertoonde een lineair verloop behoudens kleine afwijkingen in het gebied van de hooge drukkingen.

De waterstofmanometer is in hoofdzaak ingericht als de butaan-drukbus. De steel is voorzien van een mM.-verdeling en mondt uit in een klein, dikwandig reservoir, dat op zijn beurt overgaat in een capillair, die afgesmolten is. (Bij deze capillair kan de bus zoo noodig geopend en weer gesloten worden, wat slechts een kleinen invloed op het volume heeft). De afmetingen werden zoo gekozen, dat de waterstof, die bij 1 atmosfeer de geheele bus vult, bij 10 atmosferen samengeperst is tot het volume van steel en kleine reservoir, en bij 50 atm. nog alleen het kleine reservoir vult. Hierbij moet dan tevens de diameter van den steel zoo gekozen zijn, dat de te verwachten fout van $\frac{1}{5}$ mM. in de aflezing van het kwikniveau met het bloote oog, een fout in de volume-bepaling geeft, die kleiner blijft dan de gewenschte nauwkeurigheid vereischt. Hierdoor is dan tevens, in verband met het volume van het groote reservoir en de volume-vermindering tusschen 10 en 50 atm. de lengte van den steel bepaald. Het volume van het kleine reservoir volgt ook uit dat van het groote, terwijl de inhoud van dit laatste bepaald is door het inwendige volume van de stalen drukbus. Immers er moet

in de drukbus genoeg kwik zijn, om de heele buis te kunnen vullen, zonder dat er gevaar bestaat, dat de glycerine uit de pomp in de manometerbuis geperst wordt.

Nadat aldus de afmetingen ruwweg zijn vastgesteld, wordt de manometer naar deze gegevens in elkaar gezet, en na grondige schoonmaak worden de beide reservoirs nauwkeurig met kwik gecalibreerd. De steel zelf is reeds gecalibreerd, voordat de reservoirs eraan gelascht zijn. De vulling heeft vervolgens plaats op dezelfde wijze als bij de butaanbuis. Van de ingebrachte waterstof moet nu nog bepaald worden het normaalvolume, d.i. het volume ingenomen bij 0° en 76 cM. druk, en dan kan de buis in de drukbus worden opgesteld. Rondom de steel wordt een glazen mantel aangebracht, waardoorheen water van constante temperatuur gevoerd wordt.

Uit den afgelezen stand van het kwik in den steel volgt nu in de eerste plaats het volume door de waterstof bij de temperatuur van het bad ingenomen, en vervolgens door berekening de druk, waarbij de isothermen van waterstof, door SCHALKWIJK ¹⁾ bepaald, tot basis dienen. Daarna wordt nog de reeds genoemde correctie voor de kwikkolom aangebracht.

Om ten slotte de dampspanning van het butaan te vinden, moet de druk van den *H*-manometer verminderd worden met den druk van de kwikkolom in de butaandrukbus. Ook hier ontbrak een peilglas. Deze kwikkolom was ongeveer 40 cM. lang. De stand van het kwik kan afgeleid worden uit de inwendige doorsnede van de drukbus en den inhoud van de drukbus.

¹⁾ J. C. SCHALKWIJK, Comm. Leiden, N^o. 70 (cont.).

De aldus gemaakte schatting van 40 cM. mag een paar cM. fout zijn: in de correctie komt dit toch eerst in de tweede decimaal in aanmerking. In verband met de onzuiverheid van het gebruikte butaan was een grootere nauwkeurigheid dan $\frac{1}{10}$ atm. niet noodzakelijk en kon volstaan worden met het aanbrengen van een correctie van 0.5 atm. over het geheele temperatuursgebied.

De drukkingen tusschen $1\frac{1}{2}$ en 10 atm. werden bepaald met een gesloten metaalmanometer, die vergeleken was met den standaardmanometer.

De aflezingen van lagere drukkingen geschieden met een open kwikmanometer. De afgelezen kwikhoogten werden op 0° herleid.

De Temperatuur.

Hooge, constante temperaturen werden, volgens de methode van RAMSAY en YOUNG ¹⁾, verkregen met behulp van onder constanten druk kokende, zuivere vloeistoffen.

De temperaturen werden afgelezen op thermometers, verdeeld in $\frac{1}{5}^\circ$, en werden tot op $\frac{1}{50}^\circ$ geschat.

Bij het werken onder verminderden druk, behoort in de temperatuuraflezing een correctie te worden aangebracht voor de uitzakking van het thermometerreservoir. Deze correctie werd op de volgende wijze bepaald. De thermometer werd neergelaten in een van onder gesloten buis, die van boven in verband stond met een waterstraalpompe en een kwikmanometer. De buis stak in een dampbad. De thermometer werd nu afgelezen bij een viertal verschillende drukkingen. Grafisch werd

¹⁾ S. YOUNG, Proc. Roy. Dubl. Soc. XII (N. S.) 31 p. 402; 1910.

dan het verband tusschen aflezing en drukking voorgesteld. Deze correctie, die bij de aflezing moet worden opgeteld, werd niet grooter dan 0.15° bij ieder van de drie gebruikte thermometers.

Bovendien werd de aanwijzing van iederen thermometer òf in ijs òf in stoom gecontroleerd en zoo noodig hieruit een correctie afgeleid.

Voor dampbaden werden gebruikt: broombenzol van 151° — 114° ; chloorbenzol van 110° — 82° ; alcohol van 77° — 41° , zwavelkoolstof van 40 — 29° .

Bij temperaturen beneden 30° werd gebruik gemaakt van een watercirculatie langs den steel. De strooming van het water werd onderhouden met een door een motor gedreven schroef. De temperatuur werd constant gehouden met een regelbaar aantal platinaspiralen, waardoorheen een elektrische stroom werd gezonden.

Bij 0° werd als temperatuurbad smeltend ijs gebruikt.

Beneden 0° werden andere smeltende stoffen toegepast overeenkomstig de methode van TIMMERMANS¹⁾. Het butaanreservoir werd in het bad gedompeld, en de druk werd bepaald, wanneer deze gedurende langen tijd constant was gebleven.

De afkoeling had plaats in vloeibare lucht. Te sterke afkoeling werd voorkomen, door twee buizen om elkaar te plaatsen, en dit systeem af te koelen onder voortdurend roeren. Er ontstond dan in de binnenste buis een dikke pap van de zich vormende kristallen in de nog overgebleven vloeistof. Op dat oogen-

¹⁾ J. TIMMERMANS, Proc. Roy. Dubl. Soc. XIII (N. S.) 25, p. 316; 1912.

blik werd de vloeibare lucht verwijderd, en de buis omgeven door een vacuumbeker. Onder voortdurend roeren bleef dan de temperatuur gedurende langen tijd constant, en was de dampdrukking zeer nauwkeurig te bepalen.

Voor baden van smeltende stoffen werden gebruikt: aniline, broombenzol, aether, isopentaan. Over het algemeen leverde deze methode goed bruikbare resultaten. Vermelding verdient evenwel het gedrag van tetrachloorkoolstof. Ondanks intensief roeren was het niet mogelijk een behoorlijk bad met zwevende kristallen te verkrijgen. Altijd weer verzamelden de vaste deelen zich op den bodem en vormden daar een stijve massa. Een bepaling met deze stof, die bij -22.95° bevriest, was dan ook niet mogelijk.

De hierbij gebruikte platina-weerstandsthermometer werd door den heer G. HOLST vergeleken met een standaard *Pt*-thermometer. De verschillende temperatuur-bepalingen werden ook door hem verricht. Voor de gedane metingen betuig ik hem mijn besten dank.

Bepalingen met Butaan.

Voor zoover het mogelijk was, werd bij iedere bepaling de druk afgelezen, wanneer bijna alle butaan in damp was overgegaan, en wanneer er nog slechts een kleine dampbel boven in den steel zichtbaar was. Deze beide toestanden zijn bij goed roeren scherp in te stellen. De afgelezen drukkingen zijn niet gelijk, omdat we te doen hebben met verschillende kwikhoogten in den steel. Door deze hoogte in rekening te brengen moeten de verschillen verdwijnen. Bij 100.4° was dit verschil in kwikhoogte gelijk aan 0.23 atmosfeer, bij 145.5° nog slechts

0.03 atm. Beneden 100° werd alleen de druk bij het einde van de condensatie bepaald, omdat het verdwijnen van de vloeistof niet meer kon worden waargenomen.

Ondanks de aangebrachte correctie bleef er een verschil van gemiddeld 0.45 atm. Dit verschil was over het geheele gebied van 100° — 145° vrijwel constant en schommelde tusschen 0.40 en 0.47 als uitersten. Zeer zeker is deze afwijking toe te schrijven aan onzuiverheid van het gebruikte butaan. Van welken aard en hoe groot de bijmengsels zijn, is moeielijk uit te maken. De te groote waarde van het theoretisch normaalvolume (zie blz. 29) schijnt er op te wijzen, dat de verontreiniging een lichtere stof is dan het butaan zelf, wellicht aethaan. Dus werd de begindrukking aangenomen als de meest juiste.

Bij 12° sluiten de waargenomen drukkingen bij het eind van de condensatie goed aan bij die bij lagere temperaturen, die gemeten werden boven het butaan in de voorraadbuis. Om nu overeenstemming te krijgen tusschen de drukkingen bij lagere temperaturen en die bij hoogere, werd in de waargenomen einddrukkingen tusschen 20° en 100° een correctie gebracht en wel van 20° tot 40° — 0.1 atm., van 40° tot 60° — 0.2 atm., van 60° tot 80° — 0.3 atm.; daarboven — 0.4 atm. De aldus verkregen uitkomsten zijn stellig ongeveer 0.1 à 0.2 atm. onzeker.

In het geheel werden veertig punten bepaald. Zij zijn allen in de volgende tabel (zie pag. 14) opgenomen.

Bij het smeltpunt van isopentaaan¹⁾ (-159.95° C) was het butaan vast; de druk werd niet bepaald.

¹⁾ Bereid door J. P. DALTON.

Dampdrukkingen van Normaal Butaan.

Temp.	Druk.	Temp.	Druk.	Temp.	Druk.	Temp.	Druk.
Kr. 150.8	Kr. 37.5	132.9	28.1	85.1	11.0	29.9	2.9
145.5	34.5	132.7	27.9	82.5	10.7	25.8	2.6
145.1	34.1	125.0	24.2	76.3	9.2	24.9	2.5
142.9	32.9	120.3	22.0	70.6	7.9	20.0	2.3
142.4	32.7	114.3	19.9	65.2	7.1	12.0	1.6
141.3	32.2	109.5	18.3	60.3	6.2	0.00 ¹⁾	1.049
140.4	31.7	104.9	16.6	55.4	5.4	0.00	1.046
139.5	31.2	100.5	15.1	50.1	4.8	-6.60	0.79
137.5	30.2	95.6	13.9	41.1	3.9	-31.25	0.28
135.0	29.0	90.0	12.3	39.9	3.8	-116.35	0.002

Om deze uitkomsten te kunnen vergelijken met die voor andere verzadigde koolwaterstoffen, heb ik voor n. butaan, n. pentaan en n. hexaan, den druk bij overeenstemmende temperaturen berekend. Hierbij heb ik voor pentaan en hexaan de opgaven van YOUNG (l.c.) gebruikt. De drukkingen zijn grafisch afgeleid.

gered. temp.	Temp. C°.			Druk in atm.			Gered. druk.			Verschillen.	
	but.	pent.	hex.	but.	pent.	hex.	but.	pent.	hex.	but.- pent.	pent.- hex.
1.00	150.8	197.2	234.8	37.5	33.03	29.62	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00
0.95	129.6	173.7	209.4	26.44	23.14	20.27	0.701	0.700	0.684	0.001	0.016
0.90	108.4	150.2	184.0	18.26	15.56	13.58	0.487	0.470	0.459	0.017	0.011
0.85	87.2	126.6	158.6	11.80	10.06	8.73	0.315	0.305	0.294	0.010	0.011
0.80	66.0	103.1	133.2	7.32	6.23	5.23	0.196	0.188	0.176	0.008	0.012
0.75	44.8	78.6	107.8	4.38	3.50	2.96	0.117	0.106	0.0995	0.011	0.0065
0.70	23.6	56.1	82.4	2.51	1.92	1.54	0.0670	0.0574	0.0516	0.0096	0.0058
0.65	2.4	32.6	57.0	1.17	0.89	0.68	0.0312	0.0269	0.0231	0.0043	0.0038
0.60	-18.8	9.1	31.6	0.44	0.37	0.26	0.012	0.0112	0.00888	0.001	0.0023
0.55	-40.0	-14.4	6.2	0.26	0.12	0.084	0.006	0.0037	0.00283	0.002	0.0009

¹⁾ Zie voor den dampdruk bij 0° ook blz 17.

Voor de hoogere koolwaterstoffen neemt de gereduceerde druk bij gelijke, gereduceerde temperaturen af. Het butaan sluit zich behoorlijk aan bij de anderen.

Kritisch punt.

De onzuiverheid is stellig van invloed op de kritische grootheden. Hoe groot deze invloed is, blijft onbekend, zolang het butaan niet zuiver te bereiden is, en de bepaling van den aard der bijmengsels moeielijk, zoo al niet onmogelijk is.

De bepalingen van het kritisch punt door verschillende waarnemers loopen nogal uiteen. Er is zelfs geen betrekking te ontdekken tusschen kritisch punt en bereidingswijze.

Onderstaande tabel is, eenigszins gewijzigd, overgenomen uit een mededeeling van professor KUENEN ¹⁾.

waarnemer	bereiding	krit. temp.	krit. druk	kookpunt
LEBEAU ²⁾	LEBEAU	151—152		0.5 (755 mM).
KUENEN	"	148.7	± 39	
OUÉDINOFF ³⁾	GRIGNARD	146.5		0.6 ⁴⁾
VISSER	"	150.8	37.5	—1.0 ⁵⁾
KUENEN	electrolyse	158.5		
"	"	145.5		—1.7
BUTLEROW				1.0 ⁶⁾

Kookpunt.

Ook in de kookpunten (zie bovenstaande tabel) zijn groote verschillen op te merken.

¹⁾ J. P. KUENEN, Comm. Leiden, N^o. 125.

²⁾ P. LEBEAU, Ac. Roy. Belg. 1908; p. 300—304.

³⁾ OUÉDINOFF, Bull. Soc. Chim. Belg. XXIII, Juni 1909.

⁴⁾ J. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belg. XXV, 300; 1911.

⁵⁾ Een betere waarde is waarschijnlijk -0.6° ; zie blz. 17.

⁶⁾ BUTLEROW, Z. S. f. Chemie 1867; p. 363. Das „Diaethyl“ wird unter 765 mM. Druck schon bei $+1^{\circ}$ flüssig und ist bei -2° vollkommen condensiert.

LEBEAU heeft eenige dampdrukbe­palingen verricht in de buurt van 0°. Hij geeft op (l. c.):

dampdruk in mM. kwik bij	$t = 10.4^\circ$	8.6°
butaan uit normaal butyljodide	1206.78	1168.70
„ „ secundair „	1203.86	1167.23
In atmosferen gemiddeld	1.59	1.53

Deze punten sluiten goed aan bij de mijne (voor 10.4° 1.57 atm.; voor 8.6° 1.50 atm.).

Door de aanwezigheid van een kleine hoeveelheid van een lichtere stof kan het lage kookpunt verklaard worden. In verband hiermede is het van belang op te merken, dat ook het kritisch punt, vergeleken met die der overige koolwaterstoffen, waarschijnlijk iets hooger moet liggen dan 150.8° .

YOUNG ¹⁾ heeft een regel gegeven voor de kookpunten van homologe verbindingen. Volgens hem wordt het verschil Δ tusschen de kookpunten van twee opvolgende leden van homologe rijen gegeven door de voor verzadigde koolwaterstoffen afgeleide formule

$$\Delta = \frac{144.86}{T^{0.0148} \sqrt{T}}$$

waarin T de absolute temperatuur van het kookpunt voorstelt. Uitgaande van het kookpunt van methaan $T = 106.75^\circ$, volgt door berekening voor butaan $T = 272.6^\circ$ of -0.5° . Dit komt vrij goed overeen met mijn bepaling.

Om het waarschijnlijk aanwezige aethaan te verwijderen, werd het butaan in vast koolzuur afgekoeld en vervolgens werd de boven de vloeistof aanwezige damp weggepompt.

¹⁾ S. YOUNG, Phil. Mag. **9**, p. 1—19; 1905.

Na deze bewerking werd opnieuw de dampdrukking bij 0° bepaald. Deze bleek toen te zijn 1.035 atm. Het kookpunt wordt nu -0.8° . Het verschil met de uitkomst van YOUNG's formule wordt nu zelfs teruggebracht tot 0.3° .

Na een herhaling van dezelfde bewerking werd een groot gedeelte van het butaan toegelaten in den bol van den kwikpomp. De druk bij 0° boven de overgebleven vloeistof bleek nu 1.027 atm. te zijn.

Het kookpunt is dus nog iets gestegen, en wordt ten slotte -0.6° C.

De stijging van het kookpunt maakt de aanwezigheid van aethaan veel waarschijnlijker: de verontreiniging is evenwel blijkbaar zeer gering.

VLOEISTOFDICHTHEDEN.

De dichtheid werd bepaald met een dilatometer. Deze was vervaardigd uit normaalglas (16 III) en bestond uit een dikwandigen, glazen bol, welks volume bij 0° met kwik gemeten was en waaraan een steel gelascht was met mM.-verdeeling.

Uit den stand van de vloeistof in den steel volgt het volume bij de temperatuur, waarbij de meting is verricht. Hierbij moet de uitzetting van het glas in rekening gebracht worden.

De inhoud van den bol en de doorsnede van den steel werden zoo genomen, dat een fout van $\frac{1}{5}$ mM. in de aflezing van het vloeistofoppervlak in den steel, met het bloote oog of met een loupe, in het volume geen grootere fout tengevolge kon hebben dan 0.1%.

Calibratie van den steel.

De van een mM.-verdeeling voorziene buis, die tot steel zou dienen, werd in horizontalen stand met kwik gecalibreerd; de plaatsen van de menisci van den kwikdraad werden met een microscoop afgelezen. Tevens werd in iederen stand de temperatuur bepaald.

Twee bepalingen gaven als gemiddelde doorsneden bij 0° voor ongeveer gelijke intervallen van 2 cM.:

	gemidd. doorsneden.		gemidd. uit I en II.	streep.
	I.	II.		
1	0.01843	0.01843	0.01843	20-18
2	1854	1857	1856	18-16
3	1856	1857	1857	16-14
4	1855	1852	1854	14-12
5	1865	1864	1865	12-10
6	1879	1878	1879	10-8
7	1894	1890	1892	8-6
8	1902	1902	1902	6-4
			gemidd. 0.018676.	

Een grafische methode geeft dan de doorsnede op iedere plaats met voldoende nauwkeurigheid.

Calibratie van den bol.

Nadat de steel gecalibreerd was, werd de bol eraan geblazen. Deze werd vervolgens met kwik gevuld en in ijs gecalibreerd.

Bij de eerste bepaling stonden top en rand aan weerszijden van streep 7.1, bij de tweede bepaling stond de top een weinig onder streep 7.6.

Het gewicht van het kwik was de eerste keer 0.47775, de tweede keer 0.48661.

Het volume van den bol bij 0° tot streep 6.8 was achtereenvolgens 0.47229 en 0.47223; gemiddeld 0.47226.

Vulling.

Ten einde den dilatometer te vullen, werd de steel nauw uitgetrokken, en voorzien van een glazen verleng-

stuk, dat vastgesmolten werd aan de glazen afvoerbuis van het butaanreservoir. Na verwijdering van de lucht, werd het butaan met behulp van vloeibare lucht overgedistilleerd. Door deze vloeistof nog eens terug te distilleeren, werden de resten lucht uitgedreven. Daarna had de definitieve vulling plaats. Om hierbij de hoeveelheid eenigszins te kunnen regelen, werd, na het toevoeren van te veel vloeistof met behulp van een bad van vloeibare lucht, de dilatometer tot de gewenschte hoogte afgekoeld in zout en ijs; werd het reservoir zelf in ijs afgekoeld, dan was het mogelijk het teveel langzaam naar het reservoir terug te distilleeren. Daarna werd de steel afgesmolten.

Het volume van de uitgetrokken punt moest bepaald worden. Dit gebeurde door een gedeelte van de vloeistof naar de top te drijven, zoodat de geheele dampbel zich in den verdeelden steel bevond; het volume was dan uit de standen van de beide menisci te berekenen. Om hierbij overal gelijke temperatuur te hebben, werd de dilatometer in een ijsbad opgesteld; horizontaal, om mogelijke verplaatsing van de menisci te voorkomen.

Dampcorrectie.

Om de dichtheid van de vloeistof uit de volumebepalingen en het gewicht te kunnen afleiden moet een correctie worden aangebracht voor den damp, die zich boven de vloeistof bevindt. Deze correctie kan berekend worden uit twee volume-bepalingen van verschillende hoeveelheden bij gelijke temperaturen.

Zijn m en m' de gewichten van deze hoeveelheden, v_v en v_v' de waargenomen vloeistofvolumina, v_d en v_d' de

volumina van den verzadigden damp, en zij R de verhouding van het soortelijk volume van den verzadigden damp tot dat van de vloeistof.

Was alle damp gecondenseerd, dan waren de totale vloeistofvolumina resp.

$$v_v + \frac{v_d}{R} \text{ en } v_v' + \frac{v_d'}{R}.$$

De volumina van een gram vloeistof zouden zijn

$$V_v = \left(v_v + \frac{v_d}{R} \right) \frac{1}{m} = \left(v_v' + \frac{v_d'}{R} \right) \frac{1}{m'}.$$

Waaruit volgt

$$V_v = \frac{v_d' v_v - v_d v_v'}{m v_d' - m' v_d}.$$

Het soortelijk gewicht $d = \frac{1}{V_v}$.

Bepalingen.

De temperatuur werd constant gehouden met behulp van een dampbad volgens RAMSAY en YOUNG, (waarbij de condensor één geheel vormde met het dampbad), of met ijs, en in $1/20^\circ$ afgelezen op thermometers, die in $1/5^\circ$ verdeeld waren

De top en de rand van het vloeistofoppervlak werden afgelezen met een loupe en hun stand geschat in $1/10$ mM. Steeds werd gecontroleerd of de stand niet meer veranderde, gedurende 10 minuten.

Het gewicht van de vloeistof werd afgeleid uit het verschil in gewicht van den gevulden en den ledigen dilatometer. Na afloop van de volume-bepalingen werd een krasje aangebracht op de afgesmolten punt. De dilatometer werd dan gewogen en daarna met een kort slangetje verbonden aan het butaanreservoir, dat in

vloeibare lucht werd afgekoeld. Na het wegpompen van de lucht werd dan de punt van den dilatometer afgebroken. Het butaan distilleerde over, en de dilatometer met de afgebroken punt werden opnieuw gewogen.

Er werden vier reeksen bepalingen gedaan. De tweede reeks moest evenwel voor de dichtheidsbepaling verworpen worden, omdat bij het afbreken van de punt zeer waarschijnlijk een scherfje glas verloren is gegaan. Hierdoor leverde de dampcorrectie geen bruikbare resultaten. Toch heb ik de berekende vloeistofvolumina in de tabel opgegeven. De hoeveelheid butaan verschilde n.l. toevallig zeer weinig van die van de vierde reeks. Een vergelijking van beide reeksen kan dus een aanwijzing geven voor de bereikte nauwkeurigheid. Voor het kleine verschil mag de uitzetting verwaarloosd worden. De grootste afwijking van het gemiddelde verschil tusschen II en IV, is 0.00043 bij een gemiddeld volume van 0.58. In de uitkomsten blijven de te verwachten fouten dus stellig beneden 0.1 %.

Temp.	Vloeistofvolume.				Dampvolume,			V_v	V_v bere- kend.	d
	I.	III.	IV.	II.	I.	III.	IV.			
-24.8			0.50655							
-18.0		0.57496	(0.51194)			0.06404	0.12351	1.6033	1.6019	0.6237
0.00		0.59347	0.52618	0.52468		0.04580	0.10953	1.6634	1.6634	0.6012
38.00	0.47419		0.56609	0.56535	0.16641		0.07020	1.8140	1.8129	0.5512
46.30	0.48224		0.57698	0.57583	0.15846		0.05943	1.8491	1.8491	0.5408
58.45	0.49621		0.59431	0.59301	0.14468		0.04228	1.9039	1.9044	0.5251
67.60	0.50766		0.60875	0.60716	0.13337		0.02799	1.9464	1.9479	0.5134
78.60	0.52342		0.62779	0.62705	0.11779		0.00912	2.0033	2.0023	0.4994

gewicht I 0.2653; II 0.3557; IV 0.3137.

Het vloeistofvolume bij -18.0° in de 4^{de} reeks is berekend door interpolatie.

De toename van het volume met de temperatuur wordt gegeven door een vergelijking van den vorm

$$V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Bij de berekening van α en β met de methode der kleinste kwadraten werd het volume bij -18.0° niet gebruikt, omdat het waarschijnlijk niet geheel te vertrouwen was. V_0 werd als juist aangenomen. Dan werd gevonden

$$\alpha = 0.0021548$$

$$\beta = 0.00000555.$$

Omdat het mogelijk was, dat de uit III en IV bepaalde V_0 niet aansloot bij de volumina, uit I en IV bepaald, werd getracht een nog betere overeenstemming te verkrijgen, door in V_0 een correctie ΔV_0 toe te laten, en door een tweede berekening deze ΔV_0 en de daarmee gepaard gaande veranderingen in α en β te bepalen. ΔV_0 was 0.000013 en kwam dus niet in aanmerking. Ook α en β werden niet merkbaar gewijzigd. Blijkbaar sluiten de drie reeksen bepalingen goed bij elkaar aan. Ook komt de berekende waarde van het volume bij -18.0° zeer voldoende overeen met de uit de waarnemingen afgeleide.

De met de vergelijking berekende waarden van V_v zijn in de voorlaatste kolom van de tabel vermeld. De middelbare fout is 0.0010, en blijft dus kleiner dan 0.1 %.

In de laatste kolom zijn de uit deze getallen berekende dichtheden opgegeven.

RONALDS ¹⁾ vermeldt voor de dichtheid van n. butaan bij 0° 0.600.

Een vergelijking van de gevonden dichtheden met die van de andere koolwaterstoffen is mogelijk bij overeenstemmende temperaturen met behulp van de opgaven van YOUNG.

Gere- duc. temp.	Dichtheid				Verschillen.		
	butaan.	pentaan.	hexaan.	heptaan.	pent. - but.	hex - pent.	hep - hex.
0.85	0.4887	0.5018	0.5086	0.5157	0.0131	0.0068	0.0071
0.80	0.5154	0.5338	0.5432	0.5494	184	94	62
0.75	0.5428	0.5636	0.5726	0.5796	208	90	70
0.70	0.5704	0.5893	0.5999	0.6079	189	0.0106	80
0.65	0.5980	0.6137	0.6250	0.6330	157	113	80
0.60	0.6253	0.6364	0.6490	0.6575	111	126	85

In het dichtheid-temperatuurdiagram vertoont de kromme voor butaan een flauwere kromming dan de anderen, wat in de regelmatig verloopende verschillen met pentaan voor den dag komt.

¹⁾ E. RONALDS, Journ. Chem. Soc. N. S. Vol. III, p. 60; 1865.
R. bereidde zijn butaan uit ruwe, Amerikaansche petroleum.

DAMPDICHTHEID. ¹⁾

De dampdichtheid werd bepaald door weging.

Hiertoe werd gebruikt een glazen bol van ongeveer 0.4 Liter inhoud, voorzien van een buisje met kraan en een slijpstuk, waarmede hij verbonden kon worden aan het butaanreservoir, de kwikpomp en den open kwikmanometer.

Het volume van den bol werd bepaald door weging met lucht. Het gewicht van de met de kwikpomp zoo goed mogelijk leeggepompten bol werd bepaald. Bij deze en de volgende wegingen werd aan den anderen arm van de balans een gesloten tarraballon van ongeveer hetzelfde uitwendige volume opgehangen. Beide bollen bleven zoolang aan de balans hangen, totdat de evenwichtstand niet meer veranderde.

De druk van de lucht en later van het butaan werd vooreerst gelijk genomen aan dien van den dampkring. Daartoe was een buis van eenige meters lengte met een kraan aan het uiteinde verbonden aan den toestel. Het gas werd toegelaten tot een overdruk van ongeveer 1 mM. Door de kraan aan het uiteinde van de lange

¹⁾ In dit hoofdstuk is opgenomen de Mededeeling aan de Kon. Ac. v. Wet. te Amsterdam (27 Sept. 1913; p. 330).

buis even open te zetten werd deze overdruk afgelaten, zonder temperatuurverandering van beteekenis, en zonder dat er buitenlucht kon binnendringen in den bol. Onmiddellijk na de sluiting werden temperatuur en barometerstand afgelezen. De bol werd vervolgens gewogen. De vulling met butaandamp had plaats, nadat de bol driemaal ermede was doorgespoeld.

De barometerstanden werden op 0° herleid. In de gevonden gewichten bij de bepalingen boven 0° werd een correctie aangebracht voor de uitzetting van het glas.

Op dezelfde wijze werd de ballon bij 0° met butaandamp gevuld en gewogen. De ballon werd daartoe minstens een half uur lang in ijs geplaatst. Bij de vulling werd ook het reservoir met ijs omgeven, om mogelijk overdistilleeren van vloeistof te voorkomen. Na de weging werd wederom ter controle het gewicht van den ledigen bol bepaald.

Daarna werden bepalingen bij kamertemperatuur verricht bij $\frac{1}{2}$ atm. en bij $\frac{1}{4}$ atm. De druk werd in dit geval op den kwikmanometer afgelezen. Het bleek noodig de volumevermindering ten gevolge van den verminderden, inwendigen druk te bepalen. Daartoe werd de lucht in den bol aanwezig bij een druk van $\frac{1}{3}$ atm. gewogen.

Ten slotte werden bij 0° nog twee metingen met butaandamp gedaan bij $\frac{1}{3}$ en $\frac{2}{3}$ atm.

Bepalingen.

Ledige Bol. De tarraballon + 8 gram maakte evenwicht met den ledigen bol + 0.84036 gram. Een tweede latere weging gaf 0.84033, een derde 0.84036. Als ge-

middelste werd genomen 0.84035. In dit getal bevindt zich een fout x wegens de verandering van het uitwendig volume bij het leegpompen.

Bol met droge lucht. Bij 18.58° en 76.738 cM. werd voor het gewicht van de lucht gevonden 0.47370 gram; een tweede weging gaf 0.47735 gram bij 16.88° en 76.805 cM. Hieruit werd gevonden, na het aanbrengen van de correctie voor de uitzetting van het glas, een gewicht van 0.5009 gram bij 0° en 76 cM. uit de eerste weging; 0.5014 gram uit de tweede; 0.5012 werd als gemiddelde genomen. Ook dit getal zal de genoemde fout x bevatten.

Bol met droge lucht bij lagen, inwendigen druk. Bij een druk van 26.816 cM. en een temperatuur van 16.71° woog de lucht 0.16596 gram. Het gewicht van de lucht bij 0° en 76 cM. in den bol aanwezig zou dan zijn 0.49899 gram. Gemakkelijk bewijst men, dat de fout wegens de uitwendige volumeverandering in dit getal ten naastenbij gelijk is aan x . Het verschil tusschen 0.5012 en 0.49899 stelt de gewichtsvermindering voor tengevolge van de vermindering van den inwendigen druk: daar de gewichtsvermindering evenredig te stellen is met de drukafname, volgt daaruit voor 1 atm. een gewichtsverandering van 0.00333 gram. Omdat de uitwendige volumevermindering aan de inwendige gelijk genomen mag worden, stelt het laatste gewicht tevens de correctie x voor. Uit het gewicht van de lucht kan het volumen worden afgeleid. Aan de gemeten gewichten van het butaan moet eveneens de uit x voortvloeiende correctie worden aangebracht.

Bol met butaandamp.

Een overzicht van de zes wegingen geeft de volgende tabel:

	Temp.	Druk.	Gewicht.	Gewicht gecorrig.	Volume.
I.	16.63°	76,08 cM.	0.98219 Gram.	0.98513	390.1 cM ³ .
II.	0.00	75.68	1.04400	1.04733	390.1
III.	21.02	40.42	0.50339	0.50469	388.9
IV.	19.94	18.57	0.22935	0.23016	388.1
V.	0.00	23.48	0.31244	0.31347	388.3
VI.	0.00	48.89	0.66184	0.66398	389.2

Empirische, Gereduceerde Toestandsvergelijking.

KAMERLINGH ONNES ¹⁾ heeft de volgende vergelijking opgesteld:

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \right) \dots (1)$$

waarin: p de druk in atm. op 45° N.B.; v het volume van 1 gram, uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume als eenheid;

$$A = RT; \quad B = \frac{RT_k}{p_k} \mathfrak{B}; \quad C = \frac{R^2 T_k^2}{p_k^2} \mathfrak{C}, \text{ enz.}$$

\mathfrak{B} , \mathfrak{C} enz. stellen de „gereduceerde viriaalcoëfficiënten” voor, grootheden, die nog slechts afhangen van T , en behoudens kleine afwijkingen, voor verschillende stoffen gelijk moeten zijn.

D en de verdere coëfficiënten zijn te verwaarloozen voor $p < \frac{1}{7} p_k$.

De vergelijking (1) gaat dan voor p als onafhankelijk veranderlijke over in de volgende:

$$pv = RT \left(1 + \frac{B}{RT} p + \frac{C - B^2}{R^2 T^2} p^2 \right) \dots (2)$$

¹⁾ Comm. Leiden; Suppl. N^o. 23, § 36; p. 114 e v.

Het theoretisch normaalvolume van zuiver butaan is $22412 : 58.08 = 386.0$ (waarin 22412 het theoretisch normaalvolume van een grammolecule voorstelt, en 58.08 het moleculair gewicht van butaan). De hiermede berekende constanten vertoonden groote afwijkingen van de gereduceerde toestandsvergelijking. Dit vindt een behoorlijke verklaring in de omstandigheid, dat het butaan niet geheel zuiver was. Het was daarom beter, het theoretisch normaalvolume als onbekende te beschouwen en het evenals de constanten der vergelijking uit de waarnemingen af te leiden. Daartoe dienden de weggingen bij 0° bij drie verschillende drukkingen.

In verg. (2) substitueerende resp. p_5, v_5 en p_6, v_6 en de zoo verkregen vergelijkingen op elkaar deelvende, krijgen we de volgende:

$$1 - \frac{p_5 v_5}{p_6 v_6} = \frac{B}{RT} (p_6 - p_5) - \frac{B^2}{R^2 T^2} (p_6 - p_5) \left\{ p_6 + \left(1 - \frac{C}{B^2} \right) (p_5 + p_6) \right\} \quad (3).$$

Voor v_5 en v_6 mag in deze vergelijking het volume van 1 gram in cm^3 . geschreven worden. De term, die C bevat, is van geringe beteekenis. C kan dus met voldoende nauwkeurigheid berekend worden uit de \mathfrak{C} , die met behulp van een aantal andere stoffen bepaald is.

Uit de verg. (3) werd berekend $B = -0.0430$.

Op dezelfde wijze werd uit de tweede en de zesde wegging gevonden $B = -0.0431$. Voor B werd als gemiddelde genomen: $B = -0.0431$.

Uit verg. (2) volgt nu het theoretisch normaalvolume van het gebruikte butaan: het wordt 388.1.

Het verschil met de waarde voor zuiver butaan (386.0) geeft iets te kennen omtrent de onzuiverheid: het wijst op de aanwezigheid van een lichter bijmengsel. Het verschil is ruim 0.5 %.

Met het aldus bepaalde normaalvolume worden nu de viriaalcoëfficiënten bij de andere metingen gevonden.

t	B	B berekend.
0°	- 0.0431	- 0.0465
16.63	381	393
19.94	371	382
21.02	359	376

In de laatste kolom zijn opgenomen de waarden van B , berekend uit de gemiddelde, gereduceerde viriaalcoëfficiënten \mathfrak{B} voor een aantal stoffen. De overeenstemming is, in aanmerking genomen de betrekkelijke onnauwkeurigheid van de bepalingen, zeer bevredigend. Een fout b.v. in de breuk in het linkerlid van verg. (3) gaat honderdmaal vergroot over in B ; een afwijking in B van 5% ontstaat uit een waarnemingsfout van $1/2000$.

Bovendien kan een volkomen overeenstemming ook reeds daarom niet te verwachten zijn, omdat de toestandsvergelijking wegens de onderlinge afwijkingen der zelfstandigheden ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden een benaderd karakter draagt. Dergelijke afwijkingen worden ook bij andere stoffen gevonden.

Bij de gereduceerde temperatuur 0.644 (voor butaan 0° C.) is de gemiddelde, gereduceerde viriaalcoëfficiënt $\mathfrak{B} = -1.12$, terwijl ammoniak oplevert bij deze temperatuur (- 12° C.) - 1.22, chloormethyl (- 5° C.) - 0.961 ¹⁾; isopentaaan (23.7° C.) - 1.02 ²⁾.

Uit de waarde van B voor butaan van 0° C. volgt $\mathfrak{B} = -1.04$.

¹⁾ Zie hiervoor de binnenkort te Zürich verschijnende dissertatie van den heer G. HOLST, aan wien ik deze opgaven te danken heb.

²⁾ Berekend uit de opgaven van YOUNG.

VISCOSITEIT VAN DE VLOEISTOF ¹⁾.

Bij het bepalen van de viscositeit van een vluchtige vloeistof is het noodzakelijk de metingen te verrichten met een gesloten viscosimeter. Verder is het veel waard, als de toestel beknopt is, zoodat hij eenvoudig te hanteren is en de temperatuur gemakkelijk in alle deelen constant te houden is, en als de vloeistof niet met kwik in aanraking komt; het gebruik van kwik is bij temperaturen beneden het vriespunt van deze vloeistof van zelf buitengesloten.

Bij de constructie van een apparaatje, hetwelk aan deze eischen zou voldoen, werd uitgegaan van den viscosimeter van OSTWALD ²⁾. Deze bestaat uit een *U*-vormige glazen buis met een wijd en een capillair been; de wijde buis is onderaan, de capillair van boven van een bolletje voorzien. De capillair mondt onderaan in een wijdere buis, die omgebogen in het onderste bolletje eindigt. De tijd wordt waargenomen, dien de vloeistof, welke het bovenste bolletje vult, noodig heeft om door de capillair

¹⁾ In dit hoofdstuk is opgenomen de mededeeling aan de Kon. Ac. v. Wet te Amsterdam (31 Mei 1913; p. 22). Comm. 136.

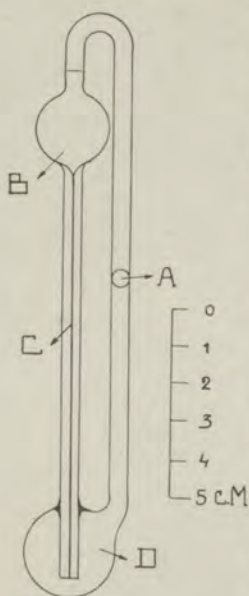
²⁾ W. OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen, p. 195, 1893.

naar het onderste bolletje te vloeien. De proef begint, als het vloeistofoppervlak een vernauwing boven den bol passeert, en eindigt, als het de capillair bereikt. Voor iedere bepaling wordt de vloeistof door de capillair naar boven gezogen of van de andere zijde opgeperst.

Allereerst werd nu getracht dezen viscosimeter tot een gesloten toestel te maken door de beide beenen van de U-buis van boven tot een *O* met elkaar te verbinden; de bedoeling was bij het gebruik de vloeistof telkens in het bovenste bolletje te verzamelen, eenvoudig door den toestel onderste boven te keeren.

Dit gelukte evenwel niet, omdat in dezen stand de vloeistof zich niet vereenigen wil, doordat vloeistof blijft staan in de wijde buis boven de capillair.

Daarom werd het onderste verzamelreservoir direct aan de capillair geblazen, en de wijde buis werd nu hieraan gelascht in de onmiddellijke nabijheid van de capillair. Hierdoor werd tevens ruimte gewonnen, want het gebogen gedeelte van de wijde buis verviel.



Nog bleef evenwel vloeistof boven de capillair staan, die een gemakkelijk terugstroomen belette. Bovendien bleek de doorstromingstijd afhankelijk te zijn van de wijze, waarop de vloeistof langs den wand van den bol uit de capillair neerstroomde.

Ten slotte werd toen de capillair van een verlengstuk voorzien tot dicht bij den bodem van den bol (zie figuur).

Bij het omkeeren steekt nu het uiteinde van de capil-

lair boven de vloeistof uit en het terugstroomen geschiedt zonder moeite. Tijdens de bepaling stroomt de vloeistof voortdurend onder het vloeistofoppervlak uit. Zoals de figuur doet zien, wordt bij het verwaardigen van den toestel de bol, nadat er een rond gat in is geblazen, over de capillair zelve heen geschoven en erop vastgesmolten. De eindvorm van den toestel is uit de teekening voldoende duidelijk. De vloeistof wordt door het spuitje *A* toegevoerd; na de vulling wordt dit afgesmolten. In omgekeerden stand vult de vloeistof den bol *B* en een gedeelte van de wijde buis. Wordt de viscosimeter nu weer rechtop gezet, dan loopt de vloeistof gedeeltelijk uit de wijde buis naar den bol, waar ze de capillair afsluit, tegelijkertijd begint de strooming door de capillair, men ziet den meniscus door de bovenste bocht heengaan; op het oogenblik, waarop de vloeistof een streep boven den bol *B* passeert, wordt een chronometer in beweging gebracht. Deze streep vervangt de vernauwing in OSTWALD'S viscosimeter, waarbij n.l. licht wat vloeistof blijft hangen. *B* stroomt door de capillair heen leeg en het horloge wordt stop gezet, wanneer de vloeistof in de capillair duikt. Daarna wordt alles weer onderste boven gekeerd en heel vlug loopt de bol dan leeg.

De viscosimeter wordt in een wijdere buis vastgezet, waarin een constant temperatuurbad wordt onderhouden; deze buis is zoo opgesteld, dat ze gemakkelijk omgedraaid kan worden.

Het geheele apparaat is niet langer dan 15 cM. en kan bij een keuze van een nauwere capillair of een grooteren bol nog wel iets korter genomen worden.

Er werden geen absolute bepalingen verricht. De

doorstromingstijden voor verschillende vloeistoffen werden vergeleken met die van water.

Met een grootere proefbuis werden eenige voorloopige bepalingen gedaan. Voor den definitieven toestel werden de maten zoo gekozen, dat bij de bepalingen van de viscositeit van normaal butaan een doorstromingstijd van minstens 3 minuten verwacht kon worden. Bij de voorloopige bepalingen kwam een bezwaar aan het licht: de kleine bol was bij het omkeeren ten gevolge van de groote capillariteit van water niet gemakkelijk te vullen. Vloeistoffen als aether en alcohol leverden geen moeilijkheden. Het was te verwachten, dat in een veel nauwere buis de bepalingen met water onmogelijk zouden zijn. De ijking met water had hierbij dan ook plaats, voordat de *U*-buis gesloten werd, terwijl dus het apparaat gebruikt werd als een viscosimeter volgens OSTWALD.

Invloed van de hoeveelheid vloeistof. De doorstromingstijd hangt af van de totale hoeveelheid vloeistof, in het toestel aanwezig. Hoe meer vloeistof toch, des te hooger staat in den ondersten bol het oppervlak en des te kleiner is de druk, waaronder de vloeistof doorstroomt.

Bij het gebruik van den viscosimeter van OSTWALD worden van de verschillende vloeistoffen even groote volumina genomen: op die wijze wordt de invloed van de vulling van den viscosimeter geëlimineerd. Wanneer men den toestel met een vloeistof van hooge dampdrukking of een vloeibaar gas vult, is het moeilijk aan de voorwaarde van gelijk volume nauwkeurig te voldoen en is het dus noodig den invloed van het vloeistof-volume experimenteel na te gaan. Dit kan geschieden door voor een bepaalde vloeistof, bijvoorbeeld water,

den doorstroomingstijd bij verschillende vullingen te bepalen. Kent men nu het gebruikte gewicht van een andere vloeistof en het soortelijk gewicht, dan is het totale volume bekend. Uit de verrichte bepalingen met water is dan af te leiden de doorstroomingstijd voor ditzelfde volume water. Uit de verhouding der doorstroomingstijden (t en t_w), volgt dan voor de verhouding der viscositeiten (η en η_w)

$$\eta : \eta_w = dt : d_w t_w.$$

Invloed van de capillariteit op den doorstroomingstijd. Ten gevolge van de capillaire opzuiging is de druk niet die van het gemiddelde hoogteverschil, maar kleiner. Het is voldoende van deze correctie een schatting te maken.

Voor de stijghoogte h in een buis, die in een tweede is opgesteld, geldt de formule

$$h = \frac{2\sigma}{dg} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R-r_1} \right),$$

waarin σ de capillaire constante voorstelt, d de dichtheid, r den inwendigen straal van de eerste buis, r_1 den uitwendigen straal van de eerste buis, R den inwendigen straal van de tweede buis. Met behulp van deze formule werden nu voor eenige willekeurig aangenomen standen van de vloeistofoppervlakken gedurende de strooming de stijghoogten berekend; voorts werden geschat de volumina begrepen tusschen de aangenomen standen en met behulp daarvan de tijden verlopen tusschen het passeeren van die standen; deze tijden werden in den geheelen doorstroomtijd als eenheid uitgedrukt. Vervolgens werd de stijghoogte als functie van den tijd grafisch voorgesteld en daaruit de gemiddelde stijghoogte bepaald. Deze, gedeeld op de gemiddelde drukhoogte, geeft de correctie voor de capillariteit in percenten.

Voor water van 0° met $\sigma = 75.5$ werd gevonden: gemiddelde stijghoogte 0.034 cM.; de gemiddelde drukhoogte is 11.6 cM. dus de correctie 0.3%. Voor water van 30° met $\sigma = 71.0$ wordt ze eveneens 0.3%.

De stijghoogte van water in de capillair was bij 0° 8.0 cM., die van butaan bij dezelfde temperatuur 2.4 cM.; de correctie van den stroomingstijd wordt dus voor butaan 0.09%: deze mag in het gebruikte temperatuurgebied geacht worden constant te zijn.

Criterion van REYNOLDS. Om de zekerheid te verkrijgen, dat de snelheid van de vloeistof beneden de kritische snelheid van REYNOLDS blijft, werd een schatting gemaakt. Het volume van den bovensten bol bedroeg ongeveer 3.5 cM³.; de diameter van de capillair D is 0.038 cM., de viscositeit η is ongeveer 0.002, de dichtheid d bij 0° is 0.60 en de doorstroomtijd 300 seconden. Met deze gegevens vindt men voor $\frac{Ddv}{\eta}$ de waarde 117, wat ver beneden de critische waarde van REYNOLDS (2000) blijft.

Bepalingen met water.

Invloed van de temperatuur. Het gebruikte water was dubbel gedistilleerd. Veel zorg werd er aan besteed om het stofvrij te houden. Het werd nu en dan ververscht, wat geen invloed van beteekenis op de uitkomsten had.

De viscosimeter was opgesteld in een waterbad, dat in circulatie gehouden werd met behulp van een wentelende schroef en op temperatuur door middel van een regelbaar aantal platinaspiralen, waardoorheen een elektrische stroom werd gezonden. Alles was met watten omwoeld, die gedeeltelijk verwijderd werden bij begin

en einde van de tijdsbepaling. De temperatuur werd iedere minuut afgelezen. Het grootste verschil tijdens een waarneming was 0.07° , maar bij de tweede reeks gedurende 54 minuten nul.

Bij de metingen bij 0° stond de viscosimeter in ijs.

De beide uiteinden van de *U*-buis waren door losse buisjes afgedekt. Na iedere bepaling werd de vloeistof opgezogen met een waterstraalpompe.

I			II.		
	temp.	tijd		temp.	tijd
31 Oct. '12	26.05	12 m. 11.4 s.	1 Nov.	26.48	12 m. 6.8 s.
	25.99	11.4		26.48	6.7
	26.03	11.6		26.48	6.2
	26.03	11.7		26.48	6.6
	26.05	11.2			
gemidd.	26.03	731.5 s.		26.48	726.6 s.
Gecorr. voor capill.		729.3 sec.			724.4 sec.
III			IV.		
	temp.	tijd		temp.	tijd
5 Nov.	0.00	24 m. 59.7 s.	7 Jan. '13	0.00	24 m. 57.2 s.
		59.7			57.2
		59.6			56.9
					57.0
					56.7
gemidd.	0.00	1499.7 s.		0.00	1497.0 s.

Gemidd. doorstromingstijd bij 0° 1498.4 sec.

Gecorrigeerd voor capillariteit 1493.9 sec.

Soortel. gewicht van water bij 0° 0.9999, bij 26.48° 0.9967, bij 26.03° 0.9968.

$$\eta_0 : \eta_{26.48} = 1493.9 \times 0.9999 : 724.4 \times 0.9967 = 2.069$$

$$\eta_0 : \eta_{26.03} = 1494.0 \times 0.9999 : 729.3 \times 0.9968 = 2.055$$

THORPE en RODGER¹⁾ geven voor de viscositeit van water op

¹⁾ THORPE en RODGER, On the relations between the viscosity of liquids and their chemical nature. Phil. Trans 185. A, p. 449, 1894.

bij 0°	0.01778
„ 25°	0.00891
„ 30°	0.007975

Eene grafische interpolatie geeft :

bij 26.48°	$\eta = 0.008615$
„ 26.03°	0.008710.

Voor de verhouding der viscositeiten bij 26.48° en 0° vinden we daaruit :

$$\frac{\eta_0}{\eta_{26.48}} = \frac{0.01778}{0.008615} = 2.063$$

Evenzoo :

$$\frac{\eta_0}{\eta_{26.03}} = \frac{0.01778}{0.008710} = 2.042.$$

Het gevonden getal bij 26.48 2.069 komt tot op minder dan $\frac{1}{3}\%$ hiermede overeen, wat voldoende te achten is. De overeenstemming tusschen de beide andere getallen is iets minder goed (ongeveer 0.7 %) wat waarschijnlijk het gevolg is van het minder goede temperatuurevenwicht.

Invloed van de totale hoeveelheid water. De bepalingen geschieden alle bij 0°.

Er werden kleine hoeveelheden water toegevoegd of weggezogen. Na iedere reeks bepalingen werd de viscosimeter met water gewogen en na afloop de leeg viscosimeter. Hieruit volgt het volume water bij iedere bepaling. Gewoonlijk werden twee metingen in iedere reeks gedaan. Het grootste verschil tusschen beide was 1.4 sec., bij een totalen tijd van 25 minuten, dus een verschil van minder dan 0.1 %.

De uitkomsten waren de volgende :

	gewicht water.	doorstroomingstijd.
10 Jan. 1913	3.24 gram	1470.3 sec.
10 „ 1913	3.53 „	1480.2 „
7 en 8 Jan.	4.06 „	1497.0 „
8 „	4.41 „	1516.3 „
11 „	4.42 „	1517.2 „
9 „	4.88 „	1528.3 „
9 „	5.24 „	1544.4 „

Grafisch voorgesteld geven deze getallen een gekromde lijn met een paar buigpunten. Indien het onderste reservoir cilindervormig ware, zou de kromme een hyperbool zijn, daar het product van drukhoogte en doorstroomtijd standvastig is. De afwijkingen van den hyperboolvorm, welke de lijn vertoont, laten zich tot in bijzonderheden uit den onregelmatigen vorm van het onderreservoir (bol met zijdelings aangezette buis) verklaren.

Bepalingen met Butaan.

De zijspruit A werd in verbinding gebracht met het reservoir, waarin het butaan bewaard werd. Na leegpompen van den viscosimeter werd het butaan overgedistilleerd. Hiertoe werd de onderste bol afgekoeld in een mengsel van ijs en zout. Na de vulling werd het zijbuisje afgesmolten.

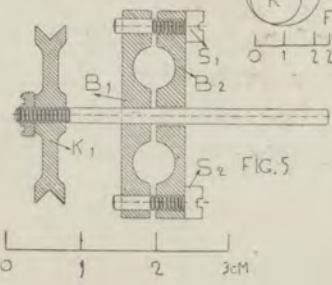
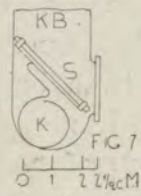
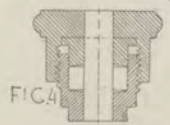
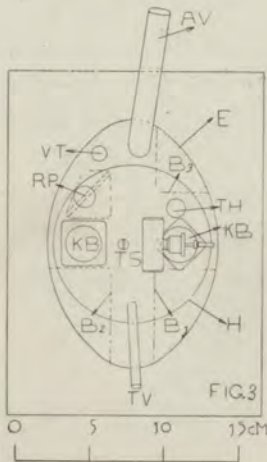
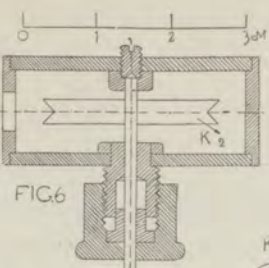
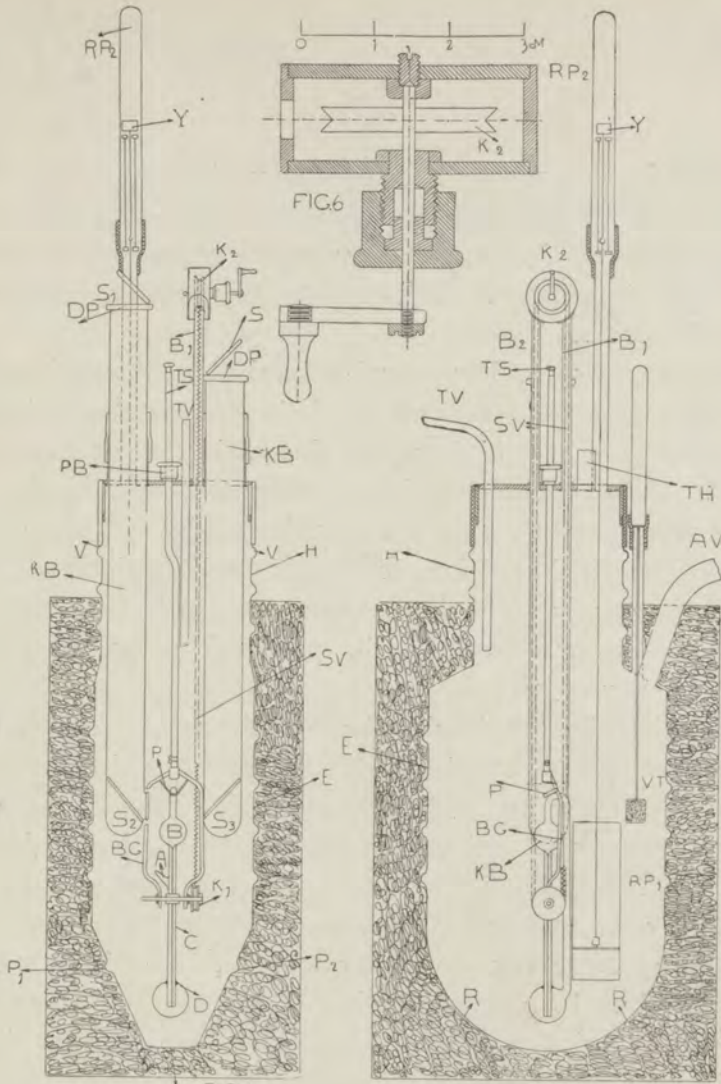
De bepalingen boven 0° gebeurden in een waterbad, als bij de bepalingen met water. De glazen mantel, bestaande uit twee over elkaar geschoven en met een caoutchoucring afgesloten buizen, werd met den viscosimeter meegedraaid. Deze zat er ingeklemd tusschen twee met een aantal gaten doorboorde kurken. Hooger dan 35° werden geen bepalingen verricht, omdat dan de

inwendige druk een zeer onzekeren invloed gaat uitoefenen op het volume: de dampspanning van butaan bij 35° is 3,5 atmosfeer.

Bij 0° was de viscosimeter in een met ijs gevulde wijde reageerbuis gezet, die met een kurk gesloten was. Twee glazen buisjes, in een reep kurk gelakt, lieten in het ijs twee openingen vrij voor de waarneming van begin- en eindpunt. De reageerbuis stond vertikaal geheel in ijs, waarin ook twee buisjes ruimte lieten voor de waarneming. Na een bepaling werd de reageerbuis uit het ijs gelicht, omgekeerd en na de vulling van den bovensten bol weer op zijn plaats teruggebracht.

Ten slotte werd een bepaling verricht in een bad van kokend chloormethyl.

Op voorstel van professor KAMERLINGH ONNES werd hiertoe een bus van nieuwzilver geconstrueerd, waarin de viscosimeter in chloormethyl was opgehangen en omgedraaid kon worden. Tevens was het mogelijk den stand van de vloeistof in het bovenste bolletje waar te nemen. Bij dergelijke metingen bij lage temperaturen moet aanraking van lakverbindingen met de koude vloeistof vermeden worden. Niet alleen wordt hierdoor verontreiniging van de vloeistof voorkomen, maar ook wordt het barsten en losgaan van lak en kit door de koude verhinderd. Alle verbindingen bevinden zich dan ook in het deksel van de bus. De drie projecties zijn in fig. 1, 2 en 3 op $\frac{1}{5}$ van de ware grootte voorgesteld. De details fig. 4—6 zijn op ware grootte. De bus bestaat uit een hals *H* van cirkelvormige doorsnede, een wijder gedeelte, waarvan de doorsnede een ellips is *E*, en den bodem, die bestaat uit een halfcirkelvormig gebogen reep *R*, waarvan de diameter gelijk is aan de groote



as van de ellips, en twee gebogen zijplaten P_1 en P_2 , die de sluiting voltooien. De bus is voorzien van een aantal versterkingsringen v (noodig voor het werken bij lagen inwendigen druk) en staat in een met watten gevulde doos.

De viscosimeter hangt onder in de bus in een beugel BG , die bevestigd is aan een buis TS van nieuwzilver, die door een opening in het deksel boven de bus uitsteekt. Deze opening is door een pakkingbus PB (fig. 4) luchtdicht gesloten. De buis heeft een bocht, waardoor de opening in het deksel even buiten het midden komt te liggen, wat noodig is met het oog op de beschikbare ruimte. De buis kan in de pakkingbus op en neer geschoven worden.

De viscosimeter is draaibaar om een as (fig. 5). De twee met zijde omwikkelde buizen van den viscosimeter zitten geklemd tusschen twee blokken B_1 en B_2 met behulp van twee schroeven S_1 en S_2 . B_1 is op de as vastgesoldeerd. De as is voorzien van een katrol K_1 , die door middel van een spiraalveer zonder eind SV (fig. 1 en 2) gedreven wordt door een, boven het deksel van de bus in een luchtdichtsluitende doos opgestelde, tweede katrol K_2 , waarvan de krukas door een pakkingbusje naar buiten uitsteekt (zie ook fig. 6). Om bij het draaien van de kruk geen last te hebben van de overige deelen van den toestel is deze katrol hoog opgesteld op twee buizen B_1 en B_2 , die op het deksel zijn gesoldeerd en waardoorheen de spiraalveer loopt. De beugel is voorzien van een met zijde omwikkelde pal P , die doorslaan van den viscosimeter belet. Het draaien heeft plaats in een vlak evenwijdig aan de lange as van de ellips.

Om den viscosimeter te kunnen bekijken zijn in het deksel in de richting van de korte as van de ellips twee kijkbuizen KB bevestigd, die tot onder den bovensten bol van den viscosimeter reiken (fig. 1 en 3). (In fig. 2 is één buis, ten deele, aangegeven). Deze buizen zijn boven het deksel met dikke, glazen dekplaten DP luchtdicht gesloten. Het licht van een gloeilamp valt door de spiegels S_1 en S_2 op den viscosimeter, die dan met behulp van de spiegels S_3 en S bekeken kan worden (fig. 1). De spiegels S_2 en S_3 (fig. 7) zijn bevestigd op een koperen kruis, dat gesoldeerd is aan een krul van koperdraad K , die steunt op den bodem van de kijkbuis en waarmee de spiegels gemakkelijk te richten zijn. Staan ze goed, dan wordt de krul met een weinig paraffine vastgezet. De kijkbuizen zijn tegenover den spiegel voorzien van een vlakgeslepen zijopening, waarop met vischlijm een dekglasje is gekit. Deze verbinding houdt zelfs in vloeibare lucht stand. Hiermee wordt bereikt, dat het licht door een planparallele vloeistoflaag valt, zoodat men het bolletje niet misvormd ziet. Om de vischlijmverbinding niet aan druk bloot te stellen, zijn boven in de kijkbuizen nog openingen aangebracht (fig. 1). Door den viscosimeter met de trekstang TS op en neer te schuiven kan ingesteld worden op de streep of op het begin van de capillair. De spiraalveer blijft hierbij voortdurend gespannen.

Voorts bevat de bus nog

1^o. een electromagnetisch gedreven roerpomp RP (fig. 2 en fig. 3; in fig. 1 ten deele). De ijzeren kern Y wordt op en neer bewogen door een electromagneet rondom de buis RP_2 . De bodem van den pompcilinder RP_1 en de zuiger zijn van geschikte kleppen voorzien,

draaibaar om een asje, dat in fig. 3 is voorgesteld door een dubbele stippellijn. Hier is ook de vorm van den cilinder geteekend.

2^o. een vlotter *VT*, die de hoogte van de kokende vloeistof aangeeft.

3^o. een platina-weerstandsthermometer, waarvan alleen aangegeven is de buis in het deksel, waarin hij vastgelakt is: *TH* (fig. 2 en 3).

4^o. een toevoerbuis voor de vloeistof *TV*, die na de vulling afgesloten wordt.

5^o. een afvoerbuis voor den damp *AV*, voor het werken bij lagen druk.

6^o. drie busjes *B*₁, *B*₂ en *B*₃ (fig. 3) die de overtollige ruimte opvullen, wat een belangrijke besparing aan vloeistof en arbeid oplevert.

Bij de proefneming bleek deze cryostaat in elk opzicht aan zijn doel te beantwoorden: de duidelijkheid der aflezing liet niets te wenschen over. Evenwel bleek het volume van het butaan door inkrimping zooveel verminderd te zijn, dat het moeilijk was in den omgekeerden stand van den viscosimeter voldoende druk te krijgen, om de achtergebleven vloeistof uit de capillair te drijven. Slechts één bepaling gelukte.

De uitkomsten zijn in de tabel vereenigd.

De vloeistofdichtheden werden berekend met behulp van de formule op blz. 23.

temp.	tijd	gecorrigeerd	dichtheid	η
34.5°	235.5	235.2	0.556	0.00153
18.5	258.5	258.2	0.577	176
0.0	291.8	291.5	0.601	207
- 23.6	352.6	352.3	0.631	265

De berekening van η uit de gegevens wordt duidelijk uit het volgende voorbeeld.

De viscosimeter woog gevuld 16.78 gr. en leeg 14.26 gr.

Er was dus 2.52 gram water met een volume van 4.19 cm^3 .

De doorstromingstijd van 4.19 cm^3 water bij 0° is 1503.4 sec. (volgens de tabel op blz. 39), van het butaan 291.8 sec.

Gecorrigeerd voor capillariteit worden deze tijden 1498.9 en 291.5.

$$\eta_w = 0.01778 \text{ } ^1) \text{ dus } \eta_b = 0.01778 \frac{0.601 \times 291.5}{1498.9 \times 0.9999} = 0.00207.$$

THORPE en RODGER (p. 590) geven op voor de viscositeit bij het kookpunt

normaal pentaan	$\eta \times 10^5$	200	isopentaan	203
" hexaan		204	isohexaan	205
" heptaan		199	isoheptaan	198
" octaan		198		

Bij het kookpunt van butaan (-0.6° C.) wordt voor de viscositeit gevonden 0.00208.

De viscositeiten van deze verschillende koolwaterstoffen zijn ook bij andere gelijke dampspanningen gelijk ²⁾. De opgaven van THORPE en RODGER gaan tot het kookpunt. De dampdruk van butaan bij -23.6° is 0.40 atm. Bij dezen druk vind ik voor de viscositeit

n. butaan	$\eta \times 10^5$	265	
n. pentaan		251	isopentaan 263.
n. hexaan		258	
n. heptaan		253	
n. octaan		253	

¹⁾ THORPE en RODGER l. c. p. 449.

²⁾ E. C. BINGHAM en Miss J. PEACHY HARRISSON, Z.S. f. Physik. Ch. 66, p. 1, 1909; BINGHAM, Phys. Rev. XXXV, p. 407, 1912; Phys. Rev. (2) I p. 96, 1913.

Bij overeenstemmende temperaturen bestaat tusschen de viscositeiten van twee stoffen de volgende betrekking ¹⁾

$$\eta_1 : \eta_2 = M_1^{1/2} T_{k1}^{-1/6} p_{k1}^{2/3} : M_2^{1/2} T_{k2}^{-1/6} p_{k2}^{2/3}$$

waarin η de viscositeit, M het moleculair gewicht, T_k de kritische temperatuur en p_k de kritische druk voorstelt.

Uit deze vergelijking volgt:

$$\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3} = \text{constant.}$$

Voor de gereduceerde temperatuur 0.60 heb ik de viscositeiten van pentaan, hexaan, heptaan en octaan uit de opgaven van THORPE en RODGER grafisch geïnterpoleerd; van butaan uit mijn eigen waarnemingen. De waarde van de constante blijkt uit de tabel.

$t = 0.60$	$\eta \times 10^5$	M	T_k	p_k	$M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$	$\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$
butaan	250	58.08	423.9	37.5	31.15	12460
pentaan	270	72.10	470.3	33.0	31.33	11600
hexaan	287	86.11	507.9	29.6	31.44	10950
heptaan	301	100.13	539.95	26.9	31.49	10470
octaan	322	114.14	569.3	24.6	31.39	9747
isopentaaan	263	72.10	460.9	32.9	31.37	11940

De constante verloopt regelmatig; de waarde voor butaan sluit behoorlijk bij de anderen aan.

Ter vergelijking volgen hieronder nog eenige waarden van de constante voor andere stoffen, afgeleid uit de opgaven van M. DE HAAS ²⁾ voor $t = 0.58$.

$t = 0.58$	$\eta \times 10^5$	$\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$
benzol	420	9700
toluol	334	11720
chloormethyl	288	14790
butyljodide	533	11250
aethylaether	286	11720

¹⁾ Comm. Leiden; Supplem. 23, p. 85.

²⁾ Comm. Leiden; N^o. 12, p. 12; 1894; Proefschrift, Leiden, p. 68.

VISCOSITEIT VAN DEN DAMP.¹⁾

Bij de bepaling van de viscositeit van den damp werd gebruik gemaakt van de transpiratiemethode volgens RANKINE²⁾, een methode, die zeer eenvoudig is, weinig damp vereischt, en waarbij de damp alleen in aanraking komt met glas en kwik.

De toestel van RANKINE bestaat uit een langgerekte, vertikaal opgestelde *O*-buis, die om een horizontale as kan draaien. Het eene been is capillair, het andere wijd. Door een dalenden kwikdruppel in het wijde been wordt de damp door de capillair gedreven. Is de druppel onder in de buis gekomen, dan wordt eenvoudig de toestel onderste boven gedraaid, en de opnieuw dalende druppel drijft het gas in omgekeerde richting door de capillair. De tijd, die verloopt tusschen het passeeren van twee op de valbuis aangebrachte strepen, wordt gemeten. De geheele buis is opgesteld in een glazen mantel, waarin de temperatuur constant wordt gehouden.

Om met een lange capillair te kunnen werken, zonder dat de toestel onhandig lang wordt, wordt een tweemaal omgebogen capillair gebruikt. Hierdoor wordt de capillair bijna driemaal zoo lang als de valbuis.

¹⁾ In dit hoofdstuk is opgenomen de mededeeling aan de Kon. Ac. v. Wet. te Amsterdam (27 Sept. 1913; p. 336).

²⁾ A. O. RANKINE, Proc. Roy. Soc. London A 83, 265, 516; 1910.

De toestel is van onder en van boven voorzien van zijbuisjes, met behulp waarvan reiniging en vulling plaats hebben, en die vóór de metingen worden dichtgesmolten. Aan weerszijden bevindt zich nog in de bocht een bolletje als verzamelplaats voor het kwik.

Wordt de buis alleen gebruikt voor relatieve bepalingen, dan geldt de formule

$$\eta_1 : \eta_2 = t_1 : t_2.$$

waarin η_1 en η_2 de viscositeiten van twee dampen voorstellen t_1 en t_2 hun doorstromingstijden.

Aangebracht moet worden een correctie voor glijding.

Dan wordt

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \frac{1 + \frac{4G_1}{R}}{1 + \frac{4G_2}{R}} = \frac{t_1}{t_2} \left\{ 1 + \frac{4G_2}{R} \left(\frac{G_1}{G_2} - 1 \right) \right\}$$

waarin G_1 en G_2 de gemiddelde vrije weglengten der beide dampen en R de straal van de capillair. Is $\frac{G_2}{R}$ bekend, dan is een ruwe benadering van $\frac{G_1}{G_2}$ voldoende

De kinetische gastheorie geeft $\eta = \frac{1}{3} dGV$ en $p = \frac{1}{3} dV^2$, waarin d de dichtheid, V de wortel uit het gemiddelde snelheidskwadraat, p de druk. V elimineerende, vinden we $\eta = \sqrt{\frac{1}{3}pd} G$.

Dus

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{d_2 p_2}{d_1 p_1}}$$

Kritische snelheid. Het criterium van REYNOLDS voor vloeistoffen (zie blz. 36), geldt ook voor gassen¹⁾. Voor

¹⁾ RUCKES, Ann. de Phys. **25**, p. 983, 1908.

den gebruikten viscosimeter werd $\frac{Ddv}{\eta} = 146$ voor lucht. D was 0.0358; $d = 0.001293$; $\eta = 0.000181$; het volume 2.246 cM³.; de tijd 57 sec.

Correctie voor de capillariteit van den kwikdruppel. Ten gevolge van het verschil in de kromming van het onderen het bovenvlak van den druppel, moet een correctie in den druk worden aangebracht, die verschillend zal zijn voor verschillende gassen en voor verschil in temperatuur.

Deze correctie wordt door RANKINE bepaald door den doorstromingstijd te meten bij eenige kwikdruppels van verschillende lengte. De betrekking tusschen de massa m en den valtijd t is voldoende voor te stellen door de vergelijking

$$m = a + \frac{b}{t}$$

waarbij a de gezochte correctie is en b een constante, die gelijk is aan het product van den gecorrigeerden druk en den tijd.

Uit eenige metingen met verschillende m zijn nu a en b te berekenen.

Om het werken met verschillende massaas, en het daarmede noodzakelijk gepaard gaande openen, sluiten en opnieuw vullen, te voorkomen, werd getracht de correctie nog op andere wijze te bepalen.

Door dezelfde hoeveelheid kwik te verdeelen in meerdere druppels, die achter elkaar naar beneden vallen, wordt de capillariteit vergroot ¹⁾. Als de capillari-

¹⁾ Door het aanbrengen van een kleine vernauwing in de wijde buis in de binnenkant van de bocht bij een van de bolletjes, is een verdeling van de kwikkolom in meerdere druppels gemakkelijk te verkrijgen.

teit voor iederen droppel hetzelfde is, moet de totale correctie evenredig zijn met het aantal droppels. Is het aantal droppels x , dan wordt de vergelijking van RANKINE

$$m = xa + \frac{b}{t}.$$

a en b kunnen nu berekend worden uit eenige metingen met verschillende x , als m bekend is. Zoo m onbekend is, zijn te berekenen de verhoudingen a/m en b/m . Stellen a_1 en b_1 deze verhoudingen voor, dan is de vergelijking te schrijven in den vorm

$$a_1x + b_1 \frac{1}{t} = 1$$

b_1 is dus de tijd, voor $x=0$, d. i. de tijd, gecorrigeerd voor den invloed van de capillariteit.

Worden x en $\frac{1}{t}$ grafisch voorgesteld, dan moet er een rechte lijn voor den dag komen.

Bij het toepassen van deze methode kwamen echter eenige onverwachte moeielijkheden aan het licht.

Vooraf werden volgens RANKINE's methode uit drie bepalingen met lucht de constanten a en b afgeleid.

RANKINE's methode.	m	1.86	1.31	1.01	gram.
	t	57.1	84.5	114.2	seconden.
	temp.	14.5°			

Hieruit werd gevonden :

$$a = 0.160 \qquad b = 97.10$$

Met de droppelmethode werden de bepalingen met lucht herhaald.

Droppelmethode.	m	1.09.				
Eerste reeks.	x	1	2	3	4	5
	t	102.7	119.7	143.3	174.3	216.9.
	temp.	15.5°.				

Deze punten liggen niet volkomen op een rechte lijn. De afwijking is voor de eerste drie druppels zeer klein; het vierde punt ligt te hoog; het vijfde wijkt nog sterker naar boven af.

Uit de eerste twee druppels werd gevonden:

$$a = 0.135 \qquad b = 97.99.$$

Omdat deze uitkomsten, wat a betreft, niet overeenkwamen, werd na afloop van de bepalingen met butaan, een nader onderzoek met lucht gedaan.

Hierbij werden drie verschillende hoeveelheden kwik gebruikt, die ieder ook in verschillend aantal druppels werden toegepast.

De uitkomsten waren de volgende:

<i>Droppelmethode.</i>	x	1	2	3	
Tweede reeks. m	2.11 t	49.0	54.4	62.0	temp. 19.8.
m	1.53 t	69.1	80.1	97.9	temp. 19.5.
m	1.06 t	103.6	129.9		temp. 19.5.

Hieruit is tevens de capillaire invloed van één, twee of drie druppels, volgens de methode van RANKINE, te berekenen.

De eerste kolom geeft $a = 0.121$ $b = 97.59$ voor één druppel,
 de tweede kolom $a = 0.306$ $b = 98.31$ voor twee druppels,
 de derde kolom $a = 0.533$ $b = 97.97$ voor drie druppels.

De capillaire invloed per druppel wordt dus achter-eenvolgens:

$$0.121 \qquad 0.153 \qquad 0.178.$$

De capillaire constante wordt dus schijnbaar grooter bij gebruik van meerdere druppels.

De waarde van b is constant: de afwijkingen zijn 0.4 ‰, zij blijven binnen de waarnemingsfouten.

Bij de berekening volgens de droppelmethode (com-

binatie van de uitkomsten in dezelfde rij) blijkt, dat het derde punt nu naar beneden afwijkt.

De eerste rij geeft uit $x=1$ en $x=2$;	$a = 0.192$	$b = 94.1$	voor $m = 2.11$
de tweede rij	$a = 0.185$	$b = 93.1$	$m = 1.53$
de derde rij	$a = 0.179$	$b = 91.6$	$m = 1.06.$

Ook de afwijking van de berekening volgens RANKINE is in de andere richting.

De verschillen tusschen de constanten b zijn weer veel kleiner dan die in a .

Het afwijkende gedrag van de beide reeksen bepalingen doet vermoeden, dat de verschillen tusschen de twee methoden toevallig zijn, en toe te schrijven aan verschil in reinheid van het gebruikte kwik of den buiswand.

Een nader onderzoek is gewenscht, te meer omdat de droppelmethode, als deze betrouwbaar blijkt, veel voor heeft op die met verschillende massaas.

Bij hogere temperaturen en bij butaan kon alleen de droppelmethode gebruikt worden. Het scheen hierbij het beste, de constanten a en b uit de eerste reeks van deze bepalingen te gebruiken, omdat bij de metingen bij 100° en met butaan steeds dezelfde hoeveelheid kwik gebruikt was.

Na de eerste reeks bepalingen werd de doorstromingstijd bepaald voor lucht in stoom van kokend water. Om een gelijke temperatuur te verkrijgen, werd de stoom met behulp van twee kookketels aan weerskanten in den dampmantel toegelaten. Een zijbuis in het midden diende tot stoomuitlaat. Bij het omkeeren kon het gecondenseerde water tegelijkertijd door deze zijbuis afstroomen.

De constanten a en b werden volgens de droppel-methode bepaald.

Waar de uitkomsten voor lucht bij kamertemperatuur eenigszins onzeker zijn, zullen ook die voor de volgende niet volkomen zuiver te achten zijn.

Waarnemingen bij:

	100.1°	$m = 1.09$	
x	1	2	3
t	121.9	139.4	161.4

De afwijking voor $x = 3$ is naar boven gericht.

Uit $x = 1$ en $x = 2$ wordt gevonden:

$$a = 0.122 \qquad b = 118.1$$

De constanten a , 0.135 bij 15.5° en 0.122 bij 100°, verschillen dus weinig, vergeleken met de uitkomsten bij de bepalingen met ander kwik.

We vinden nu:

$$\frac{\eta_{100.1}}{\eta_{15.5}} = \frac{118.1}{97.99} = 1.205.$$

Gecorrigeerd voor glijding 1.205.

BREITENBACH ¹⁾ vermeldt $\eta_{15} = 0.0001807$, RANKINE ²⁾ $\eta_{15.5} = 0.0001803$; MARKOWSKI ³⁾ $\eta_{99.6} = 0.0002212$; SCHIERLOCH ⁴⁾ $\eta_{99.9} = 0.0002218$.

Hieruit volgt: $\frac{\eta_{100}}{\eta_{15.5}} = 1.228$.

Bepaling van de Viscositeit van Butaandamp.

Vulling. De viscosimeter werd verbonden aan het butaanreservoir, leeggepompt, en een paar maal met damp doorgespoeld.

¹⁾ Ann. Phys. 5, 166; 1901.

²⁾ A. O. RANKINE l. c.

³⁾ H. MARKOWSKI, Ann. Phys. (4) 14; 1904.

⁴⁾ J. F. SCHIERLOCH, Diss. Halle 1908.

Ten slotte werd de buis gevuld met damp, terwijl het reservoir afgekoeld was tot -8°C . De damp is dan bij kamertemperatuur zoo ver van den verzadigden toestand verwijderd, dat onregelmatigheden ten gevolge van mogelijke condensatie in de capillair niet zullen optreden.

In de uitkomsten kan ook weer een kleine onnauwkeurigheid schuilen tengevolge van de onzekerheid van de toegepaste droppelmethode.

$m = 1.09$ gram.				
x	1	2	3	4
t	46.6	52.5	59.3	68.9.
temp.	14.7.			

De afwijkingen naar boven zijn veel kleiner, dan bij alle andere bepalingen.

Afgeleid wordt:

$$a = 0.11. \qquad b = 45.69.$$

In stoom $m = 1.09$

x	1	2	3	4
t	60.4	67.7	76.5	86.5.

De afwijkingen zijn naar boven gericht en grooter dan bij de vorige bepaling.

$$a = 0.11. \qquad b = 59.40.$$

Herhaling bij kamertemperatuur.

$m = 1.09$				
x	1	2	3	4
t	47.0	53.4	60.8	68.3
temp.	16.0			

De afwijkingen zijn grooter geworden, en komen overeen met die bij de overige bepalingen.

$$a = 0.12 \qquad b = 45.74.$$

Het verschil in de twee bepalingen bij kamertempe-

ratuur, wijst ook op een toevallige verandering van de capillariteit, misschien tengevolge van het op den duur ontstaan of verdwijnen van een damplaagje op den buiswand.

De relatieve viscositeit volgt nu uit de vergelijking

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \left\{ 1 + \frac{4G_2}{R} \left(\frac{G_1}{G_2} - 1 \right) \right\},$$

waarin de indices 1 en 2 betrekking hebben resp. op butaan en lucht van 15.5° , terwijl

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{p_2 d_2}{p_1 d_1}} \text{ en } \frac{4G_2}{R} = \frac{0.00001}{0.02} = 0.0005.$$

Uit deze vergelijkingen volgt voor de viscositeit van butaandamp ten opzichte van die van lucht van 15.5° .

Bij 14.7°	$\frac{\eta_1}{\eta_2} = 0.4661.$
Bij 16.0°	0.4666.
Bij 100°	0.6059.

Voor de viscositeit van lucht bij 15.5° geeft RANKINE 0.0001803.

Dan vinden we voor de viscositeit van normaal butaan

temp. 14.7	η 0.00008404
16.0	0.00008413
100.0	0.0001092

Van de overige verzadigde koolwaterstoffen vind ik alleen vermeld

methaan	temp. 0°	0.0001040	GRAHAM ¹⁾
	20°	1201	
isopentaaan	100°	0.00008851	RAPPENECKER ²⁾ .
	212.5°	0.0001164	

¹⁾ GRAHAM Phil. Trans. Lond. III, p. 573; 1846.

²⁾ K. RAPPENECKER, Z.S. Ph. Ch. 72, 695; 1910.

De formule van SUTHERLAND geeft het verband aan tusschen de temperatuur en de viscositeit van den damp. Zij luidt:

$$\eta_1 = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T_0^{3/2}} \frac{T_1^{3/2}}{T_1 + C}$$

Voor de constante C leidt RAPPENECKER uit zijn uitkomsten af voor isopentaan 500; voor normaal butaan bereken ik uit mijn gegevens $C = 349$. De opgaven van GRAHAM leveren een negatieve C . Met isopentaan van 100.0° C. stemt overeen normaal butaan van 70.0° ($t = 0.809$). Uit de formule van SUTHERLAND volgt voor de viscositeit van butaan bij deze temperatuur 0.0001005

Om deze beide uitkomsten voor $t = 0.809$ met elkander te kunnen vergelijken, heb ik de constante $\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1} p_k^{2/3}$, die ik voor de viscositeiten van de vloeistoffen heb berekend, nu ook voor de dampen bepaald. Ter vergelijking dienen de waarden berekend voor chloormethyl, benzol en stikstofoxydule, waarvoor ik de gegevens heb geput uit LANDOLT (4^{de} druk).

$t = 0.809$	C	$\eta \times 10^7$	T	M	T_k	p_k	$M^{1/2} T_k^{-1} p_k^{2/3}$	$\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1} p_k^{2/3}$
n. butaan	349	1005	343.1°	58.08	423.9	37.5	31.15	310×10^3
isopentaan	500	885,1	373.1°	72.10	460.9	32.9	31.37	354×10^3
chloormethyl	454	1082	366.6°	50.48	416.1	66.0	42.47	393×10^3
benzol	700	1249	455.0°	78.05	562.4	47.9	40.35	323×10^3
stikstofoxydule	313	1342	249.6°	44.02	308.5	75.0	45.38	388×10^3

De overeenstemming is minder goed dan bij de vloeistoffen, wat de koolwaterstoffen betreft. Overigens lopen de verschillen niet verder uiteen, dan in de uitkomsten voor vloeistoffen (zie blz. 34).

CAPILLARITEIT.

Over capillariteit werden slechts een paar voorloopige bepalingen gedaan, om de methode op de proef te stellen. Zij vinden hier volledigheidshalve een plaats.

Een capillair werd verticaal opgesteld in een wijdere buis, die gelascht werd aan het butaanreservoir. Het onderende van de capillair steunde op den bodem van de wijde buis. Om het bovendende gericht te houden, was in de wijde buis een glazen staafje gesmolten, met een ringetje, dat om de capillair sloot. De gebruikelijke insnoering van de wijde buis, die dient om de capillair te steunen, maar hinderlijk is voor aflezingen, werd hierdoor voorkomen. Er werd, na de wijde buis in vloeibare lucht te hebben afgekoeld, een hoeveelheid butaan overgedistilleerd. Vervolgens werd de temperatuur van de buis op 0° gebracht met behulp van een ijsbad, en met een micrometermicroscoop werd de stijghoogte gemeten in de capillair. De instelling op het vloeistofoppervlak in de wijde buis was eenigszins onzeker; het best scheen een instelling op het bovenste, zichtbare uiteinde van de capillair onder de vloeistof. Ook waren de vloeistofoppervlakken niet beiden scherp waar te nemen ten gevolge van de lichtbreking door de vloeistof-

laag in de wijde buis. Dit kon verholpen worden door een dikke glasplaat tusschen objectief en capillair aan te brengen.

Bepaling.

Terwijl bij 0° gedistilleerd water 8.8 cM. opsteeg in de capillair, bleek het butaan 2.62 cM. op te stijgen. Bij den viscosimeter waren deze stijghoogten resp. 8.0 en 2.4 cM. (zie blz. 36).

De capillaire constante van butaan bij 0° volgt nu uit de formule

$$h_w : h_b = \frac{\sigma_w}{d_w} : \frac{\sigma_b}{d_b}.$$

waarin h_w en h_b de stijghoogten van water en van butaan voorstellen; σ_w en σ_b de capillaire constanten, d_w en d_b de dichtheden. Voor $\sigma_w = 75.5$, $d_w = 1.00$, $d_b = 0.601$, $h_w = 8.8$, en $h_b = 2.6$

wordt

$$\sigma_b = \frac{\sigma_w h_b d_b}{h_w d_w} = 13.4.$$

Voor andere verzadigde koolwaterstoffen vind ik vermeld:

Hexaan.	temp. 8.2	σ 18.54	} uit capillaire stijghoogte, tegen den verzadigden damp, bepaald door DUTOIT en FRIEDERICH. ¹⁾
	62.5	13.34	
N. Octaan.	15.5	21.31	} evenzoo bepaald door RAMSAY en SHIELDS. ²⁾
	46.3	18.56	
	78.3	15.74	

Met 0° bij butaan stemmen overeen bij hexaan 54° en bij octaan 93.5° C. (gereduceerde temperatuur 0.644).

Het verband tusschen temperatuur en capillariteit is lineair ³⁾.

¹⁾ DUTOIT en FRIEDERICH, Arc. sc. ph. et nat. Genève; (4), 9, 105, 1900.

²⁾ RAMSAY en SHIELDS, ZS. ph. Ch, 12, 433; 1893.

³⁾ R. EÖTVÖS, Wied. Ann. 27, 448 (1886).

Hieruit volgt:

voor octaan:	σ bij 93.5 = 14.39
voor hexaan:	σ bij 54.0 = 14.15
terwijl voor butaan:	σ bij 0° = 13.4

In overeenstemmende toestanden bestaat nu voor twee stoffen de volgende betrekking ¹⁾:

$$\sigma \sqrt[3]{V^2 M^2} : \sigma' \sqrt[3]{V'^2 M'^2} = T : T'$$

waarin V het specifiek volume, M het moleculair gewicht, T de absolute temp. voorstelt.

$$\text{Dus ook } \frac{\sigma \sqrt[3]{V^2 M^2}}{T} = \text{constant.}$$

Voor de drie stoffen zijn de verschillende grootheden in de tabel vermeld.

	σ	T	M	V^2)	$\frac{\sigma \sqrt[3]{V^2 M^2}}{T}$
n. butaan	13.4	273.1	58.08	1.6634	1.033
n. hexaan	14.15	327.1	86.11	1.5927	1.150
n. octaan	14.39	366.6	114.13	1.5607	1.243

De constante verloopt blijkbaar regelmatig.

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES, Alg. Theorie der Vloeistoffen II, p. 6. Zie ook Comm. Leiden; Suppl. N^o. 23, p. 84. e. v.

²⁾ Voor n. hexaan en n octaan is V afgeleid uit de opgaven van YOUNG (l c.).

BREKINGSINDEX VAN DE VLOEISTOF.

Een poging werd gedaan, om den refractometer van PULFRICH geschikt te maken voor de bepaling van den brekingsindex van butaan. Het bakje boven het prisma werd afgesloten, door een ring van geel koper met ingesoldeerde koperen toe- en afvoercapillairen rondom de verwarmingsbuis aan te brengen, en deze met een caoutchoucband met het bakje sluitend te verbinden. Het was dan noodig te experimenteeren met dampdrukkingen kleiner dan 1 atm. en dus met temperaturen beneden 0°. Hiertoe werd door de verwarmingsbuizen met vloeibare lucht afgekoelde alcohol gevoerd. Het beslaan van bakje en prisma maakte evenwel de metingen onmogelijk.

Ook werd gebruik gemaakt van een vloeistofprisma. Hiertoe diende een driezijdig glasprisma, waardoorheen in horizontale richting een gat was geboord. De openingen waren afgesloten met planparallele dekglasjes, op de geslepen zijwanden gekit met Kodinsky-cement. Het prisma paste in een messing omhulsel, waarin twee verticale spleten het licht gelegenheid gaven door de vloeistof te vallen. Met een schroef op het derde zijvlak van het prisma konden de dekglasjes stevig tegen het omhulsel

aangedrukt worden. Een opening bevond zich in het bovenzvlak, waarin een passend geslepen glazen buis ingekit was, die tot toevoer van de vloeistof diende. Geconstateerd werd, dat dit samenstel bij drie atmosferen overdruk nog niet lekte.

De vulling met butaan had plaats na afkoeling in zout en ijs. De toevoerbuis werd afgesmolten.

De bepaling van den brekingsindex geschiedde met Na-licht.

De brekende hoek was $50^{\circ} 8'$.

Het minimum van deviatie was $18^{\circ} 52' 45''$ bij een temperatuur van 18.5° . Hieruit volgt de brekingsindex 1.3371 voor geel licht.

Een controlemeting met water gaf bij 21.0° 1.3333 in plaats van 1.3330.

Ook bij de bepaling van den brekingsindex verdient een methode, waarbij alleen glas gebruikt wordt, de voorkeur boven die, waarbij de aanwezigheid van kit, of caoutchouc e. d. verontreiniging in de hand werkt.

Aangewezen voor mijn doel scheen daarom de methode, door DECHANT¹⁾ toegepast op vloeibare gassen. Het eenige noodige is een glazen buisje, dat na vulling afgesmolten wordt, en opgesteld op het tafeltje van een spectrometer. Daar deze methode, die weinig bekend is, toch wegens haren eenvoud groote aantrekkelijkheid bezit, scheen het belangrijk genoeg haar op de proef te stellen. In het kort volgt de theorie van de methode.

Het licht, dat uit den collimator evenwijdig invalt op een vertikaal geplaatste, met vloeistof gevulde glazen

¹⁾ J. DECHANT, Wien. Ber. 90 (2), p. 539; 1884.

buis, wordt hierin gebroken en treedt als een bundel uit, die aan weerszijden door een spectrum met het violet aan den buitenkant is begrensd. De brekingsindex is te berekenen uit de deviatie van deze spectra.



Zij $OM = R$; $ON = r$; n de brekingsindex van het glas, n' de brekingsindex van de vloeistof; α de invalshoek bij M ; β de brekingshoek NMO ; γ de invalshoek bij N ; δ de brekingshoek ONP . De hoeken van den straal met de normaal bij P en bij het uittreden zijn gelijk aan die bij N en M . Is de afwijking bij het uittreden van de lichtstraal d , dan is:

$$\frac{d}{2} = (\alpha - \beta) + (\gamma - \delta). \quad (1)$$

Verder is:

$$\sin \alpha = n \sin \beta = n \frac{r}{R} \sin \gamma = n' \frac{r}{R} \sin \delta \quad (2)$$

Maximum-voorwaarde:

$$1 - \frac{d\beta}{d\alpha} + \frac{d\gamma}{d\alpha} - \frac{d\delta}{d\alpha} = 0.$$

De differentiaalquotienten kunnen uit (2) bepaald worden, en dan levert deze voorwaarde de vergelijking:

$$tg \alpha + tg \gamma = tg \beta + tg \delta \quad (3)$$

Nu is $tg \alpha > tg \beta$, dus $tg \gamma < tg \delta$: de tweede breking geschiedt van de normaal af: de brekingsindex van de vloeistof moet kleiner zijn dan die van het glas.

Ook is $tg \gamma > tg \beta$, dus $tg \alpha < tg \delta$; dus $n' \frac{r}{R} < 1$ of $\frac{R}{r} > n'$.

De verhouding van de stralen moet grooter zijn dan de brekingsindex van de vloeistof.

Zijn d , n en $\frac{R}{r}$ bekend, dan komen in de vijf vergelijkingen (1), (2) en (3) de onbekenden α , β , γ , δ en n' voor. Door eliminatie van α , β , γ en δ is n' te vinden als functie van d , n en $\frac{R}{r}$.

Een eenvoudiger methode van berekening is de volgende:

Voor bepaalde n en $\frac{R}{r}$ worden voor eenige verschillende waarden van α de daarbij behorende β , γ , δ , d en n' berekend met de volgende vergelijkingen:

$$\sin \beta = \frac{\sin \alpha}{n} \quad \sin \gamma = \frac{\sin \alpha R}{n r} \quad \operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \gamma - \operatorname{tg} \beta$$

$$\frac{d}{2} = (\alpha - \beta) - (\delta - \gamma) \quad n' = \frac{\sin \frac{R}{r}}{\sin \delta}$$

De bij elkaar behorende waarden van d en n' worden grafisch voorgesteld. Hieruit volgt voor zekere waargenomen d dan n' door interpolatie.

Vooruit moeten n en $\frac{R}{r}$ bepaald worden.

In den uittredenden lichtbundel ziet men bij behoorlijk gecentreerden stand van het buisje in het midden een donkere streep, aan weerszijden door rood en groen begrensd. Op deze „centrale lijn” werd bij iedere bepaling ingesteld.

Er werden een groot aantal buizen onderzocht, voordat er een gevonden werd, die behoorlijke resultaten gaf.

De deviaties links en rechts waren niet gelijk. Ook varieerden zij bij draaiing van het buisje om zijn as. Bij één der onderzochte buizen b. v. liepen de afwijkingen van de centrale lijn van $5^{\circ}17'$ tot $13^{\circ}52'$. Deze verschillen

zijn te verklaren uit de ongelijke dikte van de buis in verschillende richtingen. Voorts was er veel verscheidenheid in de helderheid en de breedte der spectra. Dikwijls traden interferentielijnen en secundaire spectra hinderlijk op. Deze verschijnselen zijn waarschijnlijk allen het gevolg van het feit, dat de buizen niet aan alle gestelde eischen voldoen. Een poging, om in- en uitwendig cirkelvormig geslepen buizen te verkrijgen, mislukte wegens de moeielijkheden aan de bewerking daarvan verbonden.

De gekozen buis vertoonde van alle onderzochte de beste spectra, en de minste verschillen in de deviaties.

De storende spectra hadden vooral ten gevolge, dat het rood en het geel onduidelijk werden. Daarom werd bij alle bepalingen ingesteld op het midden van het groen. Een bepaling met homogeen licht leverde slechte resultaten wegens het hinderlijk optreden van interferentielijnen.

Ondanks de onzekerheden, die het gevolg zijn van de verschillen in de deviaties, en van de onbepaaldheid van de instelling op het groen, zijn de verkregen uitkomsten, vergeleken met de opgaven van de brekingsindices van de gebruikte stoffen voor de groene lijn H_{β} , zeer voldoende. Verwacht mag worden, dat een goede, homogene, cirkelvormige buis met concentrische binnen- en buitenwanden, resultaten zou geven, die volkomen betrouwbaar waren.

METINGEN.

Bepaling van den brekingsindex van het glas.

De brekingsindex werd berekend uit het minimum van deviatie van een prisma, uit een gedeelte van de gebruikte buis geslepen.

Het gemiddelde van den brekenden hoek uit vier bepalingen was $64^{\circ} 10' 30''$. Het minimum van deviatie (uit drie bepalingen) was $43^{\circ} 15' 40''$. De uiterste aflezingen verschilden 2'.

De brekingsindex was 1.519.

Bepaling van de verhouding der stralen.

In zes verschillende richtingen (verkregen door de buis telkens 30° verder te draaien) werden van een vlak geslepen loodrechte doorsnede van de buis de in- en de uitwendige middellijnen gemeten met een micrometer-microscoop.

De gemiddelden van vier bepalingen van de verhouding in iedere richting waren

1.7777 1.7832 1.7676 1.7424 1.7812 1.7871

Hieruit volgt: $\frac{R}{r}$ gemiddeld = 1.7732.

Bepaling van den brekingsindex van water.

De methode werd op de proef gesteld met water.

In twaalf verschillende standen van de buis, die overeenkwamen met de richtingen, waarin $\frac{R}{r}$ gemeten was, werd de deviatie aan weerszijden gemeten. De schaalverdeeling liet aflezingen in minuten toe.

Een eerste reeks gaf bij een gemiddelde temperatuur van 20.7° een gemiddelde deviatie

$$d = 10^{\circ} 38' 43''.$$

De vergelijkingen geven

$$\begin{array}{lll} \text{voor } \alpha = 36^{\circ}: & d = 10^{\circ} 26' 38'' \text{ en } & n' = 1.3347 \\ & 37^{\circ} & 11^{\circ} 21' 26'' \quad 1.3428 \end{array}$$

Door interpolatie wordt bij de bepaalde deviatie gevonden

$$n' = 1.3365.$$

Een tweede reeks gaf:

$$t = 20.4^\circ \quad d = 10^\circ 44' 15'' \quad n' = 1.3373$$

Het gemiddelde van beide metingen is 1.3369.

Het gemiddelde van de 10 opgaven in LANDOLT (4^e druk p. 1013) is 1,3371 voor het groene licht $\lambda = 486.14$ (H_β) bij 20°.

Bepaling van den Brekingsindex van Butaan.

De brekingsindex werd bepaald met twee verschillende vullingen.

I. De eerste waarneming gaf de volgende deviaties:

Stand.	Temp.	Aflezings links.	Aflezings rechts.	Dubb. dev
1	21.1	303°35'	328°26'	24°51'
2	21.1	304 0	328 57	24 57
3	21.1	304 12	328 57	24 45
4	21.2	305 26	328 43	23 17
5	20.9	306 23	328 9	21 46
6	20.9	305 56	328 20	22 24
7	21.0	303 43	328 16	24 33
8	21.0	303 40	328 4	24 24
9	21.1	303 48	327 19	23 31
10	21.0	303 21	325 53	22 41
11	21.0	304 0	325 25	21 25
12	21.0	304 7	328 1	23 54

Gemiddelde deviatie 11° 46' 10".

Temp. 21.0°.

De vergelijkingen van DECHANT geven het volgende:

α	d	n'
37°	11° 21' 26"	1.3428
38°	12° 16' 8"	1.3510.

Door interpolatie volgt hieruit voor de waargenomen deviatie:

$$n' = 1.3465.$$

Een andere bepaling met hetzelfde butaan leverde op:

$$n' = 1.3463 \text{ bij } t = 21.3^\circ \text{ voor groen licht.}$$

Gemiddeld bij 21.1° $n = 1.3464$.

II. De tweede reeks gaf als gemiddelde deviatie:

$$10^\circ 34' 58'', \text{ bij een temperatuur van } 19.2^\circ.$$

Hieruit volgt $n' = 1.3350$ voor groen licht.

Het verschil tusschen beide bepalingen is zeer groot. Te oordeelen naar de uitkomsten moet bij de eerste bepaling een storende invloed gewerkt hebben.

Van belang is de uitkomst voor butaan voor de opmerking door KUENEN gemaakt over het afwijkende gedrag van een mengsel van methylalcohol en butaan, waarbij bleek, dat de meniscus tusschen beide lagen verdween bij 22° om bij hoogere temperatuur weer voor den dag te komen ¹⁾. KUENEN verklaarde dit verschijnsel door het gelijk worden van de brekingsindices. Inderdaad blijkt nu het verschil tusschen beiden zeer klein te zijn: de brekingsindex van methylalcohol is volgens de metingen van LANDOLT en JAHN ²⁾ voor H_β bij 17.4° 1.3335.

Een bepaling van den brekingsindex van den door KUENEN gebruikten methylalcohol volgens de methode van DECHANT leverde voor groen licht bij 16.5° $n = 1.3335$.

Ten slotte werd de brekingsindex bepaald van zeer zuiver isopentaaan, bereid door J. P. DALTON.

¹⁾ Comm. Leiden, N^o. 125, p. 5 e. v.

²⁾ LANDOLT en JAHN. Z.S. ph. Ch. 10, 288; 1892.

Twee reeksen bepalingen leverden:

temp.	23.3°	$d = 12^{\circ} 43' 30''$	$n = 1.3549$
	22.9°	$12^{\circ} 45' 55''$	1.3551
	gemiddeld 23.1°		$n = 1.3550$ voor groen licht.

Zelfs met de zeer onvolmaakte buis zijn de uitkomsten, die de methode van DECHANT geeft voor water, methylalcohol, isopentaaan en de tweede serie van butaan zeer bevredigend (zie blz. 69). Met een betere buis zullen stellig onregelmatigheden als met butaan I niet meer voorkomen.

Atoom- en Moleculairrefractie.

Tusschen brekingsindex n , moleculair gewicht M en dichtheid d van niet geassocieerde vloeistoffen bestaat een verband, dat gegeven wordt door de formule van LORENTZ-LORENZ:

$$\mathfrak{N} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

\mathfrak{N} , de moleculaire refractie hangt samen met de chemische samenstelling: bevat het molecuul r_1, r_2, r_3 enz. atomen van verschillende elementen, dan is

$$\mathfrak{N} = r_1 \nu_1 + r_2 \nu_2 + r_3 \nu_3 + \dots$$

waarbij ν_1, ν_2, ν_3 enz. de atoomrefracties, constanten voor ieder element, voorstellen.

Volgens FR. EISENLOHR ¹⁾ bedragen de atoomrefracties

van koolstof	voor D	2.418;	voor H_{β}	2.438
van waterstof	" "	1.100;	" "	1.115.

Voor butaan en isopentaaan worden in de volgende tabel de moleculaire refracties opgegeven volgens de formule van LORENTZ-LORENZ, en volgens de atoomrefracties van EISENLOHR. Ter vergelijking worden mede

¹⁾ FR. EISENLOHR, Z.S. f. Ph. Ch. 75, p. 585—607; 1910.

de getallen voor normaal pentaan (volgens LANDOLT en JAHN ¹⁾) vermeld.

	M	t	d_4^t	$n_{H\beta}$	$\vartheta_{\mathcal{N}}(\text{L.-L.})$ voor $H\beta$	$\vartheta_{\mathcal{N}}(\text{E.})$ voor $H\beta$	
n. pentaan	72.10	15.7	0.6251	1.3610	25.52	25.57	
isopentaan	72.10	23.1	0.6164 ²⁾	1.3550	25.49	25.57	} volgens DECHANT's methode.
n. butaan I	58.08	21.1	0.5737	1.3464	21.58	20.90	
II		19.2	0.5752	1.3350	20.88		
				n_D	voor D	voor D	
n. butaan		18.5	0.5771	1.3371	20.93	20.67	met een prisma.

¹⁾ LANDOLT en JAHN, Z.S. Ph. Ch. 10, 289; 1892.

²⁾ Volgens YOUNG, l. c.

BREKINGSINDEX VAN DEN DAMP.

De brekingsindex van den damp werd bepaald met den interferentiaalrefractor van JAMIN.

Als lichtbron werd een glasgloeilamp gebruikt.

De twee waarnemingsbuizen bevonden zich bij alle bepalingen in een bakje met ijs. Om verder geen hinder te hebben van kleine temperatuurwisselingen, die een grooten invloed hebben op de scherpte van de interferentielijnen, werd de lamp omgeven door een dubbelwandig glazen vat, gevuld met een sterke aluin-oplossing, werd voor den eersten spiegel nog een tweede bakje met water aangebracht, en ten slotte de geheele toestel door glazen platen beschermd.

De kruisdraden van een kijker werden ingesteld op het midden van de interferentiefiguur, wanneer de beide waarnemingsbuizen met droge lucht gevuld waren, en temperatuurevenwicht ingetreden was.

Een der waarnemingsbuizen was uitsluitend met glazen buizen verbonden met het butaanreservoir, de kwikpomp en den open kwikmanometer. Na de instelling werd deze leeggepompt, een paar maal met butaandamp gewasschen, en vervolgens langzaam met damp gevuld. De toevoerkraan werd gesloten, zoodra de achromatische lijn op de kruisdraad was aangekomen. De barometer werd vervolgens afgelezen, en de stand en de temperatuur van het kwik in den manometer werden bepaald.

Ten slotte werden de bepalingen herhaald, nadat de andere buis aan het butaanreservoir was aangesloten. Dit is noodig, om fouten door mogelijke asymmetrieën (b.v. het niet zuiver planparallel zijn van de dekglasjes der waarnemingsbuizen) te kunnen elimineeren.

Bepalingen.

Bij een dampkringsdruk van 76.65 cM. werd ingesteld op de achromatische lijn, als de butaandamp een druk had van 15.64 cM. Een tweede meting leverde denzelfden druk.

Een controlebepaling met lucht toonde aan, dat aan de opstelling niets gewijzigd was: de achromatische lijn was niet verplaatst.

Na omwisseling der buizen was de dampdruk van het butaan 15.52 cM. bij een barometerstand van 76.52 cM. Ook hierbij leverden een tweede meting en een controlebepaling dezelfde uitkomsten.

De brekingsindex van lucht van 0° en 76 cM. stellende op 1.000294 volgt voor lucht van 76.65 cM $n = 1.000296$.

Bij de berekening van den brekingsindex van het butaan bij 76 cM. moet een correctie worden aangebracht voor de afwijking van de wet van BOYLE. Uit de toestandsvergelijking (zie blz. 28) volgt:

$$\frac{d_{76}}{d_{15.64}} = \frac{76.00}{15.64} \times 1.038.$$

De brekingsindex van het butaan wordt dus bij de eerste meting:

$$1 + \frac{76.00}{15.64} \times 0.000296 \times 1.038 = 1.001492.$$

De tweede meting, waarbij de correctie dezelfde is, geeft:

$$n = 1.001503.$$

Het gemiddelde van beiden is:

$$n = 1.001497.$$

Moleculairrefractie.

BRÜHL¹⁾ heeft aangetoond, dat de formule van LORENTZ-LORENZ, afgeleid voor vloeistoffen, met groote benadering geldt voor gassen.

Voor $n = 1.001497$, $M = 58.08$, $d = 0.002707$ wordt de moleculairrefractie, volgens de formule van LORENTZ-LORENZ 21.40, terwijl met de atoomrefracties van EISENLOHR voor geel licht wordt gevonden 20.67.

	mol. gew.	temp.	d_4^{20}	n	λ	LORENTZ-LORENZ. EISENLOHR	
						\mathcal{R}	\mathcal{R}
methaan	16.03	0°	0.0007168 ²⁾	1.000444 ⁴⁾	589.6	6.613	6.818
aethaan	30.05	0°	0.0013567 ²⁾	1.0007690 ⁵⁾	546.1	11.14	11.44
butaan	58.08	0°	0.002707	1.001497	wit licht	21.40	20.67
pentaan	72.10	0°	0.0032165 ³⁾	1.001711 ⁴⁾	589.6	25.53	25.57

Te oordeelen naar de moleculairrefractie volgens EISENLOHR is de uitkomst voor butaan dus iets te groot, maar dergelijke afwijkingen komen ook voor bij methaan en aethaan.

Over het algemeen is er uit de getallen in de laatste twee kolommen niet veel af te leiden over de zuiverheid der stoffen, of de geldigheid der formule.

1) J. W. BRÜHL, ZS. f. Physik. Ch. VII, p. 1, 1891.

2) BAUME en PERROT, Journ. chim. phys. 6, p. 610; 1908.

3) YOUNG, l. c.

4) MASCART, C. R. 86, 1183; 1878.

5) L. STUCKERT, Z.S. Elch. 16, 37; 1910.

STELLINGEN.

1876

STELLINGEN.

I.

De methode van TIMMERMANS tot het verkrijgen van constante temperaturen met behulp van smeltende, zuivere stoffen verdient in vele gevallen de voorkeur boven die, waarbij gebruik gemaakt wordt van onder gereduceerden druk kokende vloeistoffen.

II.

Om de viriaalcoëfficiënten in de empirische toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES te bepalen, is in het algemeen ballonweging niet aan te bevelen.

III.

De waarnemingsreeksen van THORPE en RODGER, waaruit BINGHAM besluit, dat de fluïditeits-temperatuurkrommen van vloeistoffen voor hogere temperaturen lineair verlopen, zijn te kort, om dit besluit te rechtvaardigen.

E. BINGHAM, Phys. Rev. (2) 1, p. 101; 1913.

IV.

De betrekking tusschen de fluïditeit en het specifieke volume van niet geassocieerde vloeistoffen, welke betrekking volgens BATSCHINSKI lineair is, is dit slechts bij benadering, terwijl de afwijkingen boven het kookpunt zeer aanmerkelijk worden.

A. BATSCHINSKI, Ann. de la Soc. d'encour. des Sc. exp. et de leurs appl du nom de CHR LEDENZOFF; Moscou, Suppl. 3; 1913

V.

De uitkomsten van RANKINE's bepalingen van de viscositeit van gassen zijn niet geheel zuiver, omdat RANKINE geen onderzoek heeft gedaan naar den invloed van de temperatuur op de correctie voor de capillariteit van den dalenden kwikdruppel.

VI.

De afwijkingen van de door GUYE uit het normaal volume en een compressibiliteitsbepaling afgeleide molecuulair-gewichten van de chemisch bepaalde, kunnen opgeheven worden door het in rekening brengen van de viriaalcoëfficiënt C .

GUYE, Mém. de la Soc. de Phys. et de l'Hist. Nat. de Genève, 1907.

VII.

Tusschen de kritische temperaturen T en T_1 van twee opeenvolgende, normale, verzadigde koolwaterstoffen bestaat de betrekking:

$$T_1 - T = \frac{425.5}{T^{0.01825} \sqrt{T}}$$

VIII.

Dat de moleculaire rotatie van vaste een-atomige elementen bij niet zeer hoge temperaturen geen bijdrage voor de soortelijke warmte geeft, is te verklaren door het kleine traagheidsmoment van het molecuul, waardoor dit over een groot temperatuurgebied met nulpuntsenergie blijft roteeren.

IX.

De uitkomst van de beschouwingen van EHRENFEST over de soortelijke warmte van twee-atomige gassen vindt, wat betreft het niet-monotone verloop, geen steun in de experimenteele resultaten van EUCKEN.

P. EHRENFEST *Verhandl. der Deutsch. Physik. Ges.* XV, p. 451; 1913.

X

De overeenstemming in de uitkomsten voor het Avogadro'sche getal van PLANCK en van MILLIKAN is niet voldoende voor het besluit, dat PERRIN'S waarde onjuist is.

XI.

Het is gewenscht, eenheid te brengen in de notatie van de Bernouillaansche getallen.

XII.

De gevoeligheid voor geluid van de onder bepaalde omstandigheden brandende vlam van een Bunsenbrander hangt af van den vorm en de grootte van de inwendige uitstroomopening.

XIII.

In de weersgesteldheid van Nederland is een periode van 50 tot 60 jaar op te merken, die bestaat uit een reeks van sterk afwijkende zomers en winters, en een tijdperk, waarin deze schommelingen veel kleiner zijn.

XIV.

Een goed begrip van den Bijbel is dikwijls onmogelijk zonder behoorlijke kennis van physica en aanverwante wetenschappen.

XV.

Onder de oorzaken van overlading op het gebied van onderwijs is een van de belangrijkste, dat aan onrijpe hersenen te zware leerstof ter verwerking wordt gegeven.

