4.

METINGEN

OVER DEN INVLOED VAN DE TEMPERATUUR OP DE CAPILLAIRE STIJGHOOGTE BIJ AETHER TUSSCHEN DEN KRITISCHEN TOESTAND EN HET KOOKPUNT VAN AETHYLEEN.

PROEFSCHRIFT

DOOR

E. C. DE VRIES

LEIDEN. — G. LOS.
1893.

METINGEN OVER DEN INVLOED VAN DE TEMPERATUUR OP DE CAPILLAIRE STIJGHOOGTE BIJ AETHER TUSSCHEN DEN KRITISCHEN TOESTAND EN HET KOOKPUNT VAN AETHYLEEN.

GEDRUKT BIJ J. J. GROEN TE LEIDEN.

METINGEN

over den invloed van de temperatuur op de capillaire stijghoogte

BIJ AETHER

tusschen den kritischen toestand en het kookpunt van aethyleen.

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. C. P. TIELE,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Maandag 23 Januari 1893, des namiddags te 3 uren,

DOOR

ELIZA CHRISTIAAN DE VRIES,

GEBOREN TE AMSTERDAM.

LEIDEN. — G. LOS.
1893.

Aan mijne Ouders.

Bij het afscheid nemen van de Universiteit gevoel ik mij gedrongen de Hoogleeraren der Faculteit, van wie ik steeds de meeste welwillendheid mocht ondervinden, mijn dank aan te bieden.

Nog lang, hooggeleerde LORENTZ zal ook de herinnering aan Uwe lessen mij bij blijven.

Ook jegens de Hoogleeraren VAN DER WAALS, VAN PESCH, KORTEWEG en VAN 'T HOFF, die bij mij den grondslag legden voor verdere studie, gevoel ik groote verplichtingen.

En Gij, KAMERLINGH ONNES, hooggeachte Promotor, de blijken van welwillendheid en genegenheid, die ik aanhoudend van U ondervond als leerling en evenzoo als adsistent, laten niet toe dat ik in weinig woorden daarop terugkom.

Wel mag ik er op wijzen, dat het verschijnen van dit Proefschrift alleen mogelijk gemaakt is door Uw hulp en de wijze van werken, die ik aan U te danken heb. Ik weet dat Gij van mijn gevoelens van achting en dankbaarbeid overtuigd zijt, en dat is mij voldoende.

INHOUD.

Bladz.

§ 1. Inleiding 1

§ 2. Het schoonmaken 8

§ 3. De vulling 14

§ 4. Het dampbad en de afleesinrichting 17

§ 5. De waarnemingen 24

§ 6. De correctie 36

§ 7. Gecorrigeerde stijghoogten 43

§ 8. De oppervlakte arbeid 45

Stellingen 51

§ 1. Inleiding.

Het verschijnen van VAN DER WAALS' Continuiteit heeft een geheelen omkeer gebracht in de beschouwingen over den toestand eener stof in vloeistof en dampphase, terwijl de algemeene wet van de overeenstemmende toestanden een der eerste uitvloeiselen werd van de toestandsvergelijking die hij opstelde uit theoretische beschouwingen. Spoedig bleek evenwel dat de toestandsvergelijking wijzigingen moest ondergaan, daar zij het gedrag der stof niet weergaf in overeenstemming met het experiment. Ook de wet der overeenstemmende toestanden is niet geheel streng; maar, waar de afwijkingen die verschillende stoffen vertoonen ten opzichte van deze wet, van een, laat ons zeggen, ideaalstof hoogst waarschijnlijk het gevolg zullen zijn van de chemische constitutie, dus van de inwendige structuur der kleinste deeltjes in overeenstemming waarmede de stoffen in klassen (met verschillende botsingsfunctiën [1]) bijv.) verdeeld kunnen

[1]) KAMERLINGH ONNES. Algemeene theorie der vloeistoffen. Verh. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam, 1881.

worden, moet het minder voldoen van de toestandsvergelijking aan andere oorzaken worden toegeschreven.

CLAUSIUS was een der eersten, die poogde empirische veranderingen aan te brengen, en het valt niet te ontkennen dat diens laatste formule voor koolzuur zéér voldoende met verschillende experimenteele data overeenkomt. De grootheden *a* en *b* van VAN DER WAALS bleken òf geen constanten te zijn, òf in de toestandsvergelijking op gecompliceerde wijze voor te moeten komen, en er moesten dus metingen geschieden die op deze grootheden direct betrekking hebben.

STOEL (Proefschrift, Leiden 1891) deed metingen binnen ruime temperatuurgrenzen over de inwendige wrijving eener vloeistof, welke grootheid innig met de *b* van VAN DER WAALS verbonden is en voor welke ook de wet der overeenstemmende toestanden geldt. Voor het onderzoek betreffende *a* is een' behoorlijke meting van het verloop der oppervlakte-spanning met de temperatuur zeer gewenscht. De oppervlakte-spanning of w. h. z. i. de voor het vergrooten van het oppervlak benoodigde mechanische arbeid per eenheid van oppervlak, kortweg de oppervlakte arbeid, blijkt toch afhankelijk van de temperatuur te zijn. Nu zijn tot dusverre door verschillende waarnemers metingen verricht betreffende de veranderlijkheid der oppervlakte spanning met de temperatuur, maar men kan ten volle de woorden van BORIS WEINBERG (Zeitschr. f. Physikalische Chemie, band X

pag. 34) onderschrijven waar hij zegt dat de resultaten van hunne onderzoekingen volstrekt niet met elkaar overeenkomen. Tot staving van zijn beweren, geeft hij een volledige lijst van alles wat hij heeft kunnen vinden omtrent water, en hieruit ziet men dat niet alleen de uitkomsten, door verschillende methoden verkregen, verschillen geven in de gemiddelden van meer dan 25 % (gemiddelde waarde van de oppervlakte-spanning uit alle waarden

door stijghoogten verkregen . . 17,44
door vallende droppels . . . . 13,03)

maar ook de verschillen bij eene zelfde methode zijn aanzienlijk. Zoo vindt, om een paar cijfers te noemen, Gossart 0,002760 en Magie 0,001403 voor den temperatuurs-coëfficient van de oppervlakte-spanning, beiden uit de metingen van vlakke bellen. Ik spreek daar van temperatuurs-coëfficient omdat de meeste waarnemers nagenoeg het er over eens zijn dat de oppervlakte-spanning een' afnemende lineaire temperatuursfunctie is. Dit moesten zij ook trouwens vinden, want de grenzen waarbinnen hunne waarnemingen geschied zijn, omvatten een zoo klein gedeelte van het geheele temperatuur-interval waarbinnen nog scheiding van damp en vloeistof mogelijk is, en de kromme lijn die het verband tusschen oppervlakte arbeid en temperatuur voorstelt, heeft zulk een' flauwe kromming op deze plaats, dat men niet anders dan tot een' lineaire betrekking besluiten kon.

WOLFF vond bij het meten van opstijgingen, h, van aether tusschen 0° en 100° dat de h evenredig met t kan gesteld worden, in aansluiting met hetgeen BRUNNER gevonden had; hij vond evenwel dat de afname der stijghoogten bij hoogere temperaturen sneller was. — Welk vertrouwen aan proeven van de beste waarnemers op dit gebied te hechten is, blijkt uit het volgende gezegde van hem:

»Si l'on continue à chauffer, on peut apercevoir le ménisque capillaire au *dessous* du niveau du liquide dans le tube extérieur." Bovendien zegt hij: »je n'ai pu en déterminer la loi à cause de l'extrême difficulté que l'on éprouve à maintenir la température constante pendant la durée de l'observation."

In een voorloopige mededeeling van RAMSAY, B. A. R. van 1891, pag. 165, die zijn proeven ook tot dicht bij de kritische temperatuur voortzette, vindt men evenzoo opmerkingen over den randhoek, die ik niet bevestigd heb gevonden. Tot mijn leedwezen geeft hij geen cijfers op in dit stuk, hetwelk mij eerst na de voltooiing van mijne proeven onder de oogen kwam, zoodat een' vergelijking van zijne uitkomsten met de mijne thans onmogelijk is.

De formule van EÖTVÖS [1]) stemt niet met mijne uitkomsten overeen. Uit de opgaven in zijne verhan-

---

[1]) Wied. Ann. 27. De toepassing het beginsel van gelijkvormigheid in de beweging was reeds vroeger door KAMERLINGH ONNES l. c. gegeven.

deling kan men de relatieve waarde der oppervlakte spanningen van aether bij 120°, 62°, en 0° berekenen, die door hem volgens eene andere methode dan de mijne — onafhankelijk van den randhoek — zijn waargenomen. Wanneer het — bij volledige afwezigheid van eenige vermelding omtrent dichtheid van damp ϱ_d en vloeistof ϱ_v en van de wijze waarop de invloed van den damp in rekening is gebracht —, geoorloofd mocht zijn die oppervlaktespanning als nog met $\varrho_v - \varrho_d$ te vermenigvuldigen, zouden zijne metingen daardoor meer tot de mijne naderen.

Iedere meting van grootheden, die in direct verband staan met capillariteits-constanten heeft dus nog de waarde der actualiteit; kan die meting geschieden binnen wijde temperatuurgrenzen, dan levert zij tot dusverre nog onbekende cijfers.

De gemakkelijkheid waarmede men uit het meten der stijghoogten tot de kennis der oppervlakte arbeid komt, wanneer men aanneemt, dat de wand steeds bevochtigd wordt, (hetgeen ik bij alle temperaturen bevestigd vond), deed mij in verband met het volgende tot deze metingen mijn toevlucht nemen.

Wanneer men een of andere eigenschap eener vloeistof tot aan de kritische temperatuur wil meten, moet dit noodzakelijk in een gesloten vat geschieden; nu is aether een stof waarvan het smeltpunt nog verre beneden —100°, en het kritisch punt even boven

190° ligt, terwijl de kritische druk het gebruik van wijde glazen buizen toelaat. Van aether is het dus niet moeielijk een of andere eigenschap, die op de beide phasen betrekking heeft, over een verloop van 290°, dat is dus over 0,63 gedeelte van het geheele verloop, na te gaan, en zulks met een zelfde hoeveelheid aether.

Het is mij gelukt een buis in het luchtledige te vullen met een' hoeveelheid aether, welke zoo gekozen was dat bij 193,6° het verdwijnen van den meniscus kon worden waargenomen. In die buis bevindt zich een dunwandige capillair; de bepaling van de stijghoogten hangt dus nu af van de hoogtemetingen en temperatuurbepalingen. De nauwkeurigheid van beide, die men zoo groot kan maken als men wenscht, benevens de waarde die men aan verschillende correctiën toekent, betreffende den vorm van den meniscus, bepalen slechts voor een deel evenwel de nauwkeurigheid waarmede uit de stijghoogten de verschillende cijfers voor de oppervlakte arbeid afgeleid kunnen worden; van het grootste belang is daarbij de kennis der dichtheden van damp en vloeistof. Het hoofddoel van dit proefschrift is evenwel mede te deelen de methode volgens welke het mogelijk is de stijghoogten van aether en andere vloeistoffen of gecondenseerde gassen in aanraking met hun damp bij groote temperatuurverschillen te meten. Ik heb mij bepaald tot het geven van relatieve cijfers; ook moet men deze slechts als eerste benaderingen opvatten.

Daar men in plaats van met aether, de te gebruiken buis even gemakkelijk met een' andere vloeistof kan vullen, is men ook in staat de formule van VAN DER WAALS en KAMERLINGH ONNES, (l. c.), die het verband aangeeft tusschen stijghoogten van verschillende stoffen bij correspondeerende temperaturen, aan waargenomen hoogten te toetsen; ook in deze richting wensch ik de proeven voort te zetten. In dit Proefschrift wordt beschreven de wijze waarop bij hoogere temperaturen de metingen geschied zijn. De wijze waarop bij —102° in kokend aethyleen de § 5 vermelde meting geschiedde, wordt bij een' andere gelegenheid medegedeeld.

---

§ 2. **Het schoonmaken.**

Absolute reinheid van buis en vloeistof is een hoofdvereischte, én dit maakt ieder onderzoek over capillariteit vrij moeielijk; de groote verschillen, die men vindt in opgegeven cijfers, zullen hoogstwaarschijnlijk wel door meer of mindere mate van reinheid ontstaan zijn. Dat geringe bijmengselen, die zich in overeenstemming met de wet der thermodynamische potentiaal hoofdzakelijk in het grensvlak kunnen ophoopen, reeds enormen invloed op de oppervlakte-spanning kunnen uitoefenen, bewijst wel het feit dat bij de meeste metingen de capillariteits-constante eene grootheid schijnt te zijn, die afhankelijk is van den tijd. QUINCKE geeft in Pogg Ann: bd. 160 daar een voorbeeld van; de invloed, dien de tijd uitoefent, kan moeielijk anders dan aan verontreiniging van het oppervlak worden toegeschreven.

Ook de eischen, die men aan de zuiverheid moet stelllen, wijzen reeds op het gebruik maken van een gesloten toestel, daar het zeer moeielijk is om kwik,

waarmede men toch een open buis zoude moeten afsluiten, geruimen tijd met aether in aanraking te houden, zonder dat er chemische reacties plaats grijpen, vooral bij hoogere temperaturen.

Een der buizen, die ik op de hier volgende wijze met aether vulde, wijst nu nog dezelfde stijghoogten aan als ongeveer 10 maanden geleden, toen ik haar gevuld heb [1]). Daar de capillair die deze buis bevat, door mijzelve getrokken is, en dus een te onregelmatig verloop heeft wat haar diameter betreft, hecht ik aan de opgaven der stijghoogten bij verschillende temperaturen geen waarde Ik gebruikte deze buis evenwel om bij verschillende temperaturen de te volgen methode te toetsen, waartoe zij zich uitstekend leent, door den kleinen gemiddelden diameter van haar capillair. (Opstijging bij kamertemperatuur ongeveer 110 m.M.).

De buis, waarmede de metingen plaats hadden, heeft den vorm, aangegeven in fig. 1. De einden AB en CD zijn van een nauwe manometerbuis (diameter inwendig 2,5 m.M., uitwendig 7 m.M), terwijl het stuk BC van een wijde manometerbuis genomen is (diameters $\pm$ 9 en 15 m.M); bij E heeft de wijdere buis eene vernauwing, waardoor de capillair gedwongen wordt in de as der figuur te blijven. Wanneer hier niet voor gezorgd wordt, en dus het boveneinde van den capillair tegen den glaswand rust, kan men niet voorkomen dat zich gedurende de metingen verschillende vloeistofko-

[1]) Zie ook Eörvös, l c.

lommetjes in de capillair verzamelen, die zich ten slotte wel met de hoofdkolom vereenigen, maar toch een' behoorlijke meting niet toelaten. Ook bij het schoonmaken is het reeds zeer hinderlijk, wanneer het eene einde van de capillair niet vrij is, daar het dan bijna ondoenlijk is, juist door de capillaire werkingen, de buis geheel te bevrijden van een der vloeistoffen, voor dat er een andere ingebracht wordt. Van groot belang is het ook, dat de uiteinden A en D een weinig omgebogen zijn; hierdoor bereikt men toch dat de capillair slechts op één punt rust, en niet langs den geheelen cirkelomtrek met den omringenden glaswand in aanraking is; de capillair blijft daardoor geheel vrij, en kan bij het schoonmaken zich niet door wringing op een bepaalde plaats vastzetten.

De eerste stap, die gedaan moest worden, bestond in het persen der buizen; de inrichting hiervoor ziet men in fig. 2. In den tap B was eene opening geboord, waarin de buis A met kit bevestigd werd; A heeft van onderen een verdikking, waardoor deze buis niet bij te hoogen druk uit het koperen stuk kon worden weggeperst. D is een goed gewaste lederen ring, E is een pijpje met flens, waarin een nauwe roodkoperen buis gesoldeerd was, die dezen toestel met een hydraulische pers verbond. Door het aanzetten van de zeskante moer C tegen het tapstuk B kon een behoorlijke sluiting verkregen worden. Iedere buis, die men aan persing wenschte te onder-

werpen, werd bij A aan dezen toestel vastgeblazen. Het bleek mij dat, wanneer de plaatsen B en C (zie fig. 1) behoorlijk afgekoeld waren, de buizen eerst braken bij een' drukking, grooter dan 110 atmospheren. Bij het gebruik van aether heeft men dus bij de kritische temperatuur nog 2,5-voudige zekerheid. Verder werd er op gelet of de buis bij F. fig. 1 behoorlijk cylindrisch was, om zoo noodig steeds de plaats der beide menisci ten opzichte van den top van de capillair te kunnen meten.

Om de buis behoorlijk schoon te kunnen maken, werd een inrichting gebruikt, zooals men die in fig. 3 ziet afgebeeld. AB is de, op druk onderzochte, buis; CD en EF zijn twee fleschjes, die ieder een zéér nauwe capillair bevatten, en wel zóó dat in het bovenste fleschje de capillair aan de zijde van AB, terwijl in het onderste fleschje de capillair aan den van AB afgekeerden kant is ingeblazen.

G is een bekerglas dat de te gebruiken vloeistof bevatte. Door middel van het slijpstuk H kon deze geheele glazen toestel zonder vet aan het molglas K verbonden worden, dat door een caoutchouc stop afgesloten was; het buisje I stelde de geheele ruimte in verbinding met een waterluchtpompje.

De verschillende vloeistoffen, die voor het schoonmaken gebruikt werden, zijn:

1°. Geconcentreerde oplossing van kalium bichromaat in zwavelzuur.

2°. Geconcentreerd chemisch zuiver zwavelzuur.

3°. Gedestilleerd water.

4°. Absolute alcohol.

5°. Aethyl-aether.

Het gedestilleerde water werd door mijzelven over kalium-permanganaat nog eens gedestilleerd, terwijl alcohol en aether, om ze zooveel mogelijk stofvrij te krijgen, door mij herhaalde keeren aan destillatie werden onderworpen. Hierbij gebruikte ik voor de verbinding van kolf, koeler en ontvanger, glazen slijpstukken zonder vet, zoodat de dampen met niets anders dan met glas in aanraking konden komen. Voor de reinheid der verschillende deelen werd de uiterste zorg gedragen.

Deze verschillende vloeistoffen werden nu met behulp van het waterpompje in de buis gezogen, en de drie laatst genoemde herhaalde malen. De oplossing van kalium-bichromaat baarde mij nog al last, door het zich vastzetten van kristallen in de beide nauwste capillairen; een flinke verhitting hielp steeds het bezwaar uit den weg.

Ook bij 't gebruik van zwavelzuur, dat evenals de oplossing uiterst langzaam in de buis opsteeg, werd met een bunsen-brander goed verhit, om zooveel mogelijk de laag, die zich altijd aan de oppervlakte van het glas vasthoudt, te ververschen; in 't bijzonder lette ik er op, dat bij het wegloopen der verschillende vloeistoffen, (waarbij de buis uit het tapstuk *H* fig. 3

genomen, en omgekeerd gezet werd, terwijl de opening bij *G* behoorlijk toegedekt was) door verwarming ook de later te gebruiken capillair zooveel mogelijk ledig liep.

Een feit, dat wel op de reinheid van glaswanden en vloeistoffen wees, is dat bij verwarming de alcohol zoowel als het water in hooge mate het verschijnsel van kookvertraging opleverden; te sterke verhitting van het water heeft mij dan ook meer buizen gekost door springen, dan de verhitting van geconcentreerd zwavelzuur, hoewel dit laatste geheel stofvrij verkregen werd door filtratie over glaswol.

Het laatst werd de buis doorgespoeld met over natrium gedestilleerden aether, totdat de vloeistof die uit den toestel kwam, geen jodoform-reactie meer vertoonde.

---

§ 3. **De vulling.**

Om de buis definitief gevuld te krijgen, werd de inrichting van fig. 4 gebruikt. Bij *B* werd de buis afgesmolten (zie fig. 3), terwijl zij ten onderstboven gehouden moest worden, om te beletten dat de dunwandige capillair zich aan het gloeiende glas vastzette. Vervolgens nam ik het slijpstuk *H* uit den caoutchouc stop en smolt dit vast aan de omgebogen buis *H I K*, waaraan door middel van een zijbuis het kolfje *L* bevestigd was; dit toestelletje werd nu met de grootste zorg en volgens dezelfde methode schoongemaakt, evenals de buis *M*, die het geheele apparaat met een GEISSLER'sche kwikpomp moest verbinden. De slijpstukken *H* en *K* waren zóó fijn geslepen dat zij van alle vet ontdaan konden worden en dan toch nog behoorlijk sloten onder kwik, wat door mij afzonderlijk onderzocht was. In het kolfje L werd nu ongeveer 100 cM^3 over natrium gedestilleerden aether geschonken, welke werd afgekoeld door een papje van vast koolzuur en absoluten alcohol.

Vervolgens werd met de GEISSLER'sche pomp de lucht uit den toestel verwijderd; in deze pomp was het phosphor pentoxyde door geconcentreerd zwavelzuur vervangen, en op de kwik eveneens zwavelzuur gebracht, waardoor alle aetherdamp, die, ondanks de sterke afkoeling, toch nog mede zoude kunnen komen werd geabsorbeerd. Nadat de lucht zóó verwijderd was, dat de pomp een vacuum aanwees, verwijderde ik het bakje N, en bracht om de buis AB een' wijdere, die hetzelfde papje bevatte, terwijl een helper voortdurend de kwikpomp in beweging hield. Door het verschil in dampspanning dat nu ontstaat condenseert zich al spoedig in de buis AB eene voldoende hoeveelheid aether; heeft men deze buis tot een gewenschte hoogte gevuld, dan neme men het afkoelend mengsel ook hier weg. Er moet toch gezorgd worden dat bij kamertemperatuur het niveau in de buis op de juiste plaats staat; is dit het geval, dan wordt de buis AB bij O afgesmolten. Ik wensch er op te wijzen, dat wanneer zij op deze plaats niet vooruit behoorlijk uitgetrokken is, de buis bij afkoeling springt. Om te weten hoeveel aether men in de buis moet laten condenseeren, kan men met voldoende zekerheid van de tabel van MAX PLANCK (Wied. Ann. 1887) gebruik maken. Van voordeel is het daarbij dat de grenskromme in de nabijheid van het kritisch punt met een flauwe kromming evenwijdig aan de volume as loopt. In de onderstelling

dat men één gram stof heeft, kan men nu het volume van de ruimte die deze hoeveelheid bevat, zóó kiezen dat men den meniscus bij een temperatuur die maar zéér weinig onder de kritische ligt, ongeveer in het midden van de buis heeft. Het is dan verder gemakkelijk na te gaan hoe in dit volumen één gram van die stof zich bij kamertemperatuur tusschen beide phasen verdeelt, en welk gedeelte van de proefbuis men dus met de stof moet vullen.

---

§ 4. Het dampbad, en de aflees-inrichting.

De inrichting der proeven bij temperaturen boven 0° vindt men afgebeeld op plaat 2. Het eigenlijke dampbad bestaat uit een koperen ketel A, die 2 Liter der te gebruiken vloeistof bevatten kan; de deksel is gemaakt van gegoten ijzer en kan met 6 bouten op den hals van den ketel vastgeschroefd worden, terwijl voldoende afsluiting verkregen werd door een looden ring.

De ketel werd verwarmd door een Fletcher brander, die de goede eigenschap bezit dat de vlam niet in kan slaan wanneer men te weinig gas toevoert; ketel en brander stonden in een kast van fijn geelkoper-gaas, waardoor het gevaar dat de brandbare dampen bij een of ander ongeluk met een vlam in aanraking kunnen komen, tot een minimum teruggebracht wordt. In het deksel zijn met koper vastgesoldeerd drie roodkoperen pijpen, B, C, en D. De wijde pijp B dient voor dampaanvoer; de nauwere, C, om de vloeistof die vóór den afkoeler

gecondenseerd is in den ketel terug te brengen, en D om hetzelfde te doen met de vloeistof die door den afkoeler en het roodkoperen fleschje E wordt verzameld. Bij F bevindt zich een glazen driewegkraan, waardoor het mogelijk is het eerste destillaat op te vangen, tot dat men een constante temperatuur heeft verkregen, en waardoor men een' zekere hoeveelheid zuivere vloeistof in den ketel kan brengen ten einde een' kleine verhooging van temperatuur te krijgen. Aan het fleschje C bevindt zich een zijbuis G, waardoor de geheele ruimte in verbinding wordt gesteld met den manometer H, en met een flesch van ongeveer 40 L. inhoud, I. Deze flesch is afgesloten door een caoutchouc stop, waardoor een tweede glazen buis gestoken is, welke eindigt in twee rijen zwavelzuur droogfleschjes. Door een dezer rijen in verbinding te brengen met een waterluchtpompje kan men in de flesch I, dus ook in de ruimte waar de vloeistof kookt, een druk teweeg brengen die weinig van den barometerstand verschilt; dit verschil wordt bepaald door het aantal droogfleschjes dat de tweede rij uitmaakt, en de hoeveelheid zwavelzuur die men in deze fleschjes doet; de pijlen in dit gedeelte van de teekening geven de richting aan van een voortdurenden, regelmatigen luchtstroom. Hierdoor heeft men het dus in zijne macht een constante temperatuur voort te brengen, die slechts weinig verschilt van die, waarbij de te gebruiken vloeistof bij barometerstand kookt.

Bij de bepaling van de kritische temperatuur (zie § 5) moest ik gebruik maken van salicylzure methyl-aether, die onder normale omstandigheden het kookpunt heeft bij 225°, en bij ± 190° kookt bij den druk van een halven atmospheer ongeveer. Niet alleen dat hierbij de tweede rij droogfleschjes uit een groot aantal zoude moeten bestaan, maar, waar ik bij de vorige metingen mij met een verkregen temperatuur tevreden stelde, wanneer zij constant was, moest ik hier voorzichtig een bepaalde temperatuur opzoeken. Bij deze bepaling verving ik dan ook de tweede rij droogfleschjes door een metalen regelkraan, waarmede na eenige oefening zeer goed om te gaan is.

De manometer H dient tegelijkertijd als veiligheidsinrichting, daar bij te hooge spanning in de toestel de lucht door K, door het kwik borrelende, en dus ook hoorbaar, zich verwijderen kan. In de houten kast M bevond zich de buis waarin men de opstijgingen mat. Deze werd niet direct in de dampen gehangen, maar geplaatst in een buis (dunwandig, diameter ± 33 m.M.) die van onderen dichtgesmolten was, zooals men in fig. 1, plaat 1 ziet. Men ziet het boveneinde van deze buis bij N, plaat 2. De aetherbuis werd hierin centrisch gehouden door een paar glazen ringen, die om de dunnere einden pasten (zie fig. 1, plaat 1), en ieder 3 regelmatig geplaatste staafjes aangesmolten hadden; door deze staafjes oorspronkelijk iets te lang

te nemen, kan men ze met den amarilvijl op maat slijpen.

De ruimte tusschen de aetherbuis en de hier beschreven vloeistofbuis (zooals we haar kortweg zullen noemen) werd gevuld met salicylzure methyl tot ongeveer 5 cM. boven het boveneinde van de aetherbuis; deze vloeistof is kleurloos, heeft, zooals reeds gemeld is, een hoog kookpunt, en is, wat een groot voordeel oplevert, sterk lichtbrekend. De capillair staat dus achter een cylindrische lens, waardoor zij breeder gezien wordt en waardoor het instellen op den, in werkelijkheid toch zeer kleinen meniscus in den capillair, zeer gemakkelijk wordt gemaakt, met een kijker waarvan het objectief ongeveer 68 cM. van de capillair verwijderd was. Het gebruik van deze vloeistof maakt verder dat men een roerder missen kan; de verwarmende damp toch komt het eerst met de onderste vloeistoflagen in aanraking, en dit veroorzaakt vloeistofstroomingen die voldoende zijn om in betrekkelijk korten tijd boven en onder in de buis dezelfde temperatuur voort te brengen. Voor de controle bevonden zich boven en onder in de vloeistofbuis een thermometer.

De vloeistofbuis hing in de as van een wijdere glazen buis (diameter ± 55 mM.), die de verwarmende dampen van de buitenlucht scheidde; fig. 5 Plaat I, (waarop de breedtematen met een andere schaal zijn geteekend dan de hoogtematen), laat zien hoe de verbin-

ding tusschen deze glazen buis en de koperen buizen die den damp aan- en afvoerden werd tot stand gebracht. A stelt voor den wijden glazen mantel, welke wordt vastgehouden door twee ringen van teakhout, B en B′. Om ieder van deze ringen sluit een gegoten koperen montuur; in de onderste montuur zijn twee openingen C en D met schroefdraad uitgedraaid, waarin met tapstukken kunnen worden geschroefd de beide pijpen, die in plaat 2 met B en C zijn aangegeven; boven de opening C vindt men een koperen pijpje, waardoor de damp wordt aangevoerd, terwijl alle vloeistof, die zich condenseert in dit gedeelte van den toestel, door de opening D weder in den ketel terugvloeit.

De bovenste montuur bestaat uit twee gedeelten, die door middel van een paar flenzen, waartusschen bladtin, op elkander sluiten; de opening E voert naar den afkoeler. In de bovenste helft van deze montuur werd de houten ring F geschroefd, welke tot geleiding diende voor de vloeistofbuis. G, H en I stellen drie dikwandige caoutchouc ringen voor, die de binnenruimte van den toestel geheel van de buitenlucht afsluiten.

Door de inrichting, zooals zij hier is aangegeven, voorkomt men bijna iedere aanraking tusschen damp en caoutchouc; zooals bekend is, werken de dampen van tereben en aniline hevig in op caoutchouc, zóó zelfs dat, waar eenige aanraking van belang aanwezig is, binnen korten tijd op die plaats deze stof bijna vloeibaar wordt. De ringen G, H en I worden,

alleen door temperatuur invloed, wel weeker bij het gebruik dezer vloeistoffen, maar wanneer zij door platte geelkoperen banden tegen glas of koper worden aangeknepen, is dit niet hinderlijk. Ik heb alle bepalingen, die hierna opgegeven worden, kunnen doen met een zelfde stel ringen. De toestel bleef gedurende dien tijd in elkander, en het eenige wat geschieden moest, wanneer van de eene vloeistof tot de andere moest worden overgegaan, was 1° het afschroeven van het deksel, ledigen, schoonmaken en opnieuw vullen van den ketel, en 2° zoo noodig, het verwisselen van de kleine thermometers, die boven in de vloeistofbuis geplaatst waren.

Voor de veiligheid van den waarnemer is de geheele toestel, die in fig. 5 is afgebeeld, geplaatst in de houten kast M, Plaat 2. Deze is zeshoekig; twee zijden verbinden onder- en bovenvlak met elkander; de vier overige zijden zijn, evenals deuren, om een paar scharnieren draaibaar. In het midden van iedere zijde bevindt zich een reep spiegelglas, breed 3 cM. Om den meniscus in de capillair goed te kunnen zien, is het noodig dat de capillair juist in een' lichtlijn staat; om zulk een lichtlijn goed te kunnen voortbrengen is de geheele kast M geheel afzonderlijk ten opzichte van het dampbad, draaibaar gemaakt om een verticale as. Dit maakte noodig dat, om hem zoo voordeelig mogelijk te plaatsen, de kathetometer, die door O schematisch is voorgesteld, gemakkelijk verplaats-

baar gemaakt werd; ik zette hem op een gegoten ijzeren tafeltje P, dat met rolletjes over een paar rails (E) kon verschoven worden.

De voetstukken van den kathetometer en van de eikenhouten kast, stonden op een' groote hardsteenen zerk, die op een geïsoleerden pijler rustte, waardoor de invloed van trillingen zoo klein mogelijk gemaakt was. Had ik over een grootere zerk kunnen beschikken, dan zouden daarop ook ketel en koeler een' plaats gevonden hebben. Thans werd zooveel mogelijk er voor gezorgd dat *deze* geen merkbare trillingen aan den toestel konden overbrengen. De thermometers werden verlicht door een hollen spiegel, die het beeld van een kaarsvlam (bij het gebruik van tereben en aniline dat van een gloeilamp) op den kwikdraad wierp; deze holle spiegel was bevestigd aan een afleeskijkertje, met korten brandpuntsafstand, waarmede de thermometers werden afgelezen.

---

§ 5. **De waarnemingen.**

De hoogtemetingen zijn geschied met behulp van een kathetometer van PERREAUX bij alle temperaturen; bij de hoogere temperaturen werd bovendien gebruik gemaakt van een micrometer van FRAUNHOFER, afkomstig uit de fabriek der Société Genévoise. Daar dit laatste instrument als microscoop was ingericht, werd het objectief vervangen door een ander van nagenoeg even grooten brandpuntsafstand als dat van den kathetometerkijker. Voor de contrôle der verschillende gemeten hoogten werden, na afloop der proeven, kathetometer en micrometer afwisselend voor de schaal van een anderen kathetometer geplaatst, nu werd eene hoogte van 8 mM. (zie Tereben, pag. 27) gemeten, en het bleek dat de schaal van den kathetometer van PERREAUX op dezelfde plaats ongeveer als zij bij de proeven gebruikt werd voor 8 verdeelingen gaf 8,015 mM.; het verschil is zoo klein, dat het bij

deze metingen niet in aanmerking komt. Voor den spoed van den micrometer werd gevonden, als gemiddelde uit 26 metingen: 0,2464 mM.

Het blijkt dat de overeenstemming tusschen de gemeten hoogten met kathetometer en micrometer bij de temperaturen 158° en 182° zoo goed is als men wenschen kan. Wel is waar, kan men met den kathetometer nonius slechts 0,02 mM. aflezen, terwijl de trommel van de micrometerschroef eene aflezing tot op 0,002 mM. toelaat, maar de onzekerheid bij de instellingen op den ondersten meniscus, alsmede bij de sleebeweging, geven geen recht van deze derde decimalen gebruik te maken.

Bovendien werd de opstijging bij kamertemperatuur gemeten, terwijl de aetherbuis geheel vrij voor den kathetometer hing; hierdoor kon ik nagaan of de breking der lichtstralen door vloeistoffen en verschillende tusschenvlakten van glas, ook een correctie noodig maakte. Het bleek mij dat, wanneer de toestel met zorg in elkander was gezet, deze correctie binnen de aflezingsfouten lag.

De temperaturen werden allen afgelezen op een' normaal thermometer van ALVERGNIAT; om ook de temperaturen boven in de vloeistofbuis te weten, maakte ik gebruik van een stel chemische normaal thermometertjes van GEISSLER; de overeenstemming bleek ten allen tijde zeer voldoende te zijn. Na afloop der proeven werden de gebruikte thermometers ver-

geleken met een' normaal thermometer van Jenaglas van GEISSLER, terwijl enkele minuten nadat de thermometers aan de (langdurige) verhitting waren blootgesteld geweest, de vriespunten bepaald werden.

Uit eene mededeeling van WIEBE (Zeitschr. für Instrumentenkunde, 1890 pag. 245) ziet men dat de verschillen tusschen de aanwijzingen van een kwikthermometer van Jena-normaalglas, en die van den luchtthermometer tusschen 100° en 200° hoogstens 0,°1 bedragen. Ik heb daarom alle temperaturen herleid tot die van den normaal-thermometer van GEISSLER, en deze gecorrigeerde temperaturen zijn in de volgende tabellen alleen opgenomen.

Hier volgt de stijghoogte zooals zij gemeten is bij de verschillende temperaturen.

I. Kamertemperatuur.

t	h
19,01	37,61
19,5	,47
19,81	,49
19,9	,40
20,—	,35
20,1	,36
18,63	,74

$\frac{\Sigma t}{7} = 19° 56$ $\frac{\Sigma h}{7} = 37,49$

II. Aethyl alcohol.

t	h
78°,8	25,70

t	h
78°,81	25,56
,82	,56
,82	,58
,82	,57
,8	,73
,82	,91
,81	,72
,65	,71
,6	,75
,8	,74
,8	,68
,8	,64
,8	,64
$\frac{\Sigma t}{11} = 71°,8$	$\frac{\Sigma h}{14} = 25,68$

III. Amyl alcohol.

t	h
124°,6	16,08
125,1	,06
,05	,02
,—	,10
,95	,06
126,4	15,86
,15	,82
,7	,74
,35	,90
,2	,94
125,75	,78
,7	,91
,7	,89

t	h
125,55	15,83
,45	,93

$$\frac{\Sigma t}{15} = 125{,}58 \quad \frac{\Sigma h}{15} = 15{,}93$$

IV. Tereben.

t	h
158,55	8,62
,95	,51
,8	,60
159,—	,30
,—	,30
,--	,47
158,9	,44
,9	,46
158,85	8,55
,85	,54
,8	,44
,8	,52
,75	,51
,75	,53
,75	,61
,75	,64
159,2	,48
,21	,56
,2	,56
,2	,51
,41	,40
,4	,56
,4	,64
,4	,56

t	h
159,4	8,62
,4	,67
,4	,64
,41	,58
,2	,65
,2	,54
,3	,52
,2	,64
,25	,51
,2	,57
,2	,51
,2	,60
,2	,64
,2	,58
,24	,59
,3	,63
,41	,62
160,—	,24
,2	,41
,2	,50
,2	,38
,2	,30
,26	,42
,21	,41
,25	,49
,25	,48

$\frac{\Sigma t}{50} = 159{,}31$ $\frac{\Sigma h}{50} = 8{,}52$

V. Aniline.

t	h
180,4	3,29
,4	,42
,65	,33
$\frac{\Sigma t}{3} = 180,5$	$\frac{\Sigma h}{3} = 3,35$
182,2	3,10
,2	2,95
,2	3,12
,55	2,93
,6	2,98
,6	2,95
,6	2,98
,6	2,82
,6	2,92
182,6	2,93
,68	2,88
$\frac{\Sigma t}{11} = 182,5$	$\frac{\Sigma h}{11} = 2,96$
182,9	2,64
,9	2,71
,9	2,70
,9	2,69
,98	2,69
,98	2,70
183.—	2,51
.—	2,54
$\frac{\Sigma t}{8} = 182,95$	$\frac{\Sigma h}{8} = 2,65$
183,98	2,54
,98	2,54

t	h
183,99	2,57
184,01	2,54
,02	2,55
,02	2,48
,02	2,39
,02	2,53
183,92	2,50
,89	2,49
,88	2,49
$\frac{\Sigma t}{11} = 183,98$	$\frac{\Sigma h}{11} = 2,51$

Het gemiddelde van alle temperaturen en daarbij gemeten hoogten, bij Aniline is

$$\frac{\Sigma t}{33} = 182,92. \qquad \frac{\Sigma h}{33} = 2,77.$$

Na afloop van deze metingen werd de kritische temperatuur bepaald, door de buis met de capillair, omgeven door de vloeistofbuis, te verwarmen in salicylzure methyl. Bij verschillende bepalingen bleek de kritische toestand te liggen tusschen 193°,5 en 193°,7, zoodat bij de volgende berekeningen de kritische temperatuur wordt aangenomen als 193°,6, een waarde die zéér dicht komt bij die welke RAMSAY en YOUNG (Philosophical Transactions vol. 178), gevonden hebben, nl. 193°,8.

Met behulp van een' tweede, op dezelfde wijze behan-

delde aetherbuis werd de bepaling gedaan in aethyleen, hetwelk bij een barometerstand van 768 mm. kookte; de hierdoor verkregen temperatuur ontleen ik aan de bekende waarnemingen van WROBLEWSKI.

De stijghoogten voor deze buis (n°. 2) zijn

bij — 102°	90,74	m.M.
	90,82	»
dus gemiddeld	90,78	»
en bij + 13°,35	56,82	»

dit laatste cijfer is het gemiddelde uit 6 metingen.

Na aanbrenging van de in § 6 te bepalen correctie kunnen deze hoogten overgebracht worden tot die welke zich in buis n°. 1 zouden hebben vertoond. Het bezwaar dat de capillair in n°. 1 niet gecalibreerd is door mijzelf, acht ik niet groot. De gebruikte capillairen zijn stukken van »uitgezochte gecalibreerde capillairen", door de firma GEISSLER te Bonn voor dit onderzoek vervaardigd; deze capillairen hadden oorspronkelijk eene lengte van ± 40 c.M., terwijl de afstand tusschen de punten waar zich de meniscus in de capillair bevond bij 183°, en bij kamertemperatuur, bedraagt 5,28 c.M., dat is ongeveer een achtste gedeelte hiervan. Bovendien werd de capillair van buis n°. 2 gecalibreerd, en deze gaf over haar geheele lengte geen grooter afwijkingen dan ½ % in diameter. Daar het plan bestaat in het Physisch Laboratorium te Leiden met buis n°. 1 meer bepalingen te doen, hoofdzakelijk bij temperaturen onder 0°, wenschte ik

de calibratie achterwege te laten. Om evenwel een later onderzoek op het caliber vruchtdragend te doen zijn, heb ik bij de verschillende temperaturen tevens den afstand gemeten van den kleinen meniscus tot aan den top van de capillair; noemen wij dezen a, dan volgen die afstanden hieronder:

t.	a
19,56	97,64
78,8	107,54
125,6	127,17
159,—	126,95
182,5	150,41

Men ziet hieruit dat de kleine meniscus zich bij 125° en 160° op dezelfde plaats in de buis bevond, zoodat de onderlinge verhouding der stijghoogten bij deze temperaturen, zooals zij bij dit onderzoek gemeten zijn, geheel onafhankelijk van caliberfouten zijn.

Daar het doel van dit proefschrift hoofdzakelijk bestaat in het aangeven van eene methode volgens welke de stijghoogten van een aantal stoffen gemeten kunnen worden binnen zeer wijde temperatuurgrenzen, wil ik even wijzen op het volgende:

De lijn die het verband tusschen stijghoogte en temperatuur weergeeft, heeft een zeer flauwe kromming. Het is daarom voldoende om aan te nemen dat het zwaartepunt van iedere groep van waarnemingen de meeste kans heeft op de juiste kromme te liggen; ik heb daarom bij iedere reeks waarnemingen de

zwaartepunten ten opzichte van temperatuur en hoogte opgegeven. Zooals de lezer zal hebben opgemerkt, zijn de waarnemingen, waarbij aniline gebruikt is, gesplitst in 4 groepen, en gaf ik van ieder van deze het zwaartepunt op.

t	h	h'	$h-h'$
180,5	3,35		
182,4	2,96	2,87	0,09
182,95	2,65	2,64	0,01
183,98	2,51		

Trekt men door het eerste en vierde van deze punten een rechte lijn, dan zoude men hieruit reeds besluiten tot $\frac{\Delta h}{\Delta t} = -0{,}242$; de cijfers onder h' hier opgegeven, geven de plaatsen aan, waar de beide andere zwaartepunten zouden moeten liggen, bij deze aanname van $\frac{\Delta h}{\Delta t}$.

Rekent men de richting van de koorde uit, getrokken door de punten

$$t = 159{,}31 \qquad h = 8{,}52$$
$$\text{en } t = 193{,}6 \qquad h = 0,$$

dan vindt men hiervoor $\frac{\Delta h}{\Delta t} = -0{,}248$; aannemende dat de raaklijn in het punt $t = 182{,}9$ niet veel in richting kan verschillen met deze koorde, zien wij dat overeenstemming der verschillende waarnemingen voldoende is.

Ik kan hier niet nalaten mijnen dank te betuigen aan de H.H. Dr. L. H. SIERTSEMA, Dr. J. P. KUENEN en M. DE HAAS, Phil. Nat. Docts, die zoo welwillend zijn geweest verschillende van de opgegeven stijghoogten voor mij te meten, waardoor de kans op persoonlijke fouten in de opgaven van temperatuur en stijghoogte zoo gering mogelijk gemaakt is; de overige uitkomsten heb ik ook voor een niet gering deel aan hunne hulpvaardigheid te danken.

---

§ 6. **De correctie.**

Om uit een waargenomen stijghoogte de daarbij behoorende oppervlakte-spanning te berekenen, maakt men gebruik van de volgende formule

$$h(\varrho_v - \varrho_d) = H\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3 - r_2}\right),$$

waarin voorstellen:

h de stijghoogte;

ϱ_v en ϱ_d de densiteiten van vloeistof en damp;

H de capillaire constante;

r_1 de straal van den capillair, inwendig;

r_2 » » » » » uitwendig;

r_3 de inwendige straal van de wijdere buis.

Gewoonlijk wordt de grootheid H nog vermenigvuldigd met cos α, waarin α een randhoek voorstelt; nu is het mij bij geen enkele waarneming mogen gelukken een randhoek te vinden; de vorm van den meniscus deed mij vermoeden dat bij iedere temperatuur het glas door aether volkomen bevochtigd

wordt, zoodat ik geneigd ben met Lord RAYLEIGH aan te nemen dat damp en glas overal gescheiden zijn door een laagje vloeistof. De voor ons zichtbare meniscus is dus dat gedeelte der grenslaag, dat tusschen den damp en de groote vloeistofmassa ligt.

Er zijn twee correcties aan te brengen, die ontstaan door den vorm van den meniscus.

In den capillair is bij de stijghoogte nog te voegen de gewone correctie $\frac{r}{3}$, waarmede men wegens de kleine waarde van r, volstaan kan. Bij de andere correctie wensch ik even stil te staan.

Wanneer men den factor $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3 - r_2}$ goed beschouwt dan blijkt, dat deze voor verschillende temperaturen niet mag constant gesteld worden. De grootheden r zijn toch, wanneer men de formule afleidt, zooals dit geschiedt in het Handboek van WINKELMANN, stralen van cilinderoppervlakken, en als zoodanig onveranderlijk; dan moet evenwel een met de temperatuur veranderlijke correctie worden aangebracht voor de opgeheven hoeveelheid vloeistof in de ringvormige ruimte, analoog aan de gewone correctie $\frac{r}{3}$ of aan die van POISSON. Leidt men evenwel de formule af met gebruikmaking van de drukkingen in het laagste punt van den meniscus, dan geldt de factor alleen, wanneer de uitwendige diameter van de capillair zeer groot

is ten opzichte van $r_3 - r_2$; dan toch alleen kan men de meridiaandoorsnede van den ringvormigen meniscus als cirkelvormig beschouwen; de grootheden r komen dan in de formule door het invoeren van de krommingen in de laagste punten der beide menisci. Bij de gebruikte buizen was het laagste punt van den grooten meniscus zeer dicht bij de capillair gelegen, en het maakte op mij den indruk dat bij de lagere temperaturen de kromtestraal in dit punt meer overeenkomt met r_3 dan met $r_3 - r_2$, terwijl bij hoogere temperaturen deze meniscus in het laagste gedeelte nagenoeg vlak was.

Om eenig begrip te krijgen van de waarde, vooral van de laatste correctie, werd het volgende gedaan.

Buis n°. 2 (die bij de bepaling bij — 102° gediend had) werd aan beide einden geopend, doch zóó dat de capillair er even als te voren in kon blijven staan; zij werd nu in een zeer wijd vat met aether geplaatst, nadat de noodige voorzorgen genomen waren om te sterke verdamping en daaruit voortvloeiende afkoeling van het oppervlak te voorkomen. Het bleek nu dat het laagste punt van den ringvormigen meniscus 0,91 mM. (gemiddeld uit 6 aflezingen) boven het vlakke niveau stond; nadat de capillair verwijderd was, bleek de opstijging te bedragen 0,27 mM.

Verder werd gemeten $r_3 = 4{,}15$ en $r_2 = 0{,}52$ mM. De waarde van r_1 werd bepaald door weging van een kwikdraad, lang 151,8 mM.; het gewicht bedroeg

49,34 mG., zoodat men vindt $r_1 = 0{,}0873$ m.M.

Uit deze gegevens kan men afleiden dat de correctie $\frac{r_1}{3}$ voor deze buis bij kamertemperatuur bedraagt 0,029 mM.

De correctie voor de ringvormige ruimte is hier 0,91 mM., bij een stijghoogte van 55,11; en deze (tweede) correctie hiervan 1,65 %, bij kamertemperatuur.

Verder heeft men

$$\frac{1}{r_1} = 11{,}49 \text{ en } \frac{1}{r_3 - r_2} = 0{,}275;$$

de tweede correctie zoude dus worden, wanneer zij uit den factor werd afgeleid

$$\frac{0{,}275 \times 100}{11{,}49} = 2{,}39\,\%.$$

Men ziet dus dat zelfs bij kamertemperatuur de factor niet juist is. De radiale kromtestraal van den ringvormigen meniscus was dus niet gelijk aan $r_3 - r_2$, dat is 3,63 mM. maar $\pm$ 5,4 mM. zooals uit de gemeten correctie volgt, hetgeen veel beter overeenkomt met hetgeen bij de hoogtemetingen bij 19° gezien werd.

Om nu de correctiën in buis n° 1 te bepalen gebruik ik de wet van Jurin en de formule van Brunner, voor die van den kleinen meniscus, welke wij de eerste correctie zullen noemen.

De laatste geeft op voor de stijghoogte in een buis, waarvan de straal 1 mM. is

$$h = 5{,}35 - 0{,}028\, t.$$

Wij hebben gemeten in buis n⁰. 2 h 13,85 = 56,82, waardoor men dus kan aannemen h 19,57 = 55,11.

De stijghoogte in buis n⁰. 1 bij deze laatste temperatuur was 37,49; de straal van de capillair in deze buis (die wij voor de correctiën met voldoende benadering uit de ongecorrigeerde hoogten kunnen afleiden) bepalen wij derhalve op

$$\frac{55{,}11 \times 0{,}0873}{37{,}49} = 0{,}128 \text{ mM.}$$

De eerste correctie (voor den kleinen meniscus) neem ik dus aan voor buis n⁰. 2. gelijk aan 0,04 mM. Daar verder bij 183⁰ de stijghoogte hierin 2.77 mM., dat is nog het 22 voudige van den straal bedraagt, neem ik voor *deze* correctie aan, dat zij even groot blijft bij alle temperaturen waarbij waargenomen is.

Voor de tweede correctie neem ik aan: [1])

1⁰. dat zij bij gelijke temperaturen voor beide buizen in m.M. uitgedrukt even groot is, daar de buizen zooveel mogelijk conform aan elkander gemaakt zijn;

2⁰. dat deze procentisch uitgedrukte correctie evenredig is aan de oppervlakte arbeid, en dus op dezelfde wijze als deze met de temperatuur verandert.

Om dus bij de verschillende temperaturen de waarde der correctie te bepalen, maak ik gebruik van de waarden van H, zooals zij verkregen zijn met de

---

[1]) Een nauwkeuriger behandeling van deze correctie moest achterwege blijven door de bijzondere omstandigheden, welke het beëindigen van dit proefschrift noodig maakten.

ongecorrigeerde stijghoogten, uitgaande van de waarde zooals die bij kamertemperatuur bij buis n⁰. 2 gemeten is.

Wij vonden in buis n⁰ 2, bij 19,°56

$$h = 55{,}11,$$

de tweede correctie 0,91

dus voor deze temperatuur het percentage, $\mu = 1{,}65$

Voor buis n⁰. 1 is

de tweede correctie 0,91

bij een stijghoogte $h = 37{,}49$

dus wordt $\mu = 2{,}43$.

De tabel die nu volgt wijst aan:

onder t de temperaturen, onder H de oppervlaktespanning, ongecorrigeerd, en onder μ de correctie, uitgedrukt in procenten van h;

t	H	μ
buis n⁰. 1		
193,6	0	0
182,92	4,47	0,073
159,31	20,35	0,332
125,68	47,44	0,774
71,8	90,15	1,47
19,56	148,8	2,43
buis n⁰. 2		
19,56	148,8	1,65
— 102°,—	282,2	2,39 [1])

[1]) Hier is niet, zooals uit een volgehouden evenredigheid met de temperatuur zou volgen, 3.13 genomen, want de maximumwaarde der correctie, zie pag. 38, kan toch niet overschreden worden.

De hieronder staande tabel geeft voor beide buizen naast de temperaturen, de eerste correctie, μ', de tweede correctie, en de gecorrigeerde waarden voor de stijghoogten, die wij $\mathcal{H}$ zullen noemen.

Buis n⁰ 1.

t	μ'	$\frac{\mu\ h}{100}$	$\mathcal{H}$
193,6	1,—	0	0
182,92	0,04	0,002	2,81
159,31	»	0,028	8,59
125,58	»	0,124	16,09
71,8	»	0,377	26,10
19,56	»	0,91	38,44

Buis n⁰. 2.

19,56	0,03	0.91	56,05
—102°.—	»	2,17	92,90

Met behulp der nu gecorrigeerde stijghoogten kunnen wij nagaan, hoe groot de opstijging in buis n⁰. 1 geweest zoude zijn, wanneer ik deze in kokende aethyleen zoude gebracht hebben, en deze waarde zullen wij bij de volgende berekening gebruiken; wij vinden voor deze waarde

$$\frac{92{,}90 \times 34{,}44}{56{,}05} = 63{,}69 \text{ mM.}$$

§ 7. Gecorrigeerde stijghoogten.

Uit de gemeten stijghoogten volgt dat deze tot dicht bij het kritisch punt liniair met de temperatuur veranderen; voorbij 160° gaat de afname met toenemende snelheid.

Ik stel

$$\mathcal{H} = 100{,}03 - 98{,}34\ \theta, \qquad ^{1})$$

dan is deze betrekking geldig tusschen

$$\theta = 0{,}366 \text{ en } \theta = 0{,}854$$

Rekenen wij de stijghoogte volgens deze formule uit, dan komt het volgende:

θ	$\mathcal{H}$ ber.	$\mathcal{H}$ gem.	Verschil	in procenten.
0,366	64,04	63,69	0,35	0,54%
0,627	38,37	38,44	— 0,07	0,16%
0,754	25,88	26,10	— 0,22	0,90%
0,8542	16,03	16,09	— 0,06	0,37%

Bij de kritische temperatuur zoude men volgens deze betrekking nog een stijghoogte moeten vinden, groot 1,7 mM. De ligging der beide punten bij 160° en 183° wijst er evenwel op dat de stijghoogte naar 0 nadert. De afwijkingen van de rechte lijn zijn bij deze punten toch, resp. 4,9% en 39,9% van de

[1]) θ is de gereduceerde temperatuur, zie pag 46. onderaan.

gemeten stijghoogten, zooals men uit het volgende ziet:

θ	$\mathcal{H}$ ber.	$\mathcal{H}$ gem.	Verschil	in procenten
0,9262	8,91	8,59	0,32	3,7%
0,9772	3,93	2,81	1,12	39,9%

Daar voor een onderzoek omtrent dit laatste gedeelte van de kromme een grooter aantal punten gewenscht is, en men dus genoodzaakt is, een groot aantal constante temperaturen voort te brengen, die onderling weinig van elkaar verschillen, is eene stof met een kritisch punt, dat met de gewone thermostaten bereikt kan worden, aangewezen.

Ik ben bezig aan een onderzoek met koolzuur, dat in dit opzicht een gemakkelijk bereikbare kritische temperatuur heeft. De resultaten kan ik thans nog niet mededeelen; het is mijn voornemen ze bij een andere gelegenheid te publiceeren.

Door overgang van gereduceerde temperaturen tot die van de gewone thermometerschaal wordt mijne vergelijking voor de stijghoogte, h, wanneer de straal van de capillair zóó gekozen wordt, dat de opstijging bij $0^0 = 1$ is

$$h = 1 - 0{,}004960\ t;$$

deze betrekking geldt dan nagenoeg van $-100°$ tot $+160°$; terwijl de graphische voorstelling van h dicht bij de kritische temperatuur duidelijk op logarithmische wijze eindigt.

---

§ 8. **De oppervlakte arbeid.**

Voor de berekening van deze grootheid is de kennis van het verschil der densiteiten van vloeistof en damp noodig. Voor aether zijn hieromtrent metingen verricht door verschillende waarnemers; hunne opgaven loopen nog al uiteen, vooral bij de waarden dicht bij het kritisch punt. Een opgave van kritische data voor aether, die men bijv. vindt bij HEILBORN (Zeitschr. für Physikalische Chemie Bd VII pag. 601) laat ons zien dat de kritische temperaturen uiteenloopen van 188° tot 200°, terwijl de kritische volumina dit doen van 0,01240 tot 0,01584.

Daar men aan de metingen van RAMSAY en YOUNG, l. c. zeker groote waarde kan hechten, en ook omdat de door mij gevonden kritische temperatuur goed met de hunne overeenkomt, wat ik hoofdzakelijk toeschrijf aan de zorg waarmede de bij het onderzoek gebruikte stof onderworpen is, heb ik bij de volgende berekening hunne opgaven gebruikt, door de waarde van ϱ_v en ϱ_d voor mijne temperaturen boven 0° te interpoleeren.

Omtrent de densiteit van aether bij het kookpunt

van aethyleen heb ik niets kunnen vinden. Ten einde deze dichtheid, althans bij benadering te leeren kennen, werd door mij gebruik gemaakt van de bepaling bij —71,°5, die Dr. KUENEN verrichtte, waarbij hij met behulp van een luchtthermometer de temperatuur bepaalde en die hij de vriendelijkheid had, mij mede te deelen.

Volgens deze bepaling is het specifiek volumen van aether bij —71,°5 gelijk aan 0,9076, wanneer men dat bij 0° gelijk aan 1 stelt.

PIERRE geeft voor aether tusschen —15° en + 38° de volgende formule:

$$v = 1 + 15130 \times 10^{-7}\, t + 23{,}6 \times 10^{-7}\, t^2 + 0{,}40 \times 10^{-7}\, t^3$$

welke formule voor $t = -71{,}°5$ zoude opleveren $v = 0{,}8918$.

Neemt men echter in deze formule de bepaling van Dr. KUENEN op, dan wordt zij

$$v = 1 + 15172 \times 10^{-7}\, t + 22{,}55 \times 10^{-7}\, t^2 + 0{,}2119 \times 10^{-7}\, t^3 + 0{,}00470 \times 10^{-7}\, t^4$$

die dan de waarnemingen van —71°,5 tot + 38° omvat.

Met deze formule extrapoleerende vindt men voor het volumen bij $t = -102°$, $v = 0{,}897$, wanneer men $v_0 = 1$ stelt.

Daar het mij dikwijls groot gemak opleverde met gereduceerde temperaturen te werken, heb ik de waargenomen temperaturen gereduceerd, volgens de betrekking

$$\theta = \frac{t + 273}{t_k + 273}.$$

Ik heb verder, om den straal van de kleine capillair niet te gebruiken, deze opgenomen in de constante C, die afhangt van de eenheden waarin men de lengtematen en de densiteiten uitdrukt.

De hieronder volgende tabel is het resultaat van deze berekeningen, waarbij alle stijghoogten gelden voor dezelfde capillair.

θ	$\mathcal{H}$	$\varrho_v - \varrho_d$	C H
1	0	0	0
0,9772	2,81	1,61	4,52
0,9265	8,59	2,38	20,45
0,8542	16,09	2,96	47,54
0,7540	26,10	3,505	91,48
0,6270	38,44	3,965	152,41
0,3660	63,69	4,57	291,07

Wanneer men H graphisch voorstelt als functie van θ, blijkt deze lijn in de nabijheid der kritische temperatuur de bolle zijde zoo naar de T as te keeren, dat een regelmatige voortzetting van dit beloop haar rakende aan de T as zou kunnen doen eindigen. Ongetwijfeld is de kennis van het juist verloop in dit gedeelte voor theoretische beschouwingen van groot gewicht. Het belang van het onderzoek bij koolzuur (zie pag. 44) wordt hierdoor verhoogd.

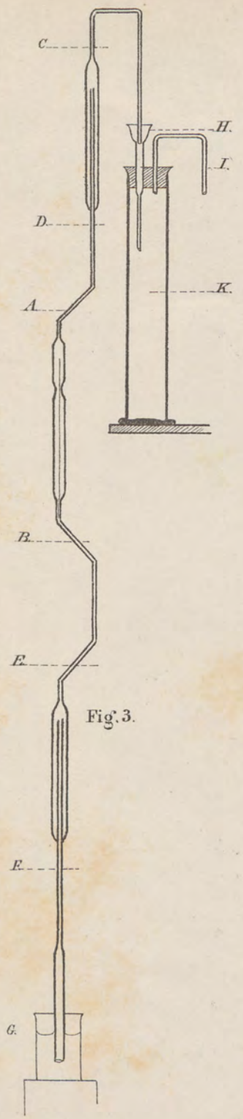


Fig. 3.

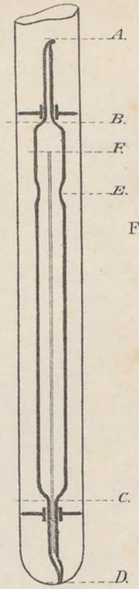


Fig. 1.

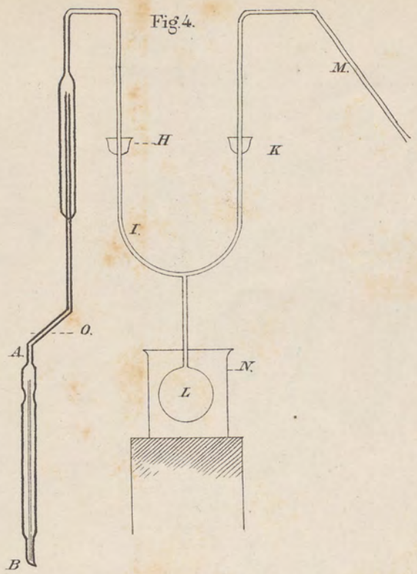


Fig. 4.

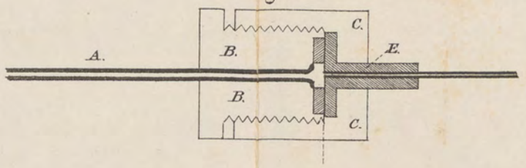


Fig. 2.

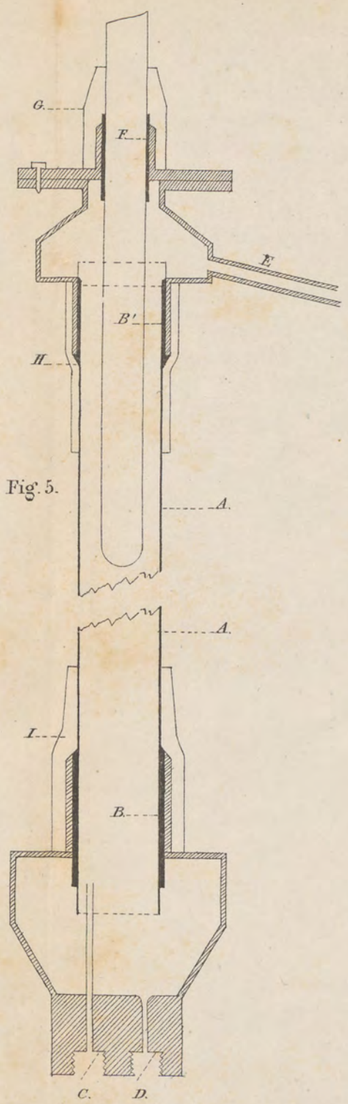
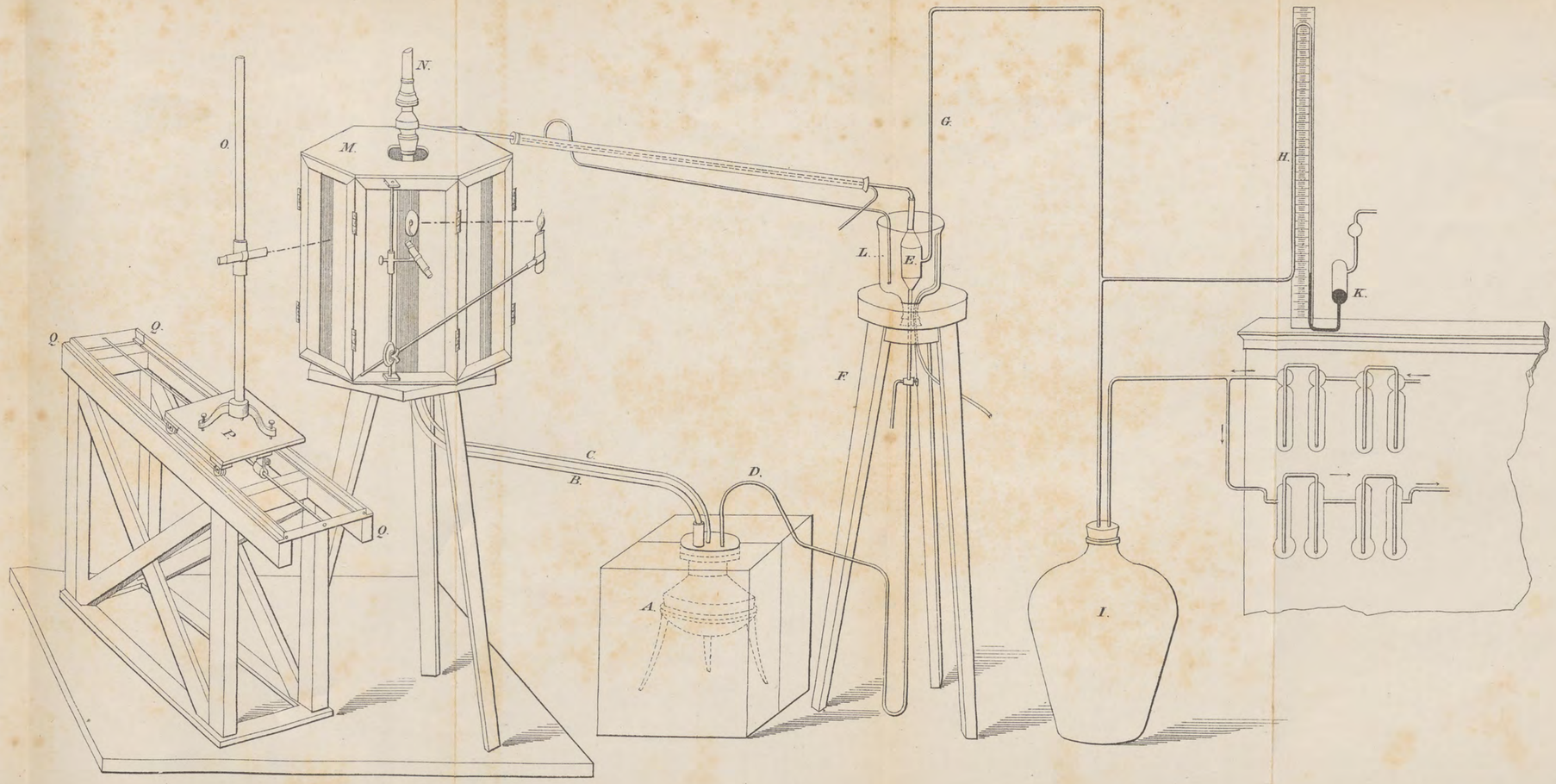


Fig. 5.


N.
O.
M.
G.
H.
L.
E.
K.
Q.
Q.
F.
P.
C.
B.
D.
Q.
A.
I.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Terecht zegt WOLF (Ann. de Ch. et Ph. 49.)

»Si l'on peut espérer arriver quelque jour à la »connaissance expérimentale des lois élementaires des »actions moléculaires, c'est ce me semble par l'étude »des variations qu'éprouvent ces actions sous l'influence »de la chaleur."

II.

De bewering dat bij sommige vloeistoffen de capillaire opstijging bij een bepaalde temperatuur in een neerdrukking veranderd wordt, is waarschijnlijk een gevolg van onjuiste waarnemingen.

III.

De kalmeerende invloed die olie uitoefent, wanneer deze stof bij zware zeeën wordt uitgespreid over de oppervlakte, is een gevolg van het verminderen van den secundairen golfslag.

IV.

Het al of niet voldoen van een' toestandsvergelijking, of een betrekking die daarmede in onmiddellijk verband staat, aan de dampspanningen, geeft een zeer éénzijdig criterium.

V.

De bereiding van aethyleen in groote hoeveelheden levert geen moeielijkheden op, wanneer men slechts zorgt binnen bepaalde temperatuurgrenzen te blijven.

VI.

Bij iedere betrekking tusschen grootheden die op het grensvlak tusschen vloeistof en damp betrekking hebben, moet, zoo de vloeistofdensiteit van invloed is, ook op de densiteit van den damp gelet worden.

VII.

Het grensvlak tusschen vloeistof en damp is een vlak van discontinüiteit.

VIII.

Bij de voorbereidende studiën van studenten in Wis- en Natuurkunde verdient de opname van rechtlijnig en werktuigkundig teekenen de voorkeur boven de zorg voor een zekere hoeveelheid kennis van Latijn en Grieksch.

IX.

Bij het gebruik van gecondenseerde gassen tot het voortbrengen van constante lage temperaturen moet er voor gezorgd worden dat aan de onderste lagen warmte wordt toegevoegd.

X.

De attractie is een functie van de temperatuur.

XI.

De formule van Eötvös (Wied Ann 27) is niet juist.

XII.

Condensatie treedt reeds in vóór de maximaal-spanning bereikt is.

XIII.

Een behoorlijk quantitief onderzoek over de verschijnselen van LIEBREICH zal een machtig hulpmiddel opleveren bij beschouwing over de verandering der dichtheden in de nabijheid van de grenslaag.

XIV.

Proeven, verricht met zeepoplossingen, zijn wel is waar geschikt ter demonstratie; omtrent de capillaire verschijnselen bij het oplossingsmiddel kunnen zij zoo goed als niets leeren.

XV.

Bij den bouw van een Physisch Laboratorium verdient het barakken systeem de meeste aanbeveling.

XVI.

De Polytechnische School behoort met een der Universiteiten vereenigd te worden.
