

METINGEN

VAN DE

CAPILLAIRE STIJGHOOGTE DER VLOEIBARE PHASE

VAN EEN

Mengsel van twee stoffen bij evenwicht met de gasphase

Diss Leiden

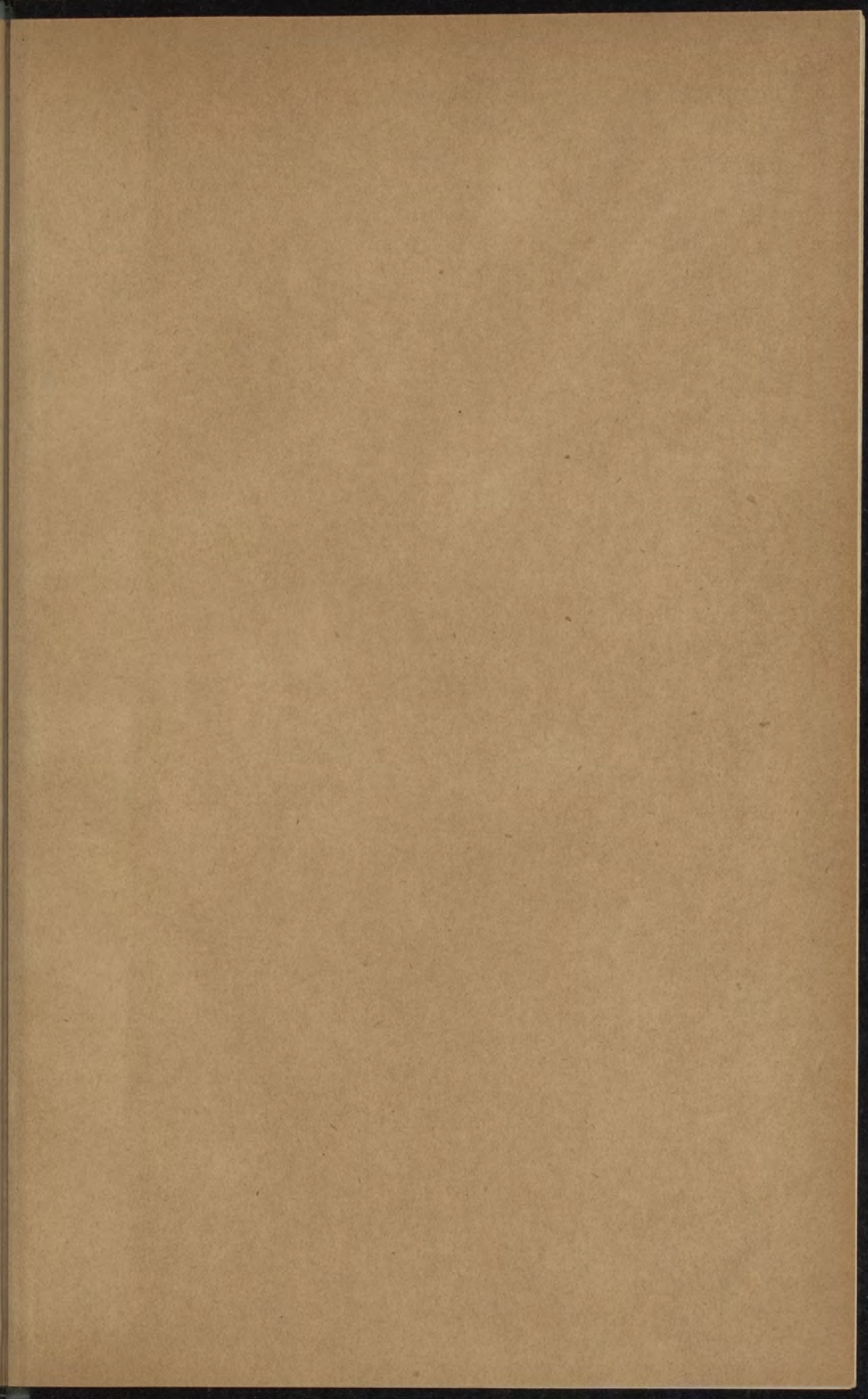
1898 nr 2

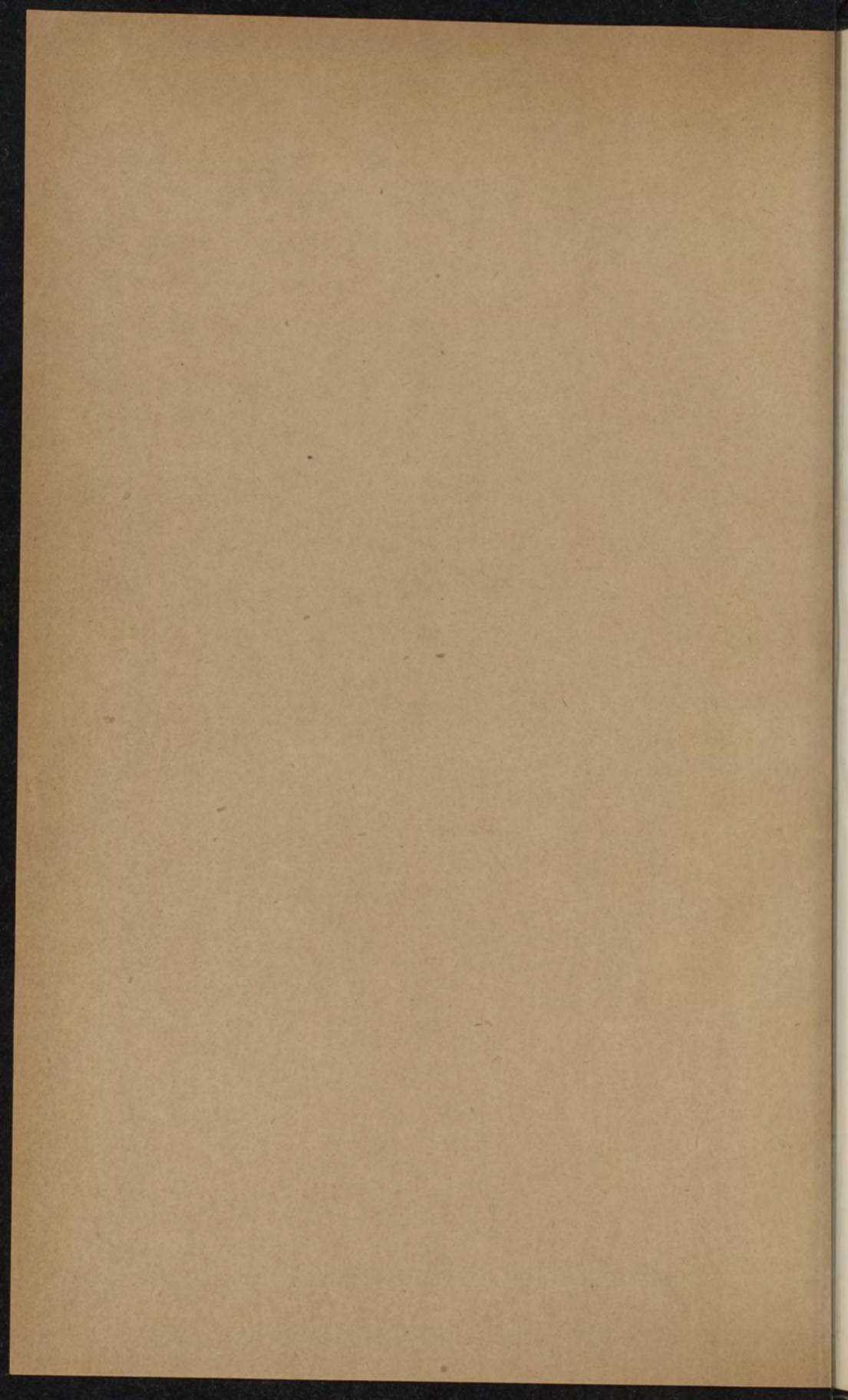
A. VAN ELDIK,

Universiteit Leiden



1 583 032 1





METINGEN

CAPILLAIRE STIJGHOOGTE DER VLOEIBARE PHASE

Mengsel van twee stoffen bij evenwicht met de gasphase.

PROFFESCHRIJFT

METINGEN

VAN DE

CAPILLAIRE STIJGHOOGTE DER VLOEIBARE PHASE

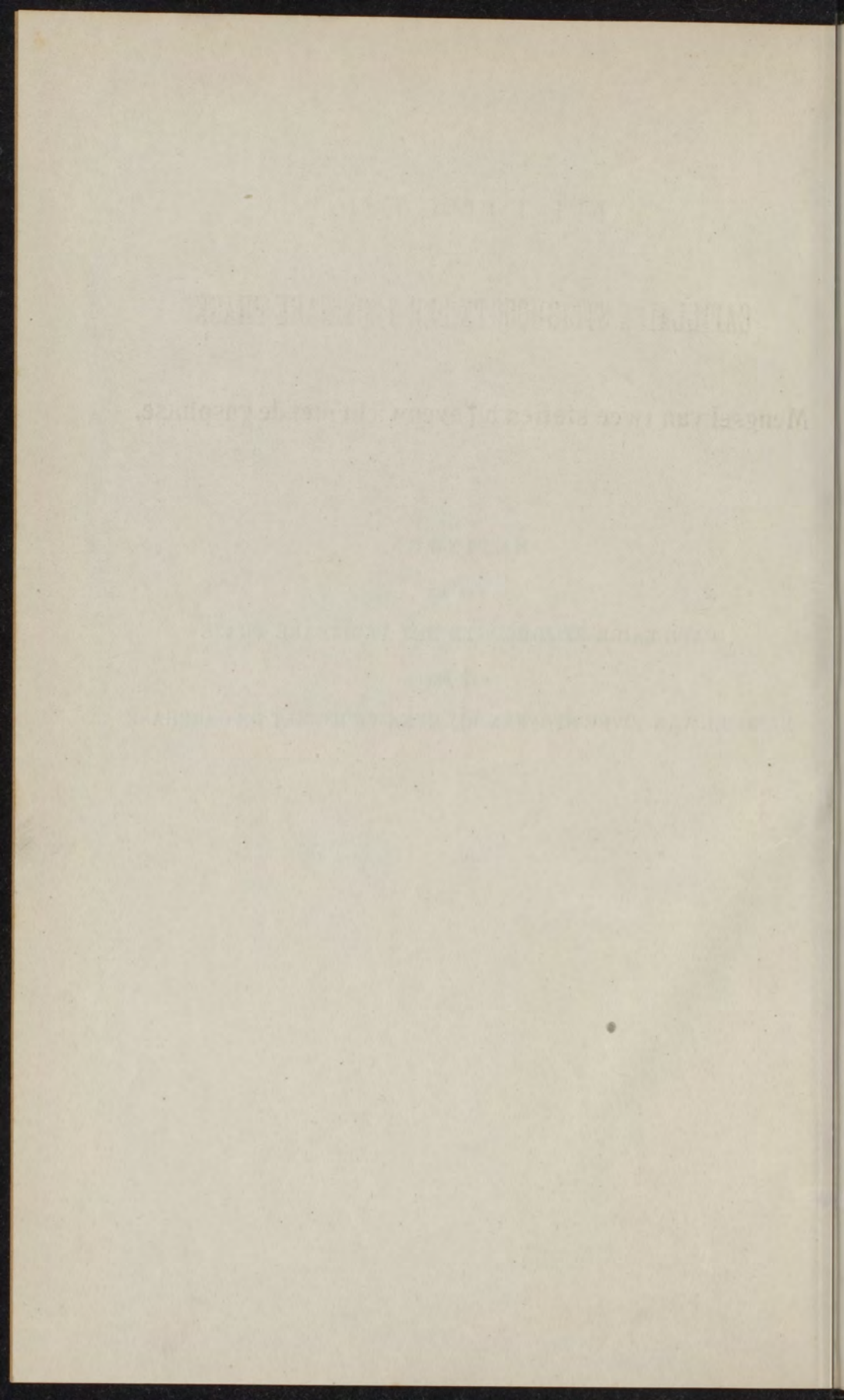
VAN EEN

MENGSEL VAN TWEE STOFFEN BIJ EVENWICHT MET DE GASPHASE.

STROMY VAN RUDOLFI

SIBER, W. M. TACONIS

1895



# M E T I N G E N

VAN DE

## CAPILLAIRE STIJGHOOGTE DER VLOEIBARE PHASE

VAN EEN

Mengsel van twee stoffen bij evenwicht met de gasphase.

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

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. Th. H. M A C G I L L A V R Y,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,

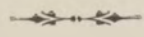
VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 11 Februari 1898, des namiddags te 3 uren,

DOOR

A N T H O N Y V A N E L D I K,

GEBOREN TE ZUTPHEN.



LEIDEN, W. M. TACONIS Sz.  
1898.

METTINGEN

CAPILLAIRE STUCCOOTE DER VLOERBARE PHASE

Mengsel van twee stoffen bij evenwicht met de gasfase.

PROEFSCHRIFT

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

STOOMDRUK TACONIS - LEIDEN.

DR. TH. H. MAC GILFARVY

VOOR DE FACULTEIT TE VEERENDRUK

op Verzoek in Februari 1892, des nummerdags 16 3 vren

ANTHONY VAN ELDIK

LEIDEN, W. M. TACONIS & CO.

1892





## Aan mijne Ouders.

John Jaynes Oakes

## INHOUD

### INLEIDING

### HOOFDSTUK I

### HOOFDSTUK II

*Bij de voltooiing van mijn proefschrift, is het mij eene aangename taak, U, Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, mijn oprechten dank te betuigen voor het van U genoten onderwijs.*

*In het bijzonder richt ik mij daarbij tot U, Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, Hooggeschatte Promotor, om mijne erkentelijkheid uit te spreken voor de hartelijke en welwillende wijze waarop Gij mij bij het bewerken van dit proefschrift Uw steun en Uwe voorlichting hebt verleend.*

*Ook tot U, Hooggeleerde LORENTZ, een woord van warme erkentelijkheid; de tijd, gedurende welken ik Uw assistent heb mogen zijn, zal steeds in aangename herinnering bij mij blijven.*

1870  
The following are the names of the persons who have been appointed to the various offices of the Board of Education for the year 1870-71. The names are given in the order in which they were appointed.

President: J. H. ...  
Vice-President: ...  
Secretary: ...  
Treasurer: ...  
Members: ...

HOOFDSTUK VI  
Beschrijving van het Toestand  
HOOFDSTUK VII  
HOOFDSTUK VIII  
De Capillaire Energie

## INHOUD

---

	Pag.
INLEIDING . . . . .	1
HOOFDSTUK I.	
Het $\psi$ -vlak en de plooi punten . . . . .	6
HOOFDSTUK II.	
Beschouwingen over het verloop der stijghoogte met den druk . . . . .	13
HOOFDSTUK III.	
Thermodynamische Theorie der Capillariteit van een mengsel van twee stoffen . . . . .	17
HOOFDSTUK IV.	
De Capillaire energie in de nabijheid van het plooi punt	33
HOOFDSTUK V.	
Het mengsel . . . . .	50

HOOFDSTUK VI.

	Pag.
Beschrijving van den Toestel . . . . .	54

HOOFDSTUK VII.

De waarnemingen . . . . .	62
---------------------------	----

STELLINGEN. . . . .	74
---------------------	----

INLEIDING

HOOFDSTUK I.

Het doel en de plannen

HOOFDSTUK II.

Handelingen met het oog op de afwijking van

HOOFDSTUK III.

Thermodynamische Theorie der Capillariteit van een

HOOFDSTUK IV.

De Capillaire energie in de nabijheid van het pleigpunt

HOOFDSTUK V.

De waaier

## INLEIDING.

---

In 1880 werd in de „Berliner Berichte” eene verhandeling gepubliceerd van KUNDT „über den Einfluss des Druckes auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten”.<sup>1)</sup>

Daar bekend was, dat zoodra eene vloeistof groote hoeveelheden van een gas absorbeert, eene verlaging der capillariteits-constante optreedt, terwijl tevens alle vloeistoffen in meerdere of mindere mate gassen absorbeeren, en dit des te meer, naarmate de druk hooger wordt, zoo voorzag hij dat bij voldoende hoogen gasdruk bij iedere daaraan onderworpen vloeistof eene verandering der oppervlakte-energie zou zijn waar te nemen.

Tot dezelfde gevolgtrekking kwam hij door de volgende overwegingen: Sinds de proeven van ANDREWS<sup>2)</sup> over mengsels van koolzuur met lucht en van koolzuur met stikstof was bekend, dat de kritische temperatuur van koolzuur wordt verlaagd door bijmenging van een „non condensable” gas. Tevens had CALLETET<sup>3)</sup> met koolzuur en met  $N_2O$  de proeven van ANDREWS herhaald, met  $O_2$ ,  $H_2$  en  $N_2$  als permanente gassen, en had aangetoond, dat deze de condensatie der vloeistof in verschillende mate verhinderen.

---

1) Kön. Acad. v. Wiss. Berlin, 21 Oct, 1880.

2) Phil. Mag. (5) I 78.

3) C. R. XC. 210.

Golden deze door ANDREWS en CALLETET waargenomen verschijnselen voor iedere vloeistof, zoo zou het mogelijk zijn, „eene vloeistof in den gastoestand over te voeren” door er den druk van een gas op aan te brengen.

KUNDT voorzag dus, dat bij toenemenden gasdruk de oppervlakte-energie tusschen vloeistof en gas al kleiner en kleiner zou worden, om ten slotte nul te worden.

In deze opvatting werd hij versterkt door de volgende waarneming van CALLETET <sup>1)</sup>:

Bij het comprimeeren van 5 vol. CO<sub>2</sub> en 1 vol. lucht wordt bij temperaturen beneden 26° het koolzuur gemakkelijk tot vloeistof verdicht. Wordt dan evenwel verder samengeperst tot op 150 à 200 atmosferen, dan ziet men den meniscus allengs vlakker worden, tot hij bij toenemenden druk ten slotte verdwijnt, zoodat dan de geheele massa homogeen geworden is; alleen door druktoename is dan dus, zooals CALLETET zich uitdrukt, de vloeistof in den kritischen toestand overgegaan.

Wel voorzag KUNDT, dat voor vloeistoffen met zeer hooge kritische temperatuur enorme gasdrukken noodig zouden zijn, om „bij gewone temperatuur den kritischen toestand te bereiken”, zooals hij dat uitdrukt; hij hoopte evenwel reeds met geringer drukken het begin van het verschijnsel te kunnen waarnemen, in den vorm van eene afname der oppervlakte-energie.

Om experimenteel deze vermindering der capillaire energie na te gaan, heeft KUNDT gebruik gemaakt van de methode

---

1) I. c. — Vergelijk ook de waarnemingen van v. d. WAALS, vermeld in zijn gelijktijdig met het stuk van KUNDT verschenen verhandeling over „Overeenkomstige Eigenschappen enz.” (Kon. Ak. 1880), en de daarin vervatte toelichting van zijne algemeene stelling: „alle vloeistoffen zijn mengbaar bij voldoende druk.”



der capillaire stijghoogten. De te onderzoeken vloeistof werd gebracht in eene dikwandige glazen buis, waarin een capillair buisje was opgesloten. Deze waarnemingsbuis was in een sterk metaalstuk bevestigd, en verbonden met de perstóestellen, waarmede de druk tot omstreeks 150 atmosferen kon worden opgevoerd.

De stijghoogten werden met den kathetometer gemeten, en daaruit de oppervlakte-energie berekend volgens de formule

$$\sigma = \frac{h(\rho_V - \rho_D)}{2\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2 - r_3}\right)}$$

waarin

$r_1$  = de inwendige,

$r_2$  = de uitwendige straal van den capillair,

$r_3$  = de inwendige straal der dikwandige buis,

$h$  = de gemeten stijghoogte,

$\rho_V$  = de densiteit van de vloeistof,

$\rho_D$  = de densiteit van het gas.

Voor de vloeistof nam KUNDT aan, dat de dichtheid niet merkbaar met den druk veranderde, terwijl bij de berekening van  $\rho_D$  de geldigheid van de wet van Boyle werd aangenomen.

Op deze wijze werden eenige seriën metingen gedaan over Ether, Alcohol en eene alcoholische Chloorcalcium-oplossing, waarbij waterstof en lucht als gassen werden gebruikt.

Voorts werden nog eenige andere stelsels onderzocht, zooals  $\text{CS}_2$  — Lucht en  $\text{CHCl}_3$  — Lucht, maar deze reeksen van proeven zijn onvolledig gebleven; vooral van de combinatie Ether-Koolzuur, die wel is waar eenigzins buiten het kader dezer proeven schijnt te vallen, omdat koolzuur

bij de waarnemingstemperatuur  $21^{\circ}$  zelf vloeibaar kan worden gemaakt, maar die juist daarom ons interessant voorkomt, vinden we bij KUNDT weinig opgaven.

Ten slotte werden nog enkele waarnemingen gedaan over Water-Lucht, welke evenwel geen voldoende overeenstemmende resultaten leverden.

In 't algemeen werden zoowel bij stijgenden als bij dalenden druk stijghoogten gemeten; de in beide gevallen verkregen uitkomsten stemmen goed overeen, evenals de waarden, met verschillende capillairen verkregen.

Uit de door hem verkregen resultaten trekt KUNDT ten slotte de volgende conclusies:

10. De oppervlakte-energie tusschen vloeistof en damp neemt voor de onderzochte stoffen aanzienlijk af met stijgenden druk.

20. De verandering per atmosfeer druk-toename is bij lage drukken grooter dan bij hooge,

30. en is bij éézelfde vloeistof voor verschillende gassen verschillend. Dit blijkt duidelijk uit het volgende tabeltje, waarin  $\delta_{100}$  de gemiddelde afname der capillaire energie per atmosfeer druk-toename voorstelt tusschen 0 en 100 atmosferen.

Ether-Waterstof	Ether-Lucht
$\delta_{100} = 0.0028$	$\delta_{100} = 0.0077$
0.0030	0.0076
Alcohol-Waterstof	Alcohol-Lucht
$\delta_{100} = 0.0027$	$\delta_{100} = 0.0066$
0.0027	
Chloorcalc.-opl.-Waterstof	Chloorcalc.-opl.-Lucht
$\delta_{100} = 0.0028$	$\delta_{100} = 0.0061$
	0.0059

De proeven met ether en waterstof heb ik herhaald met ongeveer denzelfden toestel als KUNDT gebruikte. Uit de hieronder gegeven reeks waarnemingen is te zien, dat de uitkomsten ongeveer dezelfde zijn geweest.

$$r_1 = 0.0640 \text{ m.m. } r_2 = 0.454 \text{ m.m. } r_3 = 1.72 \text{ m.m. } f = 9^\circ,5$$

p.	h.	$\sigma$ .	$\delta$	$\delta$ (KUNDT)
1	77.82	1.949		
10	76.72	1.919	0.0033	} 0.0031
20	75.61	1.880	30	
30	74.52	1.851	29	
40	73.49	1.823	28	
50	72.50	1.797	26	
60	71.69	1.774	23	} 0.0023
70	70.94	1.754	20	
75	70.60	1.744	0.0020	

De kolom  $\delta$  geeft de afname der volgens KUNDT's formule berekende oppervlakte-spanning per atmosfeer druktoename. De laatste kolom geeft dezelfde afname, zooals die door KUNDT is gevonden.

Voor mengsels van ether en waterstof blijkt dus bij gewone temperatuur de stijghoogte waarschijnlijk eerst bij drukken boven 750 atmosferen nul te worden, drukken dus, die buiten het bereik der gewone experimenten vallen.

Het was dus wenschelijk, een geval te onderzoeken, waar het geheele verloop van de stijghoogte met den druk bij het persen van een gas op eene vloeistof met gewone hulpmiddelen kan worden nagegaan.

Zulk een onderzoek wordt in Hoofdstuk V—VII beschreven, terwijl in Hoofdstuk I—IV de beschouwingen worden meegedeeld, tot welke dit onderzoek aanleiding gaf.

## HOOFDSTUK I.

### Het $\psi$ -vlak en de Plooi punten.

Tot een zoowel theoretisch als proefondervindelijk grondig onderzoek der mengsels werd in 1889 de weg gebaad door VAN DER WAALS' „*Théorie Moléculaire d'une substance composée de deux matières*” <sup>1)</sup>, met welke in het volgende de door KUNDT onderzochte verschijnselen zullen worden in verband gebracht. Volgens deze theorie wordt het gedrag van een mengsel bij iedere temperatuur bepaald door den vorm van een oppervlak, het z.g.  $\psi$ -vlak ( $\psi$  is de *Vrije Energie* van het mengsel),

Op dit oppervlak worden de *coëxisterende fasen* aangewezen door die punten die een gemeenschappelijk raakvlak bezitten. Laat men zulk een raakvlak over het oppervlak voortrollen, dan worden telkens twee bij elkaar behorende raakpunten bepaald, welke achtereenvolgende punten zich aaneenschakelen tot de z.g. *binodale lijn*, en, althans voor bepaalde temperaturen, ten slotte samenvallen in het *plooi punt*. Dat plooi punt is dus gekarakteriseerd door de omstandigheid, dat daar de coëxisterende fasen identiek worden.

<sup>1)</sup> Arch. Néerl. XXIV. Kon. Ak. Febr. 1889.

Gaat men, om een mengsel van twee stoffen te verkrijgen bij eene bepaalde temperatuur, gelegen tusschen de kritische temperaturen der beide stoffen, uit van één der stoffen en voegt men daaraan telkens nieuwe hoeveelheden der tweede stof toe, terwijl men steeds er voor zorgt, dat vloeistof- en dampphase beide aanwezig zijn en in evenwicht verkeereren, dan doorloopt iedere phase een tak van de binodale lijn, en als de proef ver genoeg wordt voortgezet, zal men ten slotte het met de beschouwde temperatuur corresponderende plooi punt bereiken.

De uitkomsten dezer theorie werden aan het experiment getoetst door KUENEN <sup>1)</sup>. Bij proeven verricht met verschillende mengsels van  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , vond hij reeds in 1893 <sup>2)</sup> werkelijk voor ieder dier mengsels eene *Plooi puntstemperatuur*; deze bleek te liggen tusschen de kritische temperaturen der bestanddeelen.

De kennis van de juiste beteekenis van den plooi puntstoestand is voor de beoordeeling van de door KUNDT het eerst onderzochte verschijnselen van het grootste belang.

Wat KUNDT noemde: het „durch blosse Druckzunahme in den CAGNIARD DE LA TOUR'schen Zustand überführen” moet dus op het standpunt der theorie van VAN DER WAAIS genoemd worden: *het maken van een mengsel, waarvoor de waarnemingstemperatuur de plooi puntstemperatuur is.*

KUENEN <sup>3)</sup> gebruikte, om de uitkomsten zijner zoeven

1) Kon. Ak. 1892, '93, '94, '94, '95. Comm. Leid. Lab. 4, 7, 8, 11, 13, 16, 17. Phil. mag. '97.

2) Arch. Néerl XXVI. Dissert. Leiden 1892.

3) K. Ak. v. Wet. Sept. 94. Comm. Leiden Lab. 13.

genoemde onderzoekingen aanschouwelijk voor te stellen het *p-t-diagram*. De lijn, die den plooi puntsdruk aangeeft als functie der temperatuur, wordt de *Plooi puntslijn* genoemd.

In fig. 1 wordt zij voorgesteld door de kromme lijn *AB*, die de kritische punten *A* en *B* der beide stoffen verbindt. In *A* en *B* eindigen de dampspanningslijnen *I* en *II* der zuivere componenten. Tusschen deze dampspanningslijnen liggen lijnen van dergelijke beteekenis, die betrekking hebben op mengsels.

Gaat men bij geschikt gekozen temperatuur  $T_1$  uit van een zeker mengsel, dan neemt men door verminderen van volume, dus door opvoeren van den druk, weldra het beginpunt der condensatie waar. Bij verder samenpersen komt men in een gebied, waar twee fasen naast elkaar bestaan, totdat ten slotte alleen eene homogene vloeistofphase overblijft: dit geeft het eindpunt der condensatie.

Zet men de bij verschillende temperaturen voor eenzelfde mengsel verkregen begin- en eindpunten der condensatie op het diagram uit, dan verkrijgt men eene lusvormige lijn, die *grenslijn* genoemd wordt, omdat binnen deze lijnen het mengsel niet meer als homogene phase bestaan kan.

Elke grenslijn raakt de plooi puntslijn in het plooi punt van het bijbehorende mengsel en bestaat uit twee takken, waarvan de één eene verzadigde gasphase, de ander eene verzadigde vloeistofphase voorstelt. Gelijksoortige takken snijden elkaar in het algemeen niet, daarentegen gaan door ieder punt van de door de dampspanningslijnen en de plooi puntslijn begrensde area, één gas- en één vloeistoftak van twee verschillende grenslijnen. De met deze beide grenslijnen overeenkomende gehalten zijn die der twee fasen,

die in het gegeven punt — dus bij de gegeven  $p$  en  $t$  — coëxisteeën.

Wij hebben hier het geval besproken, waarin alle plooi-punttemperaturen tusschen de twee kritische begrepen zijn. Latere proeven, door KUENEN verricht met  $C_2H_6$  en  $N_2O$  1), hebben intusschen geleerd, dat de plooi-punttemperatuur van een mengsel ook buiten de kritische temperaturen der componenten kan liggen, eene omstandigheid, die dan ook met de theorie van VAN DER WAALS in overeenstemming werd bevonden en reeds in 1880 door VAN DER WAALS werd voorspeld 2). Treedt nu de kromme lijn  $AB$  buiten de grenzen, gevormd door de ordinaten der kritische punten  $A$  en  $B$ , dan is tweeërlei mogelijk. In fig. 2 is voorgesteld het geval, dat de plooi-puntslijn zich tot beneden de laagste der beide kritische temperaturen uitstrekt, en de grenslijnen van alle mengsels binnen de dampdruklijnen der enkelvoudige stoffen vallen. Voor een zeker mengsel  $C$  is dan de plooi-punttemperatuur lager dan voor ieder ander. In dit geval — het tweede dus, dat wij beschouwen — ziet men gemakkelijk in, wat er geschiedt, wanneer men bij eene temperatuur  $T_1$  gelegen tusschen  $T_C$  en  $T_A$ , uitgaat van eene enkelvoudige stof, en telkens nieuwe hoeveelheden eener tweede stof toevoegt. Scheiding in twee fasen blijft bestaan, tot een eerste plooi-punt  $P_1$  bereikt wordt. Bij verdere toevoeging blijft de massa homogeen tot een tweede plooi-punt  $P'_1$  wordt bereikt. Van dat oogenblik af aan treedt opnieuw splitsing in twee

1) Phil. Mag. 1895, 40 p. 173—194. Comm. Leid. Lab. 16.

2) „Overeenk. Eigensch.” Kon. Ak. 1890.

phasen op, die bestaan blijft totdat opnieuw eene zuivere stof is verkregen.

In het derde geval daarentegen (fig. 3) strekt de plooiptskromme zich tot voorbij de hoogste kritische temperatuur  $T_B$  uit, doch bevinden zich wederom de grenslijnen van alle mengsels binnen de dampdruklijnen der enkelvoudige stoffen. Hier is eene maximale plooiptskromtemperatuur  $T_D$  voorhanden; voor temperaturen tusschen  $T_B$  en  $T_D$  bestaan er weer twee plooipten  $P_2$  en  $P'_2$ , maar nu is het gebied, waar twee fasen coëxisteeren, *tusschen* de beide plooipten gelegen, terwijl daarbuiten steeds maar één fase bestaanbaar is.

In de drie tot nu toe besproken gevallen, waarin de grenslijnen allen tusschen de beide dampspanningslijnen gelegen zijn, verandert de druk steeds in dezelfde richting, wanneer men, uitgaande van ééne der zuivere stoffen, steeds meer van de andere toevoegt.

Niet altijd evenwel liggen alle grenslijnen tusschen de dampspanningslijnen in; de reeds bovengenoemde proeven over  $C_2H_6$  en  $N_2O$  hebben ook dat geleerd. Zoowel theoretisch als experimenteel is het vastgesteld, dat er dan bij iedere temperatuur een mengsel bestaat, dat van het begin tot het einde der condensatie geen druktoename vertoont, omdat de beide coëxisterende fasen voortdurend dezelfde samenstelling hebben. Al naar gelang het gebied der grenslijnen zich tot boven de hoogste, of beneden de laagste dampspanningslijn uitstrekt, is de constante druk, waaronder de condensatie plaats heeft, resp. een maximum- (vierde geval) of een minimum-druk (vijfde geval).

Men zou kunnen meenen, dat elk der beide laatste gevallen eigenlijk zou moeten worden gesplitst in drie



anderen al naarmate de plooi puntstemperaturen vallen geheel tusschen, of ten deele boven, of ten deele onder de kritische temperaturen der enkelvoudige stoffen.

Dit is echter niet het geval. Uit de nieuwste mededeeling van VAN DER WAALS<sup>1)</sup> blijkt n.l., dat de plooi puntlijn altijd moet voldoen aan deze voorwaarde, dat een voerstraal uit den oorsprong van het *p-t-diagram* (het absolute nulpunt) slechts één snijpunt er mee kan vertoonen.

Passen we dit toe bij het beschouwen van de mogelijke vormen der plooi puntlijn, dan is het duidelijk, dat het geval van *Maximum-dampspanning* niet kan voorkomen, dan in combinatie met het geval van minimum-plooi puntstemperatuur, zooals in het geval van  $C_2H_6$  en  $N_2O$  (fig. 4, geval 4).

In dit geval is het gemakkelijk uit het diagram te zien, dat wanneer we bij eene temperatuur beneden de laagste kritische temperatuur uitgaan van eene zuivere vloeistof  $C_2H_6$ , door toevoegen van telkens nieuwe hoeveelheden der tweede, de dampdruk van het mengsel niet steeds in dezelfde richting blijft veranderen, maar na een maximum geworden te zijn, in omgekeerde richting gaat veranderen, tot men is gekomen tot de zuivere tweede stof.

Bij de temperatuur  $T_c$  zal voor één bepaald mengsel de plooi puntstoestand worden waargenomen, doch bij verdere toevoeging treedt weer scheiding in twee fasen op, er wordt ook nu een mengsel van maximum-dampspanning bereikt, waarna de dampspanning afneemt tot zuiver  $N_2O$  is verkregen.

1) Kon. Ak. v. Wet. November '97.

Bij temperaturen tusschen  $T_C$  en  $T_M$  wordt eerst een plooi punt bereikt; daarna wordt het mengsel homogeen, om zich eerst nadat een tweede plooi punt bereikt is, weer in twee fasen te splitsen. Ook nu zal een punt van maximum-dampdruk gevonden worden, voordat zuiver  $N_2O$  is verkregen.

Boven  $T_M$  wordt geen punt van maximumdruk meer gevonden.

Nog zal mogelijk zijn de in fig. 5 afgebeelde combinatie van minimum-dampspanning en maximum-plooi puntstemperatuur (geval 5), waarvoor evenals voor geval 4, gemakkelijk de bijzonderheden uit het diagram zijn af te leiden.

## HOOFDSTUK II.

### Beschouwingen over het verloop der Stijghoogte met den Druk.

Alle paren van met elkaar in evenwicht verkeerende fasen worden gevonden door het  $p$ - $t$ -diagram. Bij eene bepaalde waarde van  $t$ , kan  $p$  ondubbelzinnig de coëxisterende fasen aangeven, dus ook de capillaire energie van het aanrakingsoppervlak dier fasen.

Deze energie zal bij bekende dichtheid der fasen gevonden kunnen worden uit de stijghoogten, met behulp van de formule

$$\sigma = \frac{1}{2} g H (\rho_V - \rho_D) r_1$$

waarin  $H$  de met  $p$  en  $t$  overeenkomende *werkelijke* stijghoogte is, terwijl  $\rho_V$  en  $\rho_D$  de densiteiten zijn van de beide fasen, die met het punt  $(p, t)$  in het  $p$ - $t$ -diagram overeenkomen.

Zijn de stijghoogten,  $h$ , bij verschillende temperaturen en drukkingen bepaald, zoo kunnen de uitkomsten van zoo'n onderzoek uitgezet worden in een  $p$ - $h$ -diagram, dat dan voor een reeks van temperaturen het verloop der stijghoogte met den druk voorstelt.

Het is a priori te voorzien, dat er tusschen de beide diagrammen,  $p$ - $h$  en  $p$ - $t$ , een zeker verband moet bestaan,

in dezen zin, dat bijzonderheden in den loop der plooi-puntslijn aanleiding zullen geven tot bijzonderheden in het verloop der  $p$ - $h$ -lijn.

Ten einde deze bijzonderheden op te sporen, zullen we voor de verschillende in het vorige hoofdstuk genoemde vormen der plooi-puntslijn nagaan, welke bijzonderheden de  $p$ - $h$ -lijn bij verschillende temperaturen zal vertoonen en daarbij uitgaan van het uit mijne proeven af te leiden resultaat, dat de stijghoogte bij het plooi-punt (waarvan de waarde, daar het een quotiënt van twee oneindig kleinen is, twijfelachtig zou kunnen schijnen), *nul* wordt <sup>1)</sup>.

Beschouwen we allereerst in het eerste diagram de dampdruklijnen der zuivere stoffen; in het tweede diagram (verg. fig. 6—9) komen hiermee overeen de twee stijghoogte-lijnen  $A$  en  $B$  der zuivere vloeistoffen, die het verloop van stijghoogte en dampdruk bij verschillende temperaturen aangeven.

Iedere  $p$ - $h$ -lijn strekt zich nu tusschen de bij de bepaalde temperatuur behoorende punten dezer beide lijnen uit.

In het meest eenvoudige geval (geval 1, Hoofdstuk I) waar de plooi-puntslijn geen bijzonderheden vertoont, (zie fig. 1), zal voor temperaturen  $T_0$  beneden de laagste der beide kritische temperaturen  $T_A$  voor geen enkel mengsel de plooi-puntstoestand bereikt worden, zoodat nergens eene stijghoogte *nul* zal gevonden worden. De  $p$ - $h$ -lijn loopt dus van het door de bestaande temperatuur bepaalde punt der eerste stijghoogte-lijn, naar het bijbehoorende punt der tweede. Bij de temperatuur  $T_A$  eindigt de  $p$ - $h$ -lijn bij het

<sup>1)</sup> Vergel. Hoofdst. IV, pag. 46.

kritisch punt der tweede component, terwijl voor iedere temperatuur  $T_1$  tusschen  $T_A$  en  $T_B$  de  $p$ - $h$ -lijn eindigt in een plooi punt. De lijn is snijdend geteekend, in overeenstemming met het resultaat der theoretische ontwikkeling in Hoofdstuk IV, pag. 47. (Zie fig. 6).

Beschouwen we nu den vorm der plooi puntlijn, zooals in fig. 2 is weergegeven. (geval 2, Hoofdstuk I).

Bij temperaturen beneden  $T_C$  bestaat er weer geen plooi punt, en behoort dus bij iedere mengverhouding eene bepaalde stijghoogte. Bij de temperatuur  $T_C$  komt de  $p$ - $h$ -lijn tot samenvalling met de abscissen-as, (en wel *rakende* — vergelijk Hoofdstuk IV, pag. 49), terwijl voor temperaturen  $T_1$  tusschen  $T_C$  en  $T_A$  er twee plooi punten zijn, zoodat de  $p$ - $h$ -lijn uit twee stukken bestaat. Tusschen  $T_A$  en  $T_B$  is één dezer stukken verdwenen, en boven  $T_B$  beide, daar dan geen vloeistof meer mogelijk is. De hier genoemde bijzonderheden der  $p$ - $h$ -lijn worden voorgesteld in fig. 7.

Het geval, in fig. 3 aangegeven (geval 3, Hoofdstuk I), waar zich de plooi puntlijn tot boven de hoogste der kritische temperaturen uit strekt, geeft bij temperaturen tusschen  $T_B$  en  $T_D$  evenzeer twee plooi punten; in dat geval hebben we dus eene  $p$ - $h$ -lijn, welke zich tusschen de beide plooi puntdrukken uitstrekt. (zie fig. 8.)

Thans hebben we nog na te gaan den vorm der  $p$ - $h$ -lijn, in geval er, als in fig. 4 (geval 4, Hoofdstuk I,  $C_2H_6$  en  $N_2O$ ), een maximum-dampdruk bestaat, gecombineerd met minimum-plooi punttemperatuur. De  $p$ - $h$ -lijnen nemen in dat geval den vorm aan, die in fig. 9 is aangegeven. Bij de temperatuur  $T_C$  wordt, als we uitgaan van de zuivere vloeistof  $C_2H_6$ , door toevoeging van  $N_2O$  eerst het plooi-

punt *C* bereikt, waarvoor de stijghoogte *nul* wordt. Bij verdere toevoeging van  $N_2O$  stijgt de vloeibare phase weder op; er wordt een maximum-druk bereikt, waarna de stijghoogte-lijn terugkeert, en de druk gaat afnemen totdat zuiver  $N_2O$  is verkregen.

Bij temperaturen boven  $T_C$  bestaan er twee plooi punten; de stijghoogte lijn valt dus uiteen in twee stukken, waarvan het ééne bij  $T_A$  verdwijnt; het andere stuk der *p-h*-lijn vertoont beneden  $T_M$  nog steeds een punt van maximum-druk. Bij de temperatuur  $T_M$  eindigt het *verticaal*-snijdend <sup>1)</sup> in het plooi punt, en bij nog hoogere temperaturen wordt geen punt van maximum-druk meer bereikt.

Bij temperaturen  $T_0$  beneden  $T_C$  bestaat geen plooi punt meer; echter zullen daar eene minimum-stijghoogte, en een maximum-druk, althans op niet te grooten afstand beneden  $T_C$ , nog worden waargenomen.

Ten slotte geval 5 van Hoofdstuk I. Ook hiervoor is gemakkelijk aan te geven, hoe het verloop zal zijn. Voor temperaturen op eenigen afstand beneden  $T_A$  loopt de stijghoogtelijn tusschen de beide lijnen voor de zuivere componenten, en vertoont een maximum-stijghoogte en een minimum-druk. Bij temperaturen tusschen  $T_B$  en  $T_D$  eindigt de stijghoogtelijn in twee plooi punten, maar vertoont boven  $T_M$  niet meer een minimum-druk.

---

1). Vergel. Hoofdst. IV, pag. 48

### HOOFDSTUK III.

---

#### Thermodynamische Theorie der Capillariteit van een mengsel van twee stoffen.

Het scheen mij wenschelijk, te onderzoeken wat omtrent de  $p$ - $h$ -lijn, die het onderwerp van mijne metingen vormt, theoretisch af te leiden zou zijn.

In zijne *Thermodynamische Theorie der Capillariteit* 1) heeft VAN DER WAALS uit de leer van het thermodynamisch evenwicht de capillariteitstheorie eener enkelvoudige stof ontwikkeld.

In dit hoofdstuk en in het volgende is naar zijn voorbeeld eene „Thermodynamische Theorie der Capillariteit van een mengsel van twee stoffen” opgesteld. Zooveel mogelijk heb ik daarbij den gang van VAN DER WAALS' ontwikkeling gevolgd, en ten einde noodelooze uitbreiding te voorkomen, mij onthouden van herhaling van reeds door hem gegeven uiteenzettingen.

In dit hoofdstuk wordt de uitdrukking voor de Capillaire Energie afgeleid; in hoofdstuk IV de waarde er van in de nabijheid van het plooi punt, alsmede hoe de stijghoogte en de capillaire energie in de nabijheid van het plooi punt met den druk veranderen.

---

1) Verh. der K. Ak. v. Wet. I. 8. Z. f. Phys. Chem. XIII, 4, 657.

Evenals VAN DER WAAALS 1) beginnen we, met de *Vrije Energie*  $\varepsilon - \eta\tau$  te zoeken voor elk punt eener massa, uit vloeistof en damp bestaande.

Voor een punt te midden eener homogene phase is  $\varepsilon$  alleen afhankelijk van de mengverhouding  $x$  en de dichtheid  $\delta$  daar ter plaatse. In de grenslaag echter zal  $\varepsilon$  bovendien afhangen van de waarden, die  $x$  en  $\delta$  in de omringende punten hebben.

Zijn  $M_1$  en  $M_2$  2) de molecuair-gewichten der beide componenten, dan is het gemiddeld molecuair-gewicht van het mengsel met de mengverhouding  $x$ :

$$M_x = M_1(1-x) + M_2 x.$$

Nemen we nu als eenheid van volume

$$M_1 V_{1.0} = M_2 V_{2.0} = M_x V_{x.0} = 1;$$

en noemen we de dichtheid  $\delta = M\rho$ , zoodat  $\rho$  voorstelt: het aantal gram-moleculen per volume-eenheid. De partiële dichtheden der componenten zijn dan

$$M_1(1-x)\rho \text{ en } M_2 x\rho.$$

We gaan nu eerst de potentiële energie zoeken.

### 1. *Potentiële Energie eener homogene massa.* 3)

Voor eene enkelvoudige stof is per massa-eenheid:

$$d^2\varepsilon = \frac{1}{2} \delta dv F(r)dr,$$

als  $F(r)$  de aantrekking is tusschen 2 massa-eenheden op den afstand  $r$ .

1) Voor de verwijzingen naar de Thermodyn. Theorie zie Z. f. Phys. Chem. XIII 4.

2) Vgl. Th. Mol. Arch. Neerl. XXIV, p. 4-5.

3) Vgl. Th. Theorie, p. 665 e. v.



Dus voor de moleculaire hoeveelheid

$$d^2 \Sigma = \frac{1}{2} M \rho \int M dv F(r) dr.$$

Noemen we nog  $M^2 F(r) = \phi(r)$ , zoodat  $\phi(r)$  de aantrekking is tusschen twee moleculaire hoeveelheden, dan komt dus:

$$d^2 \varepsilon = \frac{1}{2} \rho \int dv \phi(r) dr.$$

Beschouwen we nu de moleculaire hoeveelheid  $M_x$  van het mengsel, dan bestaat onze  $d^2 \varepsilon$  uit 4 deelen.

We hebben n.l. te maken met de potentiële Energie:

1e van  $M_1 (1-x)$  gr. der 1e component, in een medium der 1e component met partiële dichtheid  $\delta_1 = M_1 (1-x) \rho$ :

$$\begin{aligned} d^2 \varepsilon_{11} &= \frac{1}{2} M_1 (1-x) \delta_1 \int dv F_{11}(r) dr \\ &= \frac{1}{2} (1-x)^2 \rho \int dv \phi_{11}(r) dr. \end{aligned}$$

2e van  $M_2 x$  gr. der 2e component, in medium 1e component met partiële dichtheid  $\delta_1$ :

$$d^2 \varepsilon_{21} = \frac{1}{2} x (1-x) \rho \int dv \phi_{21}(r) dr$$

3e van  $M_1 (1-x)$  gr. 1e component in medium 2e component met partiële dichtheid  $\delta_2 = M_2 x \rho$ :

$$d^2 \varepsilon_{12} = \frac{1}{2} (1-x) x \rho \int dv \phi_{12}(r) dr.$$

4e van  $M_2 x$  gr. 2e component met partiële dichtheid  $\delta_2$ :

$$d^2 \varepsilon_{22} = \frac{1}{2} x^2 \rho \int dv \phi_{22}(r) dr.$$

zoodat, daar  $\phi_{21}(r) = \phi_{12}(r)$  is, we verkrijgen:

$$d^2 \varepsilon_x = \frac{1}{2} \rho \int dv [(1-x)^2 \phi_{11}(r) + 2x(1-x) \phi_{12}(r) + x^2 \phi_{22}(r)] dr.$$

<sup>1)</sup> Notatie Analoog aan  $a_{11}$   $a_{12}$   $a_{22}$  der Théorie Mol. Arch Néerl. XXIV pag. 4.

Integratie naar  $dr$  en  $dv$  (dit laatste door invoering van concentrische bolschillen  $4\pi r^2 (dr)$  geeft, als we weer stellen <sup>1)</sup>):

$$\Phi(r) dr = -d\zeta(r) \text{ en } 2\pi r \zeta(r) dr = -d\psi(r)$$

$$\varepsilon_x = C_x - a_x \rho$$

waarin

$$C_x = C_1 (1-x) + C_2 x$$

$$a_x = a_{11} (1-x)^2 + 2 a_{12} x (1-x) + a_{22} x^2.$$

$C_1$  en  $C_2$  zijn resp. de potentiële energie van  $M_1$  gr. 1e component en  $M_2$  gr. 2e component bij oneindige verdunning, en  $a_x$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$  hebben dezelfde beteekenis als in de „Théorie Moléculaire”.

De hier gevonden uitdrukking is dus van toepassing op punten te midden der homogene vloeistof- resp. dampphase.

## 2. Potentiële Energie voor een punt der oppervlakte-laag.

De massa-eenheid  $M_x$  is daar samengesteld uit  $(1-x)$  massa-eenheden der eerste, en  $x$  massa-eenheden der tweede component, welke beide deelen we afzonderlijk gaan beschouwen.

Zijn de mengverhouding en de dichtheid binnen de vloeistof resp.  $x_1$  en  $\rho_1$ , die binnen den damp  $x_2$  en  $\rho_2$ , en die van het beschouwde punt  $x$  en  $\rho$ .

We denken ons nu  $M_1$  gr. der 1e component binnen de vloeistofmassa, en dus met de Potentiële Energie

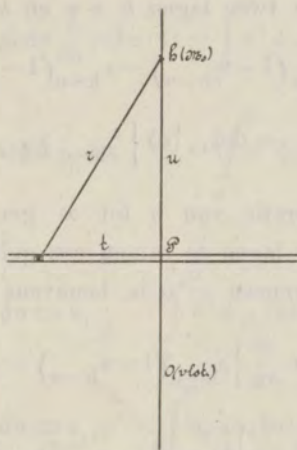
$$\varepsilon'_1 = C_1 - a_{11} \rho_1 (1-x_1) - a_{12} \rho_1 x_1.$$

1) Vergelijk l. c. p. 666.

Brengen we nu deze massa naar een punt in de oppervlakte laag, daarbij op de hoogte  $h$  overwinnende eene kracht  $f(h)$ , dan wordt daar de Potentiëele Energie 1):

$$\varepsilon' = \varepsilon'_1 + \frac{1}{2} \int_0^h f(h) dh.$$

Om  $f(h)$  op te maken, noemen we weer de aantrekking tusschen twee moleculaire hoeveelheden der 1<sup>e</sup> component  $\Phi_{11}(r)$ , en de wederzijdsche aantrekking der beide componenten  $\Phi_{12}(r)$ .



De aantrekking der  $M_1$  gr. 1<sup>e</sup> stof in  $h$  (zie fig.) door den ring, met straal  $t$  om  $P$  beschreven, is dan

$$\rho_{h-u} \left\{ (1-x_{h-u}) \Phi_{11}(r) + x_{h-u} \Phi_{12}(r) \right\} 2\pi u du dr.$$

Integratie naar  $r$  van  $r = u$  tot  $r = \infty$  geeft voor de

1) Vergelijk l. c. p. 665 e. v.

aantrekking der geheele laag  $du$ , als weer gesteld wordt:

$$\varphi_{11}(r) dr = -d\zeta_{11}(r), \text{ en}$$

$$\varphi_{12}(r) dr = -d\zeta_{12}(r), \text{ enz.}$$

$$\rho_{h-u} \left\{ (1-x_{h-u}) \zeta_{11}(u) + x_{h-u} \zeta_{12}(u) \right\} 2\pi u du,$$

of, als weer wordt ingevoerd

$$2\pi u du \zeta_{11}(u) = -d\psi_{11}(u), \text{ enz.}$$

$$-d\psi_{11}(u) \rho_{h-u} (1-x_{h-u}) - d\psi_{12}(u) \rho_{h-u} x_{h-u}$$

Combinatie van twee lagen  $h+u$  en  $h-u$  geeft:

$$\begin{aligned} -d\psi_{11}(u) \left\{ \rho_{h-u} (1-x_{h-u}) - \rho_{h+u} (1-x_{h+u}) \right\} \\ -d\psi_{12}(u) \left\{ \rho_{h-u} x_{h-u} - \rho_{h+u} x_{h+u} \right\} \end{aligned}$$

Partiële integratie van 0 tot  $\infty$  geeft voor de aantrekking van alle lagen te samen een geïntegreerden term; die voor beide grenzen = 0 is, benevens den integraal

$$\begin{aligned} f(h) = \int \psi_{11}(u) \cdot du \cdot \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \rho_{h-u} (1-x_{h-u}) - \rho_{h+u} (1-x_{h+u}) \right\} \\ + \int \psi_{12}(u) du \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \rho_{h-u} x_{h-u} - \rho_{h+u} x_{h+u} \right\}. \end{aligned}$$

Nog is 1)

$$\rho_{h-u} x_{h-u} = \rho_h x_h - \frac{u}{1} \frac{\partial}{\partial h} (\rho x)_h + \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial h^2} (\rho x)_h - \frac{u^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial h^3} (\rho x)_h + \dots$$

$$\rho_{h+u} x_{h+u} = \rho_h x_h + \frac{u}{1} \frac{\partial}{\partial h} (x \rho)_h + \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^2}{\partial h^2} (x \rho)_h + \frac{u^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial h^3} (x \rho)_h + \dots$$

1) Vergelijk l. c. p. .

dus

$$\rho_{h-u} x_{h-u} - \rho_{h+u} x_{h+u} = -2 \frac{u}{1} \frac{\partial}{\partial h} (\rho x)_h - 2 \frac{u^3}{3!} \frac{\partial^3}{\partial h^3} (\rho x)_h \dots$$

$$\text{of } \frac{\partial}{\partial u} (\rho_{h-u} x_{h-u} - \rho_{h+u} x_{h+u}) = -2 \frac{\partial}{\partial h} (\rho x)_h - 2 \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3}{\partial h^3} (\rho x)_h$$

wanneer we de hoogere termen weglaten.

Evenzoo voor

$$\frac{\partial}{\partial u} \left\{ \rho_{h-u} (1-x_{h-u}) - \rho_{h+u} (1-x_{h+u}) \right\}.$$

Zoodat we krijgen

$$\begin{aligned} f(h) = & -2 \int_0^\infty \psi_{11}(u) du \frac{\partial}{\partial h} \rho(1-x) - \int_0^\infty u^2 \psi_{11}(u) du \frac{\partial^3}{\partial h^3} \rho(1-x) \\ & - 2 \int_0^\infty \psi_{12}(u) du \frac{\partial}{\partial h} \rho x - \int_0^\infty u^2 \psi_{12}(u) du \frac{\partial^3}{\partial h^3} \rho x. \end{aligned}$$

Voeren we nog in

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \psi_{11}(u) du &= a_{11}; & \int_0^\infty u^2 \psi_{11}(u) du &= c_{11}; \\ \int_0^\infty \psi_{12}(u) du &= a_{12}; & \int_0^\infty u^2 \psi_{12}(u) du &= c_{12}; \end{aligned}$$

Waar de notaties  $c_{11}$ ,  $c_{11}$ ,  $c_{11}$  voor de drie grootheden die in de plaats komen voor  $c$  bij een enkelvoudige stof, analoog aan  $a_{11}$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{11}$ , gekozen zijn:

dan is

$$\begin{aligned} f(h) = & -2 a_{11} \frac{\partial \rho(1-x)}{\partial h} - c_{11} \frac{\partial^3 \rho(1-x)}{\partial h^3} \\ & - 2 a_{12} \frac{\partial \rho x}{\partial h} - c_{12} \frac{\partial^3 \rho x}{\partial h^3} \end{aligned}$$

en dus

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^h f(h) dh &= -a_{11} \left[ \rho(1-x) \right]_0^h - \frac{c_{11}}{2} \left[ \frac{\partial^2 \rho(1-x)}{\partial h^2} \right]_0^h \\ &\quad - a_{12} \left[ \rho x \right]_0^h - \frac{c_{12}}{2} \left[ \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right]_0^h \\ &= -a_{11} \left\{ \rho(1-x) - \rho_1(1-x_1) \right\} - \frac{1}{2} c_{11} \frac{\partial^2 \rho(1-x)}{\partial h^2} \\ &\quad - a_{12} \left\{ \rho x - \rho_1 x_1 \right\} - \frac{1}{2} c_{12} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \end{aligned}$$

Immers de beide laatste termen worden = 0 bij de onderste grens.

Zoo wordt dus

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= C_1 - a_{11} \rho_1(1-x_1) - a_{12} \rho_1 x_1 + \frac{1}{2} \int f(h) dh \\ &= C_1 - a_{11} \rho(1-x) - a_{12} \rho x \\ &\quad - \frac{1}{2} c_{11} \frac{\partial^2 \rho(1-x)}{\partial h^2} - \frac{1}{2} c_{12} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \end{aligned}$$

Zoo ook voor  $M_2$  gr. der 2<sup>e</sup> component:

$$\begin{aligned} \varepsilon'' &= C_2 - a_{12} \rho(1-x) - a_{22} \rho x \\ &\quad - \frac{1}{2} c_{12} \frac{\partial^2 \rho(1-x)}{\partial h^2} - \frac{1}{2} c_{22} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \end{aligned}$$

En dus voor de hoeveelheid van het mengsel:

$$M_x = M_1(1-x) + M_2 x$$

verkrijgen wij

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= C_x - a_x \rho - \frac{1}{2} \left[ c_{11}(1-x) \frac{\partial^2 \rho(1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \\ &\quad \left. + c_{12} \left\{ (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + x \frac{\partial^2 \rho(1-x)}{\partial h^2} \right\} \right]. \end{aligned}$$

Hadden we eene phase met de in  $h$  bestaande  $x$  en  $\rho$ , dan was de Potentiële Energie

$$E_x = C_x - a_x \rho$$

en nu is dus gevonden:

$$\begin{aligned} \varepsilon = E - \frac{1}{2} \left[ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \\ \left. + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right] \end{aligned}$$

### 3. *Integral der Vrije Energie. — Onderzoek van het Evenwicht.*

De eenige verandering, in de Vrije Energie gebracht door de veranderlijkheid van  $x$  en  $\rho$ , is de toevoeging van den term

$$\begin{aligned} - \frac{1}{2} \left[ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \\ \left. + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right] \end{aligned}$$

Noemen we  $\psi$  de werkelijke Vrije Energie, en  $f(\rho x)$  dat deel ervan, dat alleen van  $x$  en  $\rho$  op de plaats zelf afhangt, dan is dus <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \psi = f(\rho x) - \frac{1}{2} \left[ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \\ \left. + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right] \end{aligned}$$

1) Vergelijk l. c. p. 670.

De totale hoeveelheden der beide componenten worden voorgesteld door

$$\int \rho x \, dh \quad \text{en} \quad \int \rho (1-x) \, dh$$

en de totale Vrije Energie door

$$\int \rho \left[ f(\rho x) - \frac{1}{2} \left\{ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right\} \right] dh.$$

Opdat er nu evenwicht zij, moet deze laatste een minimum wezen, zoodat

$$\delta \int \rho \left[ f(\rho x) - \frac{1}{2} \left\{ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right\} \right] dh = 0$$

moet zijn voor alle variaties van  $x$  en  $\rho$  die voldoen aan

$$\int \rho x \, dh = \text{const.} \quad \text{en} \quad \int \rho (1-x) \, dh = \text{const.}$$

Dus voor *willekeurige* <sup>1)</sup> variaties van  $x$  en  $\rho$ , moet

$$\delta J = \delta \int \rho \left[ f(\rho x) - \frac{1}{2} \left\{ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right\} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x \right] dh = 0.$$

$$\delta_\rho J = \int \delta_\rho \left[ f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{1}{2} \left\{ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right\} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x \right] dh -$$

1) I. c. p. 670. Vgl. Th. Mol. Arch. Neerl. XXIV p. 8-9.



$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \int c_{11} \rho (1-x) \delta_\rho \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} dh \\
& -\frac{1}{2} \int c_{12} \rho x \delta_\rho \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} dh \\
& -\frac{1}{2} \int c_{22} \left\{ \rho (1-x) \delta_\rho \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + \rho x \delta_\rho \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right\} dh.
\end{aligned}$$

Deze laatste drie integralen zijn door partiële integratie <sup>1)</sup> terug te brengen tot:

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \int \delta_\rho \left\{ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \\
\left. + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right\} dh
\end{aligned}$$

1) Vergelijk l. c. p. 671.

Hier volgt de omzetting van één der drie:

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \int c_{22} \rho x \delta_\rho \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} dh &= -\frac{1}{2} \int c_{22} \rho x \frac{\partial}{\partial h} \left( \delta_\rho \frac{\partial \rho x}{\partial h} \right) dh = \\
&= -\frac{1}{2} \left[ c_{22} \rho x \delta_\rho \frac{\partial \rho x}{\partial h} \right]_+ + \frac{1}{2} \int c_{22} \frac{\partial \rho x}{\partial h} \delta_\rho \frac{\partial \rho x}{\partial h} dh = \\
&= -\frac{1}{2} \left[ c_{22} \rho x \delta_\rho \frac{\partial \rho x}{\partial h} \right]_+ + \frac{1}{2} \int c_{22} \frac{\partial \rho x}{\partial h} \frac{\partial}{\partial h} \delta_\rho (\rho x) dh = \\
&= -\frac{1}{2} \left[ c_{22} \rho x \delta_\rho \frac{\partial \rho x}{\partial h} \right]_+ + \frac{1}{2} \left[ c_{22} \frac{\partial \rho x}{\partial h} \delta_\rho (\rho x) \right]_+ \\
&\quad - \frac{1}{2} \int c_{22} \delta_\rho (\rho x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} dh. = \\
&= -\frac{1}{2} \int c_{22} x \delta_\rho \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} dh.
\end{aligned}$$

De geïntegreerde termen worden bij beide grenzen = 0.

zoodat

$$\begin{aligned} \delta_{\rho} J = \int \delta \rho \left[ f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x \right. \\ \left. - \left\{ c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \right. \\ \left. \left. + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right\} \right] dh = 0 \end{aligned}$$

Op dezelfde wijze wordt verkregen

$$\begin{aligned} \delta_x J = \int \delta x \cdot \rho \left[ \frac{\partial f}{\partial x} + \mu_1 - \mu_2 + c_{22} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - c_{22} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right. \\ \left. + c_{12} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} - c_{12} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right] dh = 0. \end{aligned}$$

De beide voorwaarden voor het evenwicht worden dus

$$\begin{aligned} \text{(I). } 0 = f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x - c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \\ - c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} - c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} - c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(II). } 0 = \frac{\partial f}{\partial x} + \mu_1 - \mu_2 + c_{11} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - c_{22} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \\ + c_{12} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} - c_{12} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \end{aligned}$$

Combinatie van (I) met (II) geeft:

$$\text{(III). } 0 = f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - x \frac{\partial f}{\partial x} - \mu_1 - c_{11} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - c_{12} \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2}$$

Voor de beide homogene fasen, die met elkaar in evenwicht zijn, hebben

$$f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - x \frac{\partial f}{\partial x} = \mu_1$$

en 
$$\frac{\partial f}{\partial x} = \mu_2 - \mu_1$$

dezelfde waarde, zooals blijkt uit (II) en uit (III) (welke laatste alleen voor dit doel werd afgeleid), daar dan

$$\frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \text{ en } \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \text{ wegvallen.}$$

#### 4. Onderzoek van den druk.

Voor het evenwicht vonden we de beide voorwaarden (I). en (II).

$$\begin{aligned} \text{(I).} \quad & f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x = \\ & = c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} + c_{22} x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + \\ & c_{12} (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} + c_{12} x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \end{aligned}$$

Voeren we in 't eerste lid  $v$  als veranderlijke in, in plaats van  $\rho$ , terwijl we voor  $f(\rho x)$  schrijven

$$-\int p \, dv + \varphi(x) \quad ^1)$$

dan wordt de vergelijking I: <sup>2)</sup>

$$-\int p \, dv + \varphi(x) + pv - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x = \sum c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}$$

<sup>1)</sup> Vgl. Th. Mol. Arch. Néerl. XXIV, pag. 10.

<sup>2)</sup> Ter bekorting schrijven wij voortaan  $\sum c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 ( )}{\partial h^2}$  in plaats van de de 4 termen.

Differentiëren we deze vergelijking, door  $d$  steeds de totale differentiaal voorstellende:

$$-p dv + \left[ - \int \left( \frac{\partial p}{\partial x} dx \right) dv + \frac{\partial \phi}{\partial x} dx \right] + p dv + v dp \\ + (\mu_1 - \mu_2) dx = d \sum c_{i1} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}$$

of

$$\frac{\partial f}{\partial x} + v dp + (\mu_1 - \mu_2) dx = \sum - c_{i1} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} dx \\ + \sum c_{i1} (1-x) d \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}.$$

Door hiervan af te trekken

$$(II). \quad \left( \frac{\partial f}{\partial x} + \mu_1 - \mu_2 \right) dx = \sum - c_{i1} \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} dx,$$

$$\text{krijgen wij} \quad v dp = \sum c_{i1} (1-x) d \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}$$

$$\text{of} \quad dp = \sum c_{i1} \rho (1-x) d \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}.$$

En dit geeft na integratie:

$$(IV.) \quad p - p_1 = \sum c_{i1} \left[ \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 \right].$$

Hier is  $p_1$  de druk in de vloeistof, d.w.z. de gewone uitwendige druk, terwijl  $p$  niet is de werkelijk bestaande druk in de grenslaag, maar de druk die zou bestaan in eene homogene phase met de  $\rho$  en  $x$  van het beschouwde punt der oppervlakte-laag.

##### 5. De Capillaire Energie.

Voor het berekenen der Capillaire Energie moeten we nu, zooals VAN DER WAALS <sup>1)</sup> heeft aangetoond, kennen

$$\varepsilon - \eta \tau + p_1 v = \varepsilon - \eta \tau + p v + (p_1 - p) v.$$

<sup>1)</sup> Vgl. l. c. p. 680.

Vroeger hebben we gevonden

$$\varepsilon - \eta \tau = f(x, \rho) + \frac{1}{2} \Sigma c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2},$$

en daar volgens (I)

$$f(x, \rho) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} = \mu_1 (1-x) + \mu_2 x - \Sigma c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2},$$

zoo komt nu

$$\varepsilon - \eta \tau + p v = \mu_1 (1-x) + \mu_2 x - \frac{1}{2} \Sigma c_{11} (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}.$$

Volgens (IV) is

$$(p_1 - p)v = \frac{p_1 - p}{\rho} = - \Sigma c_{11} \left[ (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - \frac{1}{2\rho} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 \right].$$

zoodat dus

$$\varepsilon - \eta \tau + p_1 v = \mu_1 (1-x) + \mu_2 x - \frac{1}{2} \Sigma c_{11} \left[ (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 \right].$$

De Capillaire Energie wordt nu evenals bij VAN DER WAALS gevonden

$$\sigma = \int_0^\infty \rho dh. \frac{1}{2} \Sigma c_{11} \left[ \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 - (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right]$$

of, als we alle termen schrijven:

$$(V). \sigma = \frac{1}{2} c_{11} \int_0^\infty dh. \left[ \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 - \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} c_{22} \int_0^\infty dh \left[ \left( \frac{\partial \rho x}{\partial h} \right)^2 - \rho x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} c_{12} \int_0^\infty dh \left[ 2 \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \frac{\partial \rho x}{\partial h} - \rho x \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} - \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} \right]$$

en, daar door partiële integratie blijkt, dat de beide helften der integraal gelijk zijn:

$$(VIa). \sigma = c_{11} \int_0^{\infty} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 dh + 2c_{12} \int_0^{\infty} \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \frac{\partial \rho x}{\partial h} dh \\ + c_{22} \int_0^{\infty} \left( \frac{\partial \rho x}{\partial h} \right)^2 dh.$$

$$(VIb). \sigma = -c_{11} \int_0^{\infty} \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2} dh - c_{12} \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 x (1-x)}{\partial h^2} dh \\ - c_{12} \int_0^{\infty} \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} dh - c_{22} \int_0^{\infty} \rho x \frac{\partial^2 \rho x}{\partial h^2} dh.$$

## HOOFDSTUK IV.

### De Capillaire Energie in de nabijheid van het Plooi punt.

DOOR VAN DER WAALS is voor eene enkele stof de oplossing gegeven voor de vergelijkingen die het evenwicht der capillaire laag — de opvolgende dichtheden — bepalen in de nabijheid van den kritischen toestand. Het laat zich verwachten, dat bij den plooi puntstoestand de oplossing ook te vinden is voor de capillaire laag tusschen de twee fasen van een mengsel, die bij de plooi puntstemperatuur, doch bij een druk even beneden den plooi puntdruk optreden. Immers de fasen in de nabijheid van het plooi punt verschillen slechts oneindig weinig in gehalte en dichtheid, en zij worden in het plooi punt identiek, terwijl bij het isothermisch afnemen der capillariteit van mengsels de druk eene dergelijke rol speelt, als de temperatuur bij de verandering der capillariteit van eene enkelvoudige stof.

Het ligt dus voor de hand, te beproeven, eene oplossing van de twee simultane differentiaal-vergelijkingen, die het evenwicht der capillaire laag bij een mengsel bepalen, te vinden door ontwikkeling in reeksen, die met de machten van het verschil in dichtheid opklimmen.

Dit denkbeeld is aan de volgende ontwikkeling ten grondslag gelegd.

7. Om nu de waarde van  $\sigma$  in de nabijheid van het plooi punt te vinden, gaan we onderzoeken, welke daar de betrekking is tusschen  $\rho$  en  $x$  éénerzijds, en  $h$  anderzijds, in de grenslaag.

We hebben gevonden

$$p_1 - p = \frac{1}{2} \sum c_{11} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 - \sum c_{11} \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2},$$

$$\frac{1}{2} \sum c_{11} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 = p_1 - p + \sum c_{11} \rho (1-x) \frac{\partial^2 \rho (1-x)}{\partial h^2}.$$

Evenwichtsvoorwaarde (I) geeft

$$\sum c_{11} (1-x) \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h^2} = f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x,$$

en dus

$$\sum c_{11} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 = 2 \rho \left[ p_1 v - p v + f(\rho x) + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x \right].$$

Voor de vloeistof is

$$0 = f(\rho_1 x_1) - \rho_1 \frac{\partial f_1}{\partial \rho} - \mu_1 (1-x_1) - \mu_1 x_1$$

zoodat

$$\text{VII. } \sum c_{11} \left( \frac{\partial \rho (1-x)}{\partial h} \right)^2 = 2 \rho \left[ p_1 V - p_1 V_1 + f(\rho x) - f(\rho_1 x_1) + \mu_1 (x - x_1) - \mu_2 (x - x_1) \right].$$

De beide leden dezer vergelijking hangen af  $x$  en  $\rho$ ; in de grenslaag is echter bovendien  $x$  een functie van  $\rho$ , zoodat beide leden ten slotte als functies van  $\rho$  zijn te beschouwen.



We zullen nu onderstellen dat deze functie naar de machten van  $\rho_h - \rho_1$  ontwikkeld kan worden, zoodat

$$x_h = x_1 + \left(\frac{\partial x}{\partial \rho}\right)_1 (\rho_h - \rho_1) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial \rho^2}\right) (\rho_h - \rho_1)_2 + \dots$$

8. Beschouwen we nu eerst het eerste lid

$$\Sigma c_{11} \left(\frac{\partial \rho(1-x)}{\rho h}\right)^2,$$

Hierin kunnen we schrijven

$$\frac{d \rho x}{dh} = x \frac{d \rho}{dh} + \rho \frac{d x}{d \rho} \frac{d \rho}{dh} = \left(x + \rho \frac{d x}{d \rho}\right) \frac{d \rho}{dh}$$

$$\text{en } \frac{d \rho(1-x)}{dh} = (1-x) \frac{d \rho}{dh} - \rho \frac{d x}{d \rho} \frac{d \rho}{dh} = \left(1-x - \rho \frac{d x}{d \rho}\right) \frac{d \rho}{dh},$$

zoodat verkregen wordt:

$$\begin{aligned} \Sigma c_{11} \left(\frac{\partial \rho(1-x)}{d h}\right)^2 &= \left[ c_{11} \left\{1-x - \rho \frac{d x}{d \rho}\right\}^2 + c_{22} \left\{x + \rho \frac{d x}{d h}\right\}^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 c_{12} \left\{1-x - \rho \frac{d x}{d \rho}\right\} \left\{x + \rho \frac{d x}{d \rho}\right\} \right] \left(\frac{d \rho}{d h}\right)^2 \end{aligned}$$

of

$$\text{(VIII).} \quad \Sigma c_{11} \left(\frac{\partial \rho(1-x)}{\partial h}\right)^2 = P \left(\frac{d \rho}{d h}\right)^2.$$

waar  $P$  den vorm tusschen haakjes aangeeft.

Dicht bij het plooi punt veranderen  $x$  en  $\rho$  maar weinig in de grenslaag. We mogen dus, als we dicht genoeg bij het plooi punt zijn, in  $P$  de  $x$  en  $\rho$  door de grenswaarden  $x_0$  en  $\rho_0$  vervangen.

Wat  $\frac{d x}{d \rho}$  betreft, ook hiervoor is het zeer waarschijnlijk, dat wij op oneindig weinig van de eerste orde na de waarde  $\left(\frac{d x}{d \rho}\right)_0$  voor het plooi punt mogen nemen. Dit sluit n.l. de

onderstelling in zich, dat althans op oneindig kleinen van hoogere orde na, in de onmiddellijke nabijheid van het plooi punt, voor de achtereenvolgende in de oppervlaktelaag bestaande fasen, de bij elkaar behoorende  $x$  en  $\rho$  worden gevonden in de projectie der gemeenschappelijke raaklijn, die men op het  $\psi$ -vlak kan brengen aan de bij elkaar behoorende punten der binodale lijn.

En van deze onderstelling zou de werkelijke toestand in de onmiddellijke nabijheid van het plooi punt alleen kunnen afwijken, indien daar  $\frac{d^2 x}{d \rho^2}$  ergens  $\infty$  kan worden, wat niet waarschijnlijk is. Dat dit niet het geval is werd ook reeds aangenomen in de ontwikkeling van  $x_h$  naar machten van  $\rho_h - \rho_1$  op blz. 35. In het plooi punt zelf moet de lijn, die op het  $\psi$ -vlak de fasen verbindt, welke de oppervlaktelaag vormen, overgaan in dezelfde limiet, als de gemeenschappelijke raaklijn der twee coëxisterende fasen: de raaklijn aan het plooi punt.

Zeker is het wenschelijk, na te gaan, wat men omtrent de capillaire verschijnselen bij een mengsel met de zoeven genoemde, voor de hand liggende onderstelling, kan afleiden.

9. Beschouwen we nu het tweede lid der vergelijking (VII)

$$2 \rho [p_1 v - p_1 v_1 + f(\rho x) - f(\rho_1 x_1) + (\mu_1 - \mu_2)(x - x_1)]$$

Den vorm [ ] noemen we F. Deze is eene functie van  $x$  en  $\rho$ , zoodat met inachtneming van de afhankelijkheid van  $x$  en  $\rho$  in de oppervlaktelaag, F is te beschouwen als functie van  $\rho$ , met parameters afhingende van  $x^1$  en  $\rho_1$ ,

Ontwikkelen we nu  $F$  naar opklimmende machten van  $\rho - \rho_1$

$$\begin{aligned} \text{IX } F = F_1 + (\rho - \rho_1) & \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_1 + \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_1 \left( \frac{\partial x}{\partial \rho} \right)_1 \right] \\ & + \frac{1}{2} (\rho - \rho_1)^2 \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial x} \frac{\partial x}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \left( \frac{\partial x}{\partial \rho} \right)^2 \right]_1 \\ & + \frac{1}{3!} (\rho - \rho_1)^3 \left[ \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^3} + 3 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^2 \partial x} \frac{\partial x}{\partial \rho} + 3 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho \partial x^2} \left( \frac{\partial x}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} \left( \frac{\partial x}{\partial \rho} \right)^3 \right]_1 \\ & + \frac{1}{4!} (\rho - \rho_1)^4 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \dots \dots \dots \right]_1 + \dots \dots \dots \end{aligned}$$

In analogie met hetgeen bij de grenslijn van eene zuivere stof in de nabijheid der kritische temperatuur het geval is <sup>1)</sup>, zal in (VIII)  $P$  eindig, en  $\frac{d\rho}{dh}$  van de tweede orde zijn, dus  $F$  van de vierde orde. Het blijkt dan ook dat  $F_1$ , en de eerste coëfficiënt reeds vanzelf voor den vloeistoftak wegvallen, terwijl de tweede en de derde coëfficiënt in het plooi punt *nul* worden.

Voor  $\rho = \rho_1$  wordt  $x = x_1$  en  $F = 0$ , zoodat  $F_1 = 0$ ; verder

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = -\frac{p_1}{\rho^2} + \frac{\partial f}{\partial \rho} = -\frac{p_1 - p}{\rho^2}, \quad \text{dus} \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_1 = 0,$$

$$\text{en} \quad \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \mu_1 - \mu_2, \quad \text{dus} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_1 = 0.$$

<sup>1)</sup> Vergelijk l. c. p. 691.

Zoo worden de beide eerste termen dus reeds *nul* voor den vloeistoftak. Voor het plooi punt zelf verdwijnen ook de volgende twee termen, wegens de eigenschappen van het plooi punt:

$$\left[ \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial x} \frac{dx}{dv} \right]_0 = 0$$

$$\left[ \frac{\partial^2 f}{\partial v dx} + \frac{\partial^2 f}{dx^2} \frac{dx}{dv} \right]_0 = 0$$

$$\left[ \frac{\partial^3 f}{\partial v^3} + 3 \frac{\partial^3 f}{\partial v^2 \partial x} \frac{dx}{dv} + 3 \frac{\partial^3 f}{\partial v \partial x^2} \left( \frac{dx}{dv} \right)^2 + \frac{\partial^3 f}{dx^3} \left( \frac{dx}{dv} \right)^3 \right] = 0.$$

Door hierin te substituëeren  $v = \frac{1}{\rho}$ , gaan deze betrekkingen over in

$$\left[ \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \rho \partial x} \frac{dx}{d\rho} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial f}{\partial \rho} \right]_0 = 0$$

$$\left[ \frac{\partial^2 f}{\partial \rho \partial x} + \frac{\partial^2 f}{dx^2} \frac{dx}{d\rho} \right]_0 = 0$$

$$\left[ \frac{\partial^3 f}{\partial \rho^3} + 3 \frac{\partial^3 f}{\partial \rho^2 \partial x} \frac{dx}{d\rho} + 3 \frac{\partial^3 f}{d\rho^2 dx^2} \left( \frac{dx}{d\rho} \right)^2 + \frac{\partial^3 f}{dx^3} \left( \frac{dx}{d\rho} \right)^3 + \frac{3}{\rho} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \rho \partial x} \right\} \right]_0 = 0.$$

Met behulp hiervan vindt men, dat in het plooi punt de coëfficiënten van  $(\rho - \rho_1)^2$  en  $(\rho - \rho_1)^3$  *nul* worden.

In de buurt van het plooi punt worden dus deze coëfficiënten oneindig klein, zoodat we moeten houden:

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2!} (\rho - \rho_1)^2 \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial x} \frac{dx}{d\rho} + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \left( \frac{dx}{d\rho} \right)^2 \right]_1 \\ &+ \frac{1}{3!} (\rho - \rho_1)^3 \left[ \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^3} + 3 \dots \right]_1 \\ &+ \frac{1}{4!} (\rho - \rho_1)^4 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \dots \right]_1 \end{aligned}$$

Op gelijke wijze als bij VAN DER WAALS <sup>1)</sup> wordt nu in het volgende aangetoond, dat de drie hier geschreven termen van dezelfde orde van grootheid zijn, en tot één kunnen worden gecombineerd.

We hebben voor de beide fasen nog als evenwichtsvoorwaarden:

$$(1) \quad \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_2$$

$$(2) \quad \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_2$$

$$(3) \quad \left( f + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - x \frac{\partial f}{\partial x} \right)_1 = \left( f + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} - x \frac{\partial f}{\partial x} \right)_2$$

Schrijft men (3) in den vorm

$$p_1 (v_2 - v_1) + f(\rho_2, x_2) - f(\rho_1, x_1) + (\mu_1 - \mu_2) (x_2 - x_1) = 0$$

dan ziet men, dat ook voor de gasphase

$$F_2 = 0$$

geheel overeenkomende met het theorema van MAXWELL-CLAUSIUS bij eene zuivere stof.

Tevens volgt uit (1) en (2)

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_2 = 0 \quad \text{en} \quad \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_2 = 0$$

Door weer  $F_2$ ,  $\left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_2$  en  $\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_2$  te ontwikkelen naar machten van  $\rho_2 - \rho_1$ , komt men tot de volgende drie betrekkingen:

$$(XI) \quad 0 = \frac{1}{2!} (\rho_2 - \rho_1)^2 \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial x} \frac{dx}{d\rho} + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \left( \frac{dx}{d\rho} \right)^2 \right\}_1 +$$

1) Vergelijk l. c. p. 691-92.

$$+ \frac{1}{3!} (\rho_2 - \rho_1)^3 \left[ \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^3} + 3 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^2 \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1$$

$$+ \frac{1}{4!} (\rho_2 - \rho_1)^4 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^3 \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1 + \dots$$

$$(XII) \quad 0 = (\rho_2 - \rho_1) \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial x} \frac{d x}{d \rho} \right]_1$$

$$+ \frac{1}{2!} (\rho_2 - \rho_1)^2 \left[ \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^3} + 2 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^2 \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \frac{\partial^3 F}{\partial \rho \partial x^2} \left( \frac{d x}{d \rho} \right)^2 \right]_1$$

$$+ \frac{1}{3!} (\rho_2 - \rho_1)^3 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 3 \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^3 \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1 + \dots$$

$$(XIII) \quad 0 = (\rho_2 - \rho_1) \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial x} + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \frac{d x}{d \rho} \right]_1$$

$$+ \frac{1}{2!} (\rho_2 - \rho_1)^2 \left[ \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^2 \partial x} + 2 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho \partial x^2} \frac{d x}{d \rho} + \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} \left( \frac{d x}{d \rho} \right)^2 \right]_1$$

$$+ \frac{1}{3!} (\rho_2 - \rho_1)^3 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^3 \partial x} + 3 \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^2 \partial x^2} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1 + \dots$$

Verwaarloozen we weer de hoogere termen, dan is hieruit te verkrijgen door combinatie van: (XI), (XII) en (XIII):

$$(XIV) \quad \frac{1}{2!} \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1 = \frac{1}{4!} (\rho_2 - \rho_1)^2 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \dots \right]_1$$

$$(XV) \quad \frac{1}{3!} \left[ \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^3} + 3 \frac{\partial^3 F}{\partial \rho^2 \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1 = \frac{2}{4!} (\rho_2 - \rho_1) \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + \dots \right]_1$$

Door hiervan gebruik te maken, komt er dus voor vergelijking (X).

$$F = \frac{1}{4!} (\rho - \rho_1)^2 (\rho_2 - \rho_1)^2 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^3 \partial x} \frac{d x}{d \rho} + \dots \right]_1$$

$$- \frac{2}{4!} (\rho - \rho_1)^3 (\rho_2 - \rho_1) \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \dots \right]_1$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{4!} (\rho - \rho_1)^3 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + 4 \dots \right]_1 = \\
 & = \frac{1}{4!} (\rho_1 - \rho)^2 (\rho - \rho_2)^2 \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + \dots \right]_1.
 \end{aligned}$$

10. *Betrekking tusschen  $\rho$  en  $h$ .*

Zoo is dus nu de vergel. (VII) ontwikkeld tot:

$$P \left( \frac{d\rho}{dh} \right)^2 = \frac{1}{4!} \rho \left[ \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} + \dots \right]_1 (\rho_1 - \rho)^2 (\rho - \rho_2)^2,$$

of

$$(XVI). \quad \left( \frac{d\rho}{dh} \right)^2 = A^2 (\rho_1 - \rho)^2 (\rho - \rho_2)^2,$$

waarin we in de buurt van het plooi punt voor  $A$  de waarde mogen stellen, die in het plooi punt geldt.

Uit (XVI) vinden we nu de betrekking, die in de oppervlaktelaag bestaat tusschen  $\rho$  en  $h$ . Daartoe integreeren we

$$\frac{d\rho}{(\rho_1 - \rho)(\rho - \rho_2)} = -A dh.$$

dus

$$\frac{\rho - \rho_2}{\rho_1 - \rho} = C e^{-A(\rho_1 - \rho_2)h}.$$

Rekenen we  $h$  van zoodanige hoogte in de grenslaag uit, waar  $\rho = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2)$ , dan wordt  $C = 1$ . Dus

$$\rho = \frac{\rho_1 e^{-z} + \rho_2 e^{+z}}{e^{-z} + e^{+z}}$$

waarin

$$z = \frac{1}{2} A (\rho_1 - \rho_2) h.$$

De voor  $\rho$  gevonden uitdrukking is nog te vervormen tot

$$(XVII). \quad \rho = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2) + \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2) \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}$$

11. We hebben bij de gegeven ontwikkeling voor  $\frac{d\rho x}{dh}$  geschreven

$$\left(x + \rho \frac{dx}{d\rho}\right) \frac{d\rho}{dh},$$

en hebben den factor  $\left(x + \rho \frac{dx}{d\rho}\right)$  als constant beschouwd. <sup>1)</sup>

Onder diezelfde onderstelling  $\frac{dx}{d\rho} = \frac{x_1 - x_2}{\rho_1 - \rho_2}$  kunnen we nu ook de wet der veranderlijkheid van  $x$  met  $h$  afleiden

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dh} &= \frac{dx}{d\rho} \frac{d\rho}{dh} = \frac{x_1 - x_2}{\rho_1 - \rho_2} \frac{1}{2} (\rho_1 - \rho_2) \frac{-4 \frac{dz}{dh}}{(e^z + e^{-z})^2} \\ &= \frac{1}{2} (x_1 - x_2) \frac{-4 \frac{dz}{dh}}{(e^z + e^{-z})^2} \end{aligned}$$

en dus

$$x = \frac{1}{2} (x_1 + x_2) + \frac{1}{2} (x_1 - x_2) \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}$$

Hier is nu  $x$  geheel uitgedrukt in  $x_1$ ,  $x_2$  en  $h$ , daar we

$$z = \frac{1}{2} Ah (\rho_1 - \rho_2)$$

ook schrijven kunnen

$$z = \frac{1}{2} Bh (x_1 - x_2)$$

Evenzoo kunnen we verkrijgen

$$\rho x = \frac{1}{2} (\rho_1 x_1 + \rho_2 x_2) + \frac{1}{2} (\rho_1 x_1 - \rho_2 x_2) \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}$$

$$\text{waar } z = \frac{1}{2} Ch (\rho_1 x_1 - \rho_2 x_2),$$

en

$$\begin{aligned} \rho(1-x) &= \frac{1}{2} \{ \rho_1(1-x_1) + \rho_2(1-x_2) \} \\ &\quad + \frac{1}{2} \{ \rho_1(1-x_1) - \rho_2(1-x_2) \} \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}, \end{aligned}$$

$$\text{waar } z = \frac{1}{2} Dh \{ \rho_1(1-x_1) - \rho_2(1-x_2) \}.$$

<sup>1)</sup> Zie pag. 35.



We vinden aldus de betrekkingen

$$A(\rho_1 - \rho_2) = B(x_1 - x_2) = C(\rho_1 x_1 - \rho_2 x_2) \\ = D \{ \rho_1(1 - x_1) - \rho_2(1 - x_2) \}$$

als gevolg van de onderstelling  $\frac{dx}{d\rho} = \text{Constant}$ .

Tot dezelfde conclusie komen wij, door aan te nemen, dat voor een mengsel de dikte der grenslaag een bepaalde grootte is, die voor de beide bestanddeelen dezelfde wezen moet.

Beschouwen we, naar het voorbeeld van VAN DER WAAALS <sup>1)</sup> als grenzen der overgangslaag voor de eerste component twee lagen, waarin de partiële dichtheden zijn

$$\rho'_1(1 - x'_1) \text{ en } \rho'_2(1 - x'_2),$$

zoodanig dat

$$\rho_1(1 - x_1) - \rho'_1(1 - x'_1) = \frac{1}{m_1} \{ \rho_1(1 - x_1) - \rho_2(1 - x_2) \}$$

$$\rho'_2(1 - x'_2) - \rho_2(1 - x_2) = \frac{1}{m_2} \{ \rho_1(1 - x_1) - \rho_2(1 - x_2) \};$$

waar  $m_1$  en  $m_2$  zeer groote getallen zijn, zoodat de gekozen dichtheden als practisch met de werkelijke grensdichtheden samenvallend zijn te beschouwen.

Nemen we als grenzen der overgangslaag voor de tweede component evenzoo twee lagen, welker partiële dichtheden zijn

$$\rho''_1 x''_1 \text{ en } \rho''_2 x''_1$$

zoodanig dat weer

$$\rho_1 x_1 - \rho''_1 x''_1 = \frac{1}{m_1} (\rho_1 x_1 - \rho_2 x_2)$$

$$\rho''_1 x''_1 - \rho_2 x_2 = \frac{1}{m_2} (\rho_1 x_1 - \rho_2 x_2)$$

waar  $m_1$  en  $m_2$  dezelfde groote getallen zijn als boven.

1) Vergelijk l. c. pag. 697.

Voor de dikte der grenslaag voor de eerste stof komt dan

$$h_1 = \frac{-2}{D \{ \rho_1 (1-x_1) - \rho_2 (1-x_2) \}} l / m_1 m_2$$

en voor de tweede stof

$$h_2 = \frac{-2}{C \{ \rho_1 x_1 - \rho_2 x_2 \}} l / m_1 m_2$$

Zal dus voor beide componenten de dikte der grenslaag dezelfde zijn, dan moet

$$C \{ \rho_1 x_1 - \rho_2 x_2 \} = D \{ \rho_1 (1-x_1) - \rho_2 (1-x_2) \} \text{ enz.}$$

12. We kunnen nu met behulp van (XVII) de oppervlakte-energie  $\sigma$  gaan zoeken.

Aan het einde van het vorige hoofdstuk is voor  $\sigma$  gevonden <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \text{(VIa). } \sigma = c_{11} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\rho(1-x)}{dh} \right)^2 dh + 2c_{12} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho(1-x)}{dh} \frac{d\rho x}{dh} dh \\ + c_{22} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\rho x}{dh} \right)^2 dh; \end{aligned}$$

en dus volgens (VIII) (blz. 35.)

$$\sigma = P_0 \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\rho}{dh} \right)^2 dh.$$

Differentiatie van (XVII) naar  $h$  geeft:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dh} &= \frac{1}{2} (\rho_1 - \rho_2) \frac{dz}{dh} \frac{4}{(e^z + e^{-z})^2} \\ &= A (\rho_1 - \rho_2)^2 \frac{1}{(e^z + e^{-z})^2}; \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Blz. 32.

en na substitutie in  $\sigma$  komt:

$$\sigma = P_0 \int_{-\infty}^{\infty} A^2 (\rho_1 - \rho_2)^4 \frac{dh}{(e^z + e^{-z})^4}$$

$$\sigma = 2P_0 A_1 (\rho_1 - \rho_2)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{(e^z + e^{-z})^4}$$

$$(XVIII) \quad \sigma = \frac{1}{6} P_0 A (\rho_1 - \rho_2)^3 = C (\rho_1 - \rho_2)^3$$

waarin

$$C = \frac{1}{6} \sqrt{\sum c_{i1} \left[ (1 - x_0) - \rho_0 \left( \frac{dx}{d\rho} \right)_0 \right]^2} \sqrt{\frac{1}{4!} \rho_0 \left( \frac{d^4 F}{d\rho^4} \right)_0}$$

13. *Afhankelijkheid tusschen  $\rho_1 - \rho_2$ ,  $\sigma$  en  $h$  eenerzijds en den druk anderzijds.*

We hebben dus nu gevonden, dat in de buurt van het plooi punt de oppervlakte-energie kan worden voorgesteld door

$$\sigma = C (\rho_1 - \rho_2)^3.$$

Daar echter ons doel is, de afhankelijkheid na te gaan tusschen  $\sigma$  en den druk in de nabijheid van het plooi punt, moeten we onderzoeken, hoe daar het dichtheidsverschil van den druk afhangt.

Uit het onderzoek van KORTEWEG <sup>1)</sup> over plooi punten volgt, dat de projectie der binodale lijn op het raakvlak aan het  $\psi$ -vlak in het plooi punt gebracht, in de nabijheid van dat plooi punt in het algemeen wordt voorgesteld door de betrekking:

$$\xi = -2 \frac{e_5}{d_3} \eta^2$$

1) D. J. Korteweg, „Ueber Faltenpunkte.“ Akad. v. Wiss. Wien XCVIII Kon. Ak. v. W. Juli '89. Arch. Neerl. XXIV,

als we de raaklijn, aan de binodale lijn in 't plooi punt getrokken, als  $\eta$ -as, de normaal als  $\xi$ -as kiezen. De constanten  $d_3$  en  $e_5$  zijn hier de waarden, welke  $\frac{3}{3!} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \xi \partial \eta^2}$  resp.  $\frac{1}{4!} \frac{\partial^4 \psi}{\partial \eta^4}$  in het plooi punt hebben.

Daar in het plooi punt de richtingscoëfficiënten van het raakvlak  $\frac{\partial \psi}{\partial v}$  en  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  nooit oneindig worden, zal ook de projectie der binodale lijn op het  $x$ - $v$ -vlak hetzelfde karakter hebben, slechts zal de parameter van de parabool een andere wezen.

De hier voorkomende constanten hebben in het algemeen eindige waarden. In het algemeen voorkomende geval kan dus deze betrekking ons dienen, om de afhankelijkheid van  $\eta$ , (en zoo die van  $\rho_1 - \rho_2$ , dat met  $\eta$  van dezelfde orde van grootheid is), van  $p$  te bepalen.

Noemen we  $\pi = p - p_k$ , waar  $p_k$  de plooi puntsdruk is, en  $p$  de druk, bepaald door de  $x$  en  $\rho$  van de achtereenvolgende punten der  $\xi$ -as.

Ontwikkelen we nu  $\pi$  naar  $\xi$ :

$$\pi = \xi \frac{\partial \pi}{\partial \xi} + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2 \pi}{\partial \xi^2} + \dots$$

Daar in 't algemeen  $\frac{\partial \pi}{\partial \xi}$  eene eindige waarde heeft, mogen we voor kleine  $\xi$  schrijven:

$$\pi = \alpha \xi$$

Zoo krijgen we dus de betrekking

$$\rho_1 - \rho_2 = B \pi^{1/2},$$

en dus

$$\sigma = D \pi^{3/2};$$

De lijn, die in een  $\sigma$ - $p$ -diagram het verloop van  $\sigma$  met  $p$  aangeeft, *eindigt rakend aan de  $p$ -as in het plooi punt.*

Daar de stijghoogte steeds gevonden wordt door

$$h = c \frac{\sigma}{\rho_1 - \rho_2},$$

zoo zal in het algemeen in de buurt van het plooi punt gelden:

$$h = E (\rho_1 - \rho_2)^2 = G \pi$$

zoodat de  $p$ - $h$ -lijn in het plooi punt *snijdend* eindigt. Hier van is in Hoofdstuk II reeds gebruik gemaakt voor het teekenen der figuren 6—9.

In het algemeen voorkomende geval blijken dus oppervlakte-energie en capillaire stijghoogte van  $p$  af te hangen volgens geheel dezelfde wet, die bij enkelvoudige stoffen bestaat voor de afhankelijkheid tusschen  $\sigma$  en  $h$  éénerzijds en  $T$  anderzijds.

Gaan we nu de beide bijzondere gevallen na, die zich in den loop der plooi puntlijn kunnen voordoen.

#### 14. *Geval van Mengsels met Maximum-Dampspanning.*

Zooals door VAN DER WAALS <sup>1)</sup> is aangetoond, komt dit geval voor, wanneer de raaklijn, in het plooi punt aan de binodale lijn getrokken, evenwijdig met het  $v$ - $\psi$ -vlak

Dan gaat, daar de daarbij gebruikte differentiaal-quotienten niets bijzonders vertoonen, de ontwikkeling naar KORTEWEG nog door, waarbij evenwel nu de  $\nu$  door  $v - v_k$ , de  $\xi$  door  $x - x_k$  mag worden vervangen. Dus

$$x - x_k = A (v - v_k)^2$$

of 
$$x - x_k = A_1 (\rho - \rho_k)^2 = \frac{1}{2} A_1 (\rho_1 - \rho_2)^2$$

<sup>1)</sup> Kon. Ak. v. Wet, Mei '95.

In dit geval wordt echter de afhankelijkheid tusschen  $-x_k$  en  $\pi$  eene andere, daar, zooals door VAN DER WAALS<sup>1)</sup> is aangetoond,  $\frac{\partial P}{\partial x}$  in dit geval in het plooi punt *nul* wordt.

Derhalve

$$\pi = \frac{1}{2} (x - x_k)^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

zoodat nu verkregen wordt

$$\pi = C' (\rho_1 - \rho_2)^4 \text{ of } \rho_1 - \rho_2 = B' \pi^{1/4}$$

en dus

$$\sigma = D' \pi^{3/4}$$

$$h = G' \pi^{1/2}$$

In dit geval eindigen dus de  $\rho$ -lijn en de  $h$ -lijn beiden *loodrecht snijdend* in het plooi punt, waarvan bij de beschouwingen in Hoofdstuk II reeds gebruik is gemaakt (zie pag. 16 en fig. 9).

#### 15. *Geval van Minimum-Plooi-punts-temperatuur.*

Dit geval komt voor, wanneer eene plooi zich in twee deelen splitst. Zooals VAN DER WAALS<sup>2)</sup> heeft aangewezen bestaat dan de binodale lijn uit twee takken, die elkaar in plooi punt *doorsnijden*, terwijl de lijn van constanten druk als derde tak door het snijpunt loopt, en geen der beide takken raakt. Dan gaat dus de zooeven gegeven ontwikkeling niet meer door. Nemen we de raaklijn aan de lijn van constanten druk als  $\eta$ -as, de normaal als  $\xi$ -as, dan wordt de vergelijking der plooi-puntslijn van den vorm

$$a \xi^2 + b \xi \eta + c \eta^2 = 0$$

1) Kon. Ak., Mei '95.

2) Ibid.

waarin  $\xi$  en  $\eta$  van dezelfde orde zijn. Toch kan nog steeds worden geschreven

$$\pi = \xi \frac{\partial \pi}{\partial \xi}$$

en

$$\rho_2 - \rho_1 = \alpha \eta$$

zoodat dus nu  $\rho_2 - \rho_1$  en  $\pi$  van dezelfde orde blijken.

$$\rho_2 - \rho_1 = B^n \pi.$$

Derhalve

$$\sigma = D^n \pi^3$$

en

$$h = G^n \pi^2.$$

In dit geval zullen dus, zoowel de  $\sigma$ -lijn als de  $h$ -lijn *in het plooi punt aan de p-as rakende eindigen*. Bij de beschouwingen op blz. 15, Hoofdstuk II, en in de figuren 7 en 9, is hiervan reeds gebruik gemaakt.

## HOOFDSTUK V.

### Het mengsel.

Het kwam er eerst vooral op aan, niet zoozeer voor mengsels van willekeurige stoffen den vorm der  $p$ - $h$ -lijn na te gaan, als wel het *nul* worden der stijghoogte in het plooi punt waar te nemen. Om nu met zekerheid het bestaan van een plooi punt te kunnen verwachten, moet men de waarnemings-temperatuur kiezen tusschen de kritische temperaturen der beide componenten. Om het verschijnsel in bijzonderheden te kunnen bestudeeren, was het dus wenschelijk stoffen te kiezen, wier kritische temperaturen niet te ver uiteen liggen, zoodat gemakkelijk die beide grenzen te bereiken zijn. Tevens is dan te verwachten, dat bij waarnemingstemperaturen, daartusschen gelegen, reeds bij matigen druk het gehalte der vloeistof aan opgelost gas voldoende zal zijn, opdat het mengsel in den plooi puntstoestand verkeere.

Als vloeistof werd nu gekozen chloormethyl, waarvan de kritische temperatuur wel nog vrij hoog ligt, (143°)<sup>1)</sup> maar dat het groote voordeel bezit, gemakkelijk en in voldoende hoeveelheden zuiver te kunnen verkregen worden. Tevens heeft het slechts kleine dampspanning, zoodat

1) Kuenen. Diss, Leiden 1892, Comm. 4. Arch. Néerl XXVI.



het verloop der stijghoogte met den druk over grooter uitgestrektheid kan worden nagegaan.

Als gas meende ik eerst koolzuur te kiezen, daar mengsels van deze beide stoffen reeds door KUENEN <sup>1)</sup> zijn onderzocht. Om evenwel niet reeds aanstonds genoodzaakt te zijn, waar te nemen boven  $31^{\circ}$ , en dus ver boven kamertemperatuur, was het gewenscht een gas te kiezen met nog lager kritische temperatuur, waarvoor de keus viel op Ethyleen ( $8^{\circ}, 8$ ) <sup>2)</sup>. Het werken boven de kamertemperatuur brengt n.l. groote bezwaren mee, wegens het terugdestilleeren der vloeistof in de aanvoerbuizen, die niet voortdurend kunnen worden afgesloten wegens den telkens noodigen aanvoer van het gas.

Het door mij gebruikte Chloormethyl werd genomen uit de gewone bussen, waarin het in den handel verkrijgbaar is. Het Ethyleen is in 't Leidsche Laboratorium zelf verkregen uit alcohol en zwavelzuur, en wordt in de gewone ijzeren bussen bewaard onder een druk van 30—45 atmosferen.

Vóór het gebruik werden echter beide gassen onderworpen aan een zuiveringsproces, zooals dat door KUENEN <sup>3)</sup> is aangegeven. De zuiverings-inrichting waarmee dit geschiedde, is schematisch voorgesteld in fig. V. Deze toestel bestaat uit twee nagenoeg gelijke helften, waarvan de één voor het Chloormethyl, de ander voor het Ethyleen is bestemd.

Het kruisstuk *n*, dat door de kraan X verbonden is met

1) l. c.

2) Amagat. Journ. d. Phys. 3e Serie T. 6. 1897, pag. 9.

3) Arch. Neerl. XXVI.

de naar de waarnemingsbuis voerende koperen capillair  $l$ , vormt de verbinding tusschen deze beide helften. Dit kruisstuk draagt nog de beide kranen XV en XVI, waarvan de één, die naar de kwikluchtpomp voert, het mogelijk maakt, ieder deel van den toestel naar verkiezing luchtledig te zuigen, terwijl de ander dient als afblaaskraan.

Door de kraan XI is het kruisstuk verbonden met den zuiveringstoestel voor het Chloormethyl. Daarvan is  $p$  de koperen bus, die het nog onzuivere vloeibare gas inhoudt, zooals het in den handel voorkomt;  $q$  is een dikwandige ijzeren buis, die met  $P_2 O_5$  is gevuld, en  $r$  het dikwandige koperen busje, waarin door afkoeling in een papje van vast koolzuur en alcohol het Chloormethyl wordt verdicht. Gedurende de destillatie worden XII en XIV geopend en XI gesloten. Met kleine tusschenpoozen wordt nu XIII een weinig geopend, om het in  $q$  gedroogde gas toe te laten, dat dan in  $r$  condenseert, zooals blijkt uit het telkens weer terugloopen van den manometer  $m$ . Eerst als deze door niet meer terug te loopen aangeeft, dat  $r$  geheel gevuld is met vloeistof, wordt XIII definitief gesloten. Langs XI en XV laat men vervolgens eenig Chloormethyl verkoken om zoodoende de meer vluchtige bijmengselen te verdrijven. De minder vluchtige zijn reeds in  $p$  achtergebleven.

Om nog te controleeren of werkelijk eene voldoende hoeveelheid Chloormethyl was ingedestilleerd, werd telkens vóór en na de vulling de voorraadbuis  $p$  gewogen, waarbij gewoonlijk eene gewichtsafname van  $\pm 70$  gram werd waargenomen.

Voor het Ethyleen is de bewerking geheel dezelfde.

Als voorraadbuis voor het Ethyleen dienen de twee dik-

wandige koperen busjes  $r'$  en  $r''$ , elk voorzien van een kraan. Dit heeft in de eerste plaats het voordeel, dat de voorraad Ethyleen, zooals noodig is, grooter is dan die van het Chloormethyl; verder dient deze inrichting om met het Ethyleen hoogere drukken in de waarnemingsbuis te kunnen bereiken, dan met één reservoir van grooter afmeting het geval zou zijn. Men laat nl. eerst uit  $r'$  zooveel mogelijk van het gas in de waarnemingsbuis overstromen, en opent  $r''$  eerst, nadat  $r'$  weer is afgesloten.

Gemakkelijk en in korten tijd kan uit de voorraadbusen in deze reservoirs door afkoeling met alcohol en vast koolzuur zooveel Ethyleen verdicht worden, dat drukken boven 100 atm. worden bereikt bij terugkeer tot de kamertemperatuur.

## HOOFDSTUK VI.

---

### Beschrijving van den Toestel.

1. *Proefbuis*. Het gedeelte der waarnemingsbuis, dat voor het meten der stijghoogten bestemd is, is in hoofdzaak hetzelfde als bij DE VRIES<sup>1)</sup> en VERSCHAFFELT.<sup>2)</sup> De capillair is opgesloten in een  $\pm 6$  mM. wijde, dikwandige glazen buis *B* (wanddikte  $\pm 3$  mM.), waarin zij door twee vernauwingen wordt gecentreerd gehouden. In de onderste vernauwing is bovendien een knik aangebracht, waarop de capillair zoodanig rust, dat de onderste opening volkomen vrij blijft.

Aan de bovenzijde van *B* is een eind nauwe dikwandige buis aangebracht, dat zelf capillair uitloopt in het wijder stuk *A*. De stofdeeltjes die uit de aanvoerbuizen door het instroomende gas mochten worden meegesleept, blijven in deze ruimte achter, en kunnen dus het voor de waarnemingen bestemde deel *B* niet bereiken. In *A* verzamelt zich tevens het vloeibare chloormethyl, dat allicht in de koperen aanvoerbuizen is gecondenseerd, en aldaar of door aanraking met kranen verontreinigd zou kunnen zijn; door eene kleine temperatuurverhooging kan dit

---

1) Diss. Leiden 1893. Kon. Ak. Febr. '93. Comm. 6.

2) Kon. Ak. Juni '95. Comm. 18.

chloormethyl naderhand naar  $B$  worden overgedestilleerd.

Om den meniscus willekeurig te kunnen verplaatsen — hetgeen ook noodig is, wanneer men eene reeks van proeven, uitgaande van dezelfde hoeveelheid chloormethyl, wenschte te nemen, daar, in verband met de sterke oplosbaarheid van het gas in de vloeistof bij hoogen druk, de vloeistof sterk toeneemt — is  $B$  aan den benedenkant niet gesloten, maar voorzien van een reservoir  $C$ , dat langs de dikwandige glazen buis  $b$ , den staalcapillair  $c$  en de dikwandige glazen buis  $d_1$ , verbonden is met de met kwik gevulde persbus  $D_1$  (zie fig. I). Op het kwik in deze bus wordt langs met glycerine gevulde koperen buizen de druk eener perspomp overgebracht, zoodat in  $C$  de kwikmeniscus willekeurig kan verplaatst worden. De stalen capillair  $c$ , die door twee aan het glas vastgekitte koperen dopjes  $e$  aan de beide dikwandige glazen buizen  $b$  en  $d_1$  is verbonden, bestaat uit twee stukken, gescheiden door den stalen puntkraan I, die, telkens als de meniscus op de gewenschte hoogte is gebracht, gedurende de meting van de stijghoogte gesloten wordt, zoodat een mogelijk lekken van persbus of perspomp onschadelijk wordt gemaakt.

Met de persbus  $D_1$  is tevens verbonden de in een dergelijke bus  $D_2$  geplaatste luchtmanometer  $M$ , die dus met inachtneming van de wegens de niveaoverschillen van het kwik aan te brengen correctie, den in de waarnemingsbuis heerschenden druk (den parameter ter bepaling van de plaats der phase op de binodale lijn), aangeeft. Door den kraan III kan de manometer van het overige deel van den toestel gescheiden worden.

2. *Roerder*. Voordat tot de metingen kan worden overgegaan, moet men er zeker van wezen, dat de beide

phasen volkomen homogeen, en met elkaar in evenwicht zijn.

Wordt op het vloeibaar Chloormethyl een druk van Ethyleen aangebracht, dan ziet men aanstonds, dat door het oplossen van het gas de hoeveelheid vloeistof sterk toeneemt. Echter blijkt uit het verloop van de door breking gevormde lichtlijnen, die men in de vloeistof en daarboven waarneemt, dat er lagen ontstaan van ongelijke samenstelling; slechts na zeer langen tijd treedt door de diffusie de evenwichtstoestand in.

Om nu de menging te bespoedigen, werd van een roerder gebruik gemaakt.

In het reservoir *C*, dat betrekkelijk groot genomen werd, om daarin steeds de vloeistofphase met eene voldoende hoeveelheid gas te kunnen mengen, bevindt zich een weekijzeren staafje van  $\pm 6$  c. M. lengte, dat geheel met glas is bekleed, t. e. het reinigen der buis met zuren mogelijk te maken, en tevens aanraking van het ijzer met den glaswand te verhinderen, en dat voorzien is van twee glazen knopjes, die ten doel hebben, het kleven aan den buiswand te voorkomen, en door vergrooting van het oppervlak de menging te vergemakkelijken.

Deze roerder wordt als bij KUENEN in beweging gebracht langs electro-magnetischen weg.

In plaats van echter de draadwindingen van den klos aan te brengen op den ijzeren cylinder zelf, die de waarnemingsbuis omgeeft, heb ik gebruik gemaakt van een gewonen draadklos *K* (van omstreeks 500 windingen, van 7 cM. diameter en ongeveer 14 cM. lang), die zich buiten het de waarnemingsbuis omhullend waterbad beweegt, terwijl daarbinnen, onmiddelijk om de waarnemingsbuis, een blikken cylindertje *k* aan den drager van draadklos *K*

(zie fig. I) werd opgehangen, dat dus te zamen met dezen op en neer bewogen kan worden. Dat de klos zelf buiten het waterbad werd gebracht, had ten doel om temperatuur-veranderingen in het bad te voorkomen.

Zoo wordt een betrekkelijk sterk magnetisch veld verkregen rondom de as van den klos, zoodat het mogelijk werd, met een vrij zwakken stroom ( $\pm 2$  Amp., geleverd door 2 BUNSEN-elementen) en dus met weinig warmte-ontwikkeling in den klos, eene voldoende kracht op den roerder uit te oefenen. Ten einde de aanraking van het ijzer met de dikwandige waarnemingsbuis te voorkomen, werd het blikken cylindertje geheel met eene beschermende laag van lak bekleed.

De stroom door den draadklos wordt alleen gesloten gedurende het roeren, hetwelk plaats heeft, door den roerder door den vloeistofspiegel heen op en neer te bewegen.

3. *Tweede Reservoir.* Wanneer bij de waarnemingen, door het roeren van de in *C* zich bevindende vloeistof met het daarboven aanwezige gas, het thermodynamische evenwicht der beide phasen is bereikt, dat bij de bestaande temperatuur en druk behoort, wordt door het omhoogbrengen van het kwik in *C* de vloeistofspiegel tot in *B* gebracht, en kan daar de stijghoogte worden afgelezen.

Maar door dit omhoogbrengen zou het evenwicht, dat we pas verkregen hebben, weer verstoord worden, wanneer daarbij de ruimte, binnen welke de geheele hoeveelheid stof is opgesloten, verkleind werd. Men zal deze ruimte dus onveranderd moeten houden, niettegenstaande het bewegen van den meniscus.

Aan deze voorwaarde, dat het volume, binnen hetwelk de stof is opgesloten, door het omhoogbrengen van het

kwik in  $C$  niet mag veranderen, wordt nu voldaan, doordat tegelijk met den meniscus in  $C$ , in de ruimte  $E$ , die met de ruimte binnen de waarnemingsbuis in verbinding staat, een tweede kwikmeniscus evenveel in tegengestelde richting verplaatst wordt. Het reservoir  $E$  is met het bovineind  $a$  der waarnemingsbuis  $B$  verbonden door een koperen buis  $h$  en een T-stuk  $T$ . Het staat zelf weder langs de stalen buizen  $f$  in verbinding met den glazen capillair  $d_2$  van de kwikbus  $D_2$ , van welke het door de stalen kraan II kan worden gescheiden.

De beide deelen: de waarnemingsbuis  $ABC$  en het reservoir  $E$  bracht ik boven elkaar in hetzelfde waterbad, om aan de geheele met het mengsel gevulde ruimte zooveel mogelijk dezelfde temperatuur te geven; daartoe verkreeg het T-stuk  $T$  den in fig. II aangegeven vorm.

In het koperen stuk  $g$  is met zilver gesoldeerd de koperen capillair  $h$ , die aan de onderzijde een bronzen overpijpje met moer draagt, om te kunnen bevestigd worden op het op  $a$  vastgekitte koperen schroefstuk. Om te voorkomen, dat de opening van den pakkingring bij het aanschroeven wordt dichtgeperst, wordt een eindje staal-capillair van  $\pm 1$  cM. lengte in die opening gestoken.

Eene gelijke inrichting is gemaakt aan den tweeden arm  $j$  van het T-stuk, dat voert naar het reservoir  $E$ . De derde tak voert langs een staal-capillair en de capillaire kraan IV naar de aanvoerbuis  $l$ .

De onderzijde van  $E$  is door eene soortgelijke, maar wegens de aanwezigheid van het kwik uit staal vervaardigde inrichting  $m$  verbonden met de stalen buizen  $f_1$  en  $f_2$  en de stalen kraan II die naar de persbus  $D_2$  voert.



4. *Phasenverschuiver*. Om nu aan de beide kwikspiegels gelijke en tegengestelde verplaatsingen te kunnen geven, hetgeen ook bij andere proeven over het evenwicht van phasen wenschelijk is, werd een vloeistofverplaatser geconstrueerd, die in fig. I schematisch is aangegeven (*V*). Hij bestaat uit een dikwandigen bronzen cylinder, die door een zuiger in tweeën is verdeeld. De beide cylinderhelften staan langs de kranen V en VI in verband, elk met één der beide bussen  $D_1$  en  $D_2$ , waardoor dus de verschuiving van den zuiger wordt overgebracht op de kwikmenisci in *C* en *E*.

De beide andere tappen van den vloeistofverplaatser zijn langs de kranen VII en VIII verbonden met elkaar, en verder langs de kraan IX met een gewonen perspomp *P* (pomp voor manometer-onderzoek, van SCHÄFFER en BUDENBERG, die ook dezen vloeistofverplaatser vervaardigden). Deze inrichting laat toe, de beide menisci afzonderlijk of gezamenlijk naar verkiezing te verplaatsen.

Ten einde alleen den kwikmeniscus in *C* te verschuiven, worden I, V, VII en IX geopend, VIII gesloten. Om alleen het kwik in *E* te bewegen, moeten omgekeerd II, VI, VIII en IX open, VII gesloten zijn. De beweging wordt dan verkregen door middel van de perspomp *P*.

Voor de gezamenlijke verschuiving der beide kwikspiegels worden VII en VIII gesloten, I, II, V en VI geopend.

Nadere bijzonderheden van den vloeistofverplaatser blijken uit fig. III.

Om werkelijk ter weerszijden van den zuiger *Z* gelijke hoeveelheden glycerine te verplaatsen, loopt de zuigerstang aan beide zijden van den zuiger door tot buiten den cylinder. De sluiting in de eindvlakken wordt verkregen door lederen pakkingen.

De zuigerstang eindigt aan de eene zijde vrij ( $S_1$ ), en is aan den anderen kant ( $S_2$ ) verbonden met het raam  $F$ , waarvan zij de verschuiving volgt, welke verkregen wordt door wenteling van het op de schroef  $G$  aangebrachte wiel  $H$ . Met behulp van dit wiel is het mogelijk eene langzame verschuiving en fijne instelling van den zuiger te verkrijgen.

5. *Waterbad.* De temperatuur in de proefbuis wordt op de gewenschte hoogte en voldoende constant gehouden door het waterbad, afgebeeld in fig. I.

Het in het waterbad stroomende water wordt verwarmd in een op omstreeks  $4\frac{1}{2}$  M. hoogte bevestigden bak met thermo-regulator.

Om te verkrijgen, dat steeds het water van uit dezen bak onder constant niveauverschil, en dus met constante snelheid, door het waterbad stroomt, werd de in fig. IV voorgestelde inrichting gemaakt. Door de kraan  $I$  wordt in den trechter  $L$ , die met den verwarmingsbak  $N$  in verband staat, iets meer leidingwater toegelaten, dan verwarmd uit  $N$  moet afstroomen. Het overtollige water loopt in den om  $L$  aangebrachten bak, en wordt door  $O$  afgevoerd.

In den bak  $N$  is, behalve de thermo-regulator  $R$  en de thermometer  $t$ , naar het voorbeeld van OSTWALD nog aangebracht een roertoestel  $P$ , die in wenteling wordt gebracht door de van een gasvlam opstijgende warme lucht. De onder  $N$  geplaatste vlam was hiervoor echter niet voldoende; een tweede vlam moest buiten den om  $N$  aangebrachten asbestmantel geplaatst worden.

Het aldus verwarmde water stroomt door met wol omwoelde buizen, en komt van boven in de cilindrische ruimte tusschen de twee glazen mantels, waarvan de binnenste, waarin de waarnemingsbuis zich bevindt, gevuld

is met stilstaand water. Dit water wordt door het omgevende stroomende water langzaam verwarmd, en nadat het temperatuur-evenwicht zich heeft ingesteld, worden ook de mogelijk nog bestaande kleine temperatuur-schommelingen er door vereffend.

De temperatuur bleef uren achtereen op minder dan  $0.1^{\circ}$  constant, en kon ook op verschillende dagen steeds weer nauwkeurig op dezelfde hoogte worden ingesteld.

Daar bij het herhaaldelijk voorkomende springen van de waarnemingsbuis gewoonlijk ook de beide mantels verbrijzeld werden, is de geheele toestel nog geplaatst in de op fig. I afgebeelde eikenhouten kast, dezelfde, die reeds DE VRIES in zijne dissertatie beschreef.

## HOOFDSTUK VII.

### De waarnemingen.

Bij eene bepaalde temperatuur werd met behulp van de toestellen, beschreven in Hoofdstuk VI, het verloop der stijghoogte met den druk (den parameter ter bepaling van de plaats der phasen op de binodale lijn) bepaald.

1. De druk werd waargenomen door middel van een luchtmanometer (*M* fig. I)

Als zoodanig werd gebruikt een buis van een speciaal voor dit doel door GREINER vervaardigd soort van 1 M. lengte en  $\pm 2$  mM<sup>2</sup>. doorsnede, en voorzien van eene op melkglas aangebrachte verdeeling in mM. Deze verdeeling werd met den kathetometer onderzocht en op zeer weinig na nauwkeurig bevonden. De buis werd zorgvuldig gecalibreerd, door de lengte van een kwikzuiltje op verschillende plaatsen te meten, en door ten slotte een langen kwikdraad te wegen. Opdat de buis over hare geheele lengte voor de aanwijzingen zou kunnen gebruikt worden, werd zij aan de bovenzijde van een reservoirtje voorzien, aangezien ik mij had voorgesteld, met mijn manometer drukken af te lezen tusschen  $\pm 15$  en 75 atmosferen, gaf ik aan dat reservoirtje een volume, dat omstreeks  $\frac{1}{4}$  van het volume der buis bedroeg, terwijl aan het groote reservoir aan den onderkant insgelijks het gepaste volume

werd gegeven. Het laatste geschiedde door dit onderste reservoir iets te groot te maken, dan door kwikweging den inhoud der beide reservoirs nauwkeurig te bepalen, en ten slotte zooveel kwik in het onderste te brengen, dat zijn volume tot op het gewenschte bedrag was gereduceerd.

De vulling geschiedde aldus: De top werd dicht gesmolten op de gewenschte plaats, en de onderzijde door een aangesmolten geslepen tapstuk verbonden met eene droogbatterij en met de kwikpomp. Nadat door herhaald leegpompen en opnieuw vullen met droge, koolzuurvrije lucht (geleid door Kali, Zwavelzuur, Natronkalk en  $P_2O_5$  achtereenvolgens) de laatste sporen van vocht en koolzuur uit den manometer waren verdreven, en deze bij den tegelijk waargenomen barometerdruk met zuivere lucht gevuld was, werd hij overeindgezet met het ondereind in een glazen emmertje met kwik. De manometer werd vervolgens opgesteld in de kwikbus ( $D_3$  fig. I.) en omringd door een met stilstaand water gevulden mantel. Bij de meest voorkomende drukken ( $\pm 45$  atm.) liet de zoo verkregen manometer aflezing toe tot op  $1/50$  atm. nauwkeurig (1 atm. druktoename geeft dan nog  $\pm 10$  mM. verplaatsing van den meniscus).

Aan de aanwijzingen van dezen manometer werden nog aangebracht de correctie wegens de capillaire neerdrukking van het kwik in de manometerbuis (0.03 atm.)<sup>1)</sup> en

1) De capillaire neerdrukking werd afzonderlijk bepaald door kwik te brengen in eene *U*-buis, waarvan het eene been zeer wijd was, en het andere door een stuk der manometerbuis werd gevormd. Zoo werd  $\pm 2$  cM. kwik = 0.03 atm. als neerdrukking verkregen.

die wegens de niveau-verschillen van het kwik in den manometer en in de waarnemingsbuis. (*C* fig. I).

Voorts moest nog worden aangebracht de correctie, waardoor de aanwijzingen van een lucht-manometer tot absolute drukken worden herleid.<sup>1)</sup>

De temperatuur van den manometer werd afgelezen op een thermometertje van GEISSLER, dat in  $\frac{1}{5}^{\circ}$  verdeeld is, zoodat  $\frac{1}{20}^{\circ}$  gemakkelijk te schatten zijn.

2. Een dergelijk thermometertje was aangebracht direct naast de waarnemingsbuis *B*, en gaf daarvan de temperatuur aan. Geen waarnemingen werden gedaan, dan nadat gedurende langen tijd ( $\frac{1}{2}$  uur en langer) de temperatuur constant was gebleven, zoodat mocht worden aangenomen, dat ook binnen de dikwandige buis *B* dezelfde temperatuur heerschte.

3. Met den kathetometer werd als stijghoogte gemeten de vertikale afstand *h* tusschen het laagste punt van den

<sup>1)</sup> Vergelijking tusschen de aanwijzingen van een absol. manometer en een luchtmanometer, volgens Amagat. C. R. 99. 1884 pag. 154.

M. Kwik.	p atm.	pv.	$\frac{1}{v} = \pi$	Corr. = p - $\pi$
0.76	1.—	1.0000	1.00	— 0.—
20.—	26.32	0.9901	26.58	— 0.26
25.—	32.90	9876	33.31	— 0.41
30.—	39.47	9855	40.04	57
35.—	46.05	9832	46.84	79
40.—	52.63	9824	53.57	94
45.—	59.21	9815	60.33	1.12
50.—	65.79	9808	67.08	1.29
55.—	72.37	9804	73.81	1.44
60.—	78.95	9803	80.54	1.59
65.—	85.53	9807	87.21	1.68

meniscus in den capillair, en het horizontale raakvlak aan den meniscus in de ringvormig-cylindrische ruimte om den capillair.

De *werkelijke* stijghoogte, d.i. die, welke de vloeistof zou vertoonen, indien de capillair te midden van een oneindig uitgestreken vloeistofspiegel geplaatst was, wordt verkregen, zooals VERSCHAFFELT<sup>1)</sup> heeft aangetoond, door bij die gemeten stijghoogte aan te brengen de correctie:

$$h' = h \frac{2d}{(r_3 - r_2)^2} + \frac{r_1}{3} - \frac{2d}{r_1}$$

waar

$h$  = de gemeten stijghoogte,

$d$  = de pijl van den ringvormigen meniscus,

$r_1$  = de inwendige—,

$r_2$  = de uitwendige straal van den capillair,

$r_3$  = de inwendige straal der wijde buis, waarbinnen de capillair zich bevindt.

Door vermenigvuldiging met  $10r_1$  werden nog de zoo verkregen werkelijke stijghoogten  $H = h + h'$  gereduceerd tot die, welke in een buis van 0.1 mm. straal zouden gevonden worden,  $H_1$ .

Voor de bepaling van  $r_1$  werd gebruik gemaakt van de door waarnemingen van VERSCHAFFELT<sup>2)</sup> zeer nauwkeurig bekende oppervlakte-energie van Chloormethyl. Daaruit volgt voor de werkelijke stijghoogte in een capillair met straal 0.1 mm.:

$$H_1 = 42.09 - 0.265 t.$$

1) Zitt. versl. 29 Mei '97.

2) Nog niet gepubliceerd.

Als voorbeeld kan dienen de calibratie van buis IV. Voor de berekening der correctie  $h'$  werd gebruik gemaakt van de benaderde waarde van  $r_1$ , verkregen door meting met microscoop aan de beide einden

$$r_1 = 0.104 \text{ en } 0.107 \text{ gemiddeld } 0.106 \text{ mm.}$$

Verder werd gemeten met diktepasser

$$r_2 = 0.525 \text{ en } 0.555, \text{ gemiddeld } 0.540 \text{ mm.}$$

en door meting met den kathetometer en door kwikweging

$$r_3 = 3.04 \text{ mm.}$$

Verder gaven de metingen der stijghoogte  $h$  en van den pijl  $d$  op de afstanden  $a$  mm van den top van den capillair de waarden:

$t.$	$a.$	$h.$	$d.$	$H.$	$r_1.$
12°.—	65	34.84	1.31	36.53	0.1065
„	75	35.00	30	69	1061
„	85	16	33	85	1056
„	95	38	34	37.07	1050
„	105	60	31	29	1044
„	115	78	32	47	1039

Herhalingen dezer metingen met eene nieuw ingedestilleerde hoeveelheid vloeistof, gaven overeenstemmende uitkomsten.

4. Tot het verkrijgen der mengsels, waarvan de capillaire stijghoogte werd gemeten, kan nu op twee wijzen worden te werk gegaan.

1°. Uitgaande van eene hoeveelheid Chloormethyl, worden telkens nieuwe hoeveelheden Ethyleen toegevoegd, zoodat achtereenvolgens mengsels met telkens hooger Ethyleen-gehalte worden verkregen, tot ten slotte de plooi-punts-verschijnselen worden waargenomen,

Daar bij de door mij gekozen temperaturen (10° en 23°)



de plooi zich nog over bijna de geheele breedte van het oppervlak der vrije energie van VAN DER WAALS, het  $\psi$ -vlak uitstrekt, en dus eerst voor een groot Ethyleen-gehalte de plooi-punts-toestand verkregen wordt, is het noodig, telkens van verschillende hoeveelheden Chloormethyl uit te gaan, om verschillende deelen der *Stijghoogte-Druk-lijn* te bestudeeren.

Zoo nam bijv. bij mijne beide waarnemingsreeksen het vloeistofvolume in de buurt van het plooi-punt tot 30 à 40 maal het oorspronkelijke vloeistofvolume toe, wat bij de afmetingen van mijn toestel noodig maakte, met eene zóó geringe vloeistofmassa te beginnen, dat eerst bij  $\pm 30$  atmosferen voldoende vloeistof aanwezig was om den meniscus op de gewenschte hoogte in den capillair te kunnen brengen. Ook buitendien werden evenwel, om van mogelijke toevallige verontreinigingen onafhankelijk te zijn, herhaaldelijk de mengsels vernieuwd, door van eene nieuwe hoeveelheid zuiver Chloormethyl uit te gaan.

20. De andere wijze tot het verkrijgen van mengsels van verschillend gehalte is, uit te gaan van een mengsel van hooger Ethyleen-gehalte. Achtereenvolgens worden dan verschillende mengsels van telkens lager Ethyleen-gehalte verkregen door Ethyleen te laten verkoken. Ook hierbij moet van verschillende hoeveelheden Chloormethyl worden uitgegaan, om verschillende deelen der lijn te bestudeeren.

Van beide handelwijzen heb ik bij mijne waarnemingen gebruik gemaakt, en verkreeg goed overeenstemmende waarden.

Voorals was dat het geval bij mijn tweede waarnemingsreeks (23°). Daarbij voerde vooral de tweede wijze van bereiding der mengsels, die bij afnemenden druk, betrek-

kelijk spoedig tot het goede resultaat, steeds trouwens met behulp van den roerder. Reeds na tweemaal den meniscus met behulp van den phasenverschuiver omlaag gebracht, en de vloeistof met het gas geroerd te hebben, werden gewoonlijk constante waarden voor de stijghoogte verkregen.

Bij stijgenden druk daarentegen was dikwijls 10 maal vernieuwde menging noodig, voor de stijghoogte constant werd. Voor een goed deel is dit zeker daaraan toe te schrijven, dat de kleine hoeveelheid vloeistof, die in den capillair hangen blijft, slechts langzaam en door herhaald op en neer bewegen van den meniscus het bij den bestaanden druk behoorende thermodynamische evenwicht bereikt; bij het uitkoken daarentegen wordt reeds aanstonds deze vloeistofdraad door het ontwijkende Ethyleen vernietigd en uit den capillair gedreven.

5. *Het verloop der capillaire stijghoogte met den druk tot aan het plooi punt.* Eene eerste serie waarnemingen werd gedaan bij de temperatuur der waterleiding, omstreeks  $10^{\circ}.4$  C. en dus slechts even boven de kritische temperatuur van Ethyleen ( $8^{\circ}.8$ ).

Bij slechts zeer weinig van elkaar afwijkende temperaturen werd het verloop van de stijghoogte met den druk tot vrij dicht bij het plooi punt herhaaldelijk nagegaan. In de onmiddellijke nabijheid van het plooi punt evenwel was het nagenoeg onmogelijk constante waarden te verkrijgen wegens den grooten storenden invloed, die daar de zwaartekracht en zelfs bijna onmerkbare temperatuurswisselingen hebben. Zoo werd b.v. soms plotseling, en zonder merkbare reden eene aanmerkelijke verandering der stijghoogte waargenomen, zoo zelfs, dat zij enkele malen negatief werd. Toch bleef dan nog de meniscus

duidelijk hol, zoodat zonder twijfel dit optreden van eene negatieve stijghoogte aan een niet-homogeen-zijn der vloeistof binnen en buiten den capillair is toe te schrijven. De bij deze temperatuur behoorende plooi-puntsdruk werd afgeleid uit de bepaling van den plooi-puntsdruk bij de onmiddellijk daarbij gelegen temperatuur van  $11^{\circ}.6$ , waarvoor  $56.07 \pm 0.10$  atmosph. gevonden werd. De correctie werd langs graphischen weg bepaald, waarbij werd gebruik gemaakt van den bij mijn tweede waarnemingsreeks bepaalden plooi-puntstuk bij  $23^{\circ}$ .— C. ( $59.15 \pm 0.09$ ).

In tabel I vindt men weergegeven de uitkomsten der bij omstreeks  $10^{\circ}.4$  C. gedane metingen.

Eene tweede reeks waarnemingen, welker resultaten in tabel II zijn aangegeven, werd verricht bij de door de vroeger beschreven inrichting constant gehouden temperatuur van  $23^{\circ}$  C.

Wegens den grooteren afstand van de kritische temperatuur van Ethyleen, en de veel beter constant gehouden temperatuur konden hier gemakkelijker constante en goed met elkaar overeenkomende waarden worden verkregen, zooals te zien is uit de graphische voorstelling.

TABEL I.

*Stijghoogte-Druk-lijn bij  $10^{\circ}.4$  C. voor een buis van 0.1 mm. straal.*

$t^{\circ}$ C.	$\pi$	P. atm.	$H_1$ mm.
$10^{\circ}.4$	3.60	3.57	39.33
2	15.30	15.15	30.13
4	19.54	19.35	26.96
6	23.61	23.37	23.50
3	29.50	29.15	19.64

$t^{\circ}$ C.	$\pi$	$P$ . atm.	$H_1$ mm.
2	32.17	31.77	17.74
3	37.92	37.40	14.24
2	39.65	39.08	13.49
4	44.05	43.36	10.55
3	46.28	45.42	8.67
4	49.10	48.24	6.55
2	52.04	51.14	3.63
4	55.20	54.20	<i>Plooi punt</i> (gevonden uit dat bij $11^{\circ}.6$ ).

## TABEL II.

*Stijghoogte-Druk-lijn* bij  $23^{\circ}$  C. voor een buis van 0.1 mm. straal.

$t^{\circ}$ C.	$\pi$ .	$P$ . atm.	$H_1$ mm.
$23^{\circ}.00$	5.25	5.20	36.00
14	20.62	20.42	25.16
08	26.45	26.18	23.20
15	30.64	30.28	18.50
05	35.20	34.74	15.53
15	40.71	40.12	12.40
07	41.56	40.95	11.79
00	43.26	42.58	10.92
02	45.85	45.09	9.71
07	50.74	49.87	7.39
07	52.48	51.58	6.20
00	54.11	53.15	4.92
00	$59.15 \pm 0.09$	58.05	<i>Plooi punt.</i>

In de tweede kolom zijn aangegeven de nog niet tot atmosferen herleide drukkingen, zooals ze door den lucht-

manometer worden aangewezen, en welke ik in mijne mededeeling aan de Kon. Ak. v. Wetenschappen gaf. <sup>1)</sup>

De beschouwingen tot welke deze lijnen aanleiding geven, zijn reeds behandeld in Hoofdstuk I—V. Het verdiende de voorkeur, die bespreking aan de beschrijving der proeven vooraf te laten gaan.

In de derde kolom *P* zijn de correcties tot atmosferen aangebracht.

De uitkomsten zijn voorgesteld door fig. VI. Daar geeft de lijn *a* de bij elkaar behoorende drukken en stijghoogten van zuiver Chloormethyl bij verschillende temperaturen aan.

De beide reeksen waarnemingen over de mengsels van Chloormethyl en Ethyleen bij 10°.4 en 23°.0 worden resp. voorgesteld door de lijnen *B* en *C*.

STELLINGEN



---

1) Juni 1897.

aanommet worden aangewezen, en welke ik in mijn  
 lezing aan de Kon. Ak. v. Wetenschappen gaf.  
 De beschouwingen tot welke hier liden aanteiding kwam,  
 zijn reeds behandeld in Hoofdstuk I-VI, hetzelve de  
 voortaan die bespreking van de beschouwing der proeven  
 voort te laten gaan.  
 In de derde kolom A zijn de constanten tot atmosferische  
 vreesbaarheid.  
 De afkomstige zijn voorgesteld door de VI. Daar geen  
 is het v. de bij de berekening behorende drukken en zijdevoeten  
 van eenen thermometer bij verschillende temperaturen aan  
 de beide reizen een afwijking over de hoogte van  
 thermometer en Barometer bij 10.4 en 23.0 worden resp.  
 aangegeven door de letters B en C. Het resultaat van de  
 berekening is

Temp. H.	Temp. B.	Temp. C.	Temp. D.
10.4	10.4	10.4	10.4
11.0	11.0	11.0	11.0
11.5	11.5	11.5	11.5
12.0	12.0	12.0	12.0
12.5	12.5	12.5	12.5
13.0	13.0	13.0	13.0
13.5	13.5	13.5	13.5
14.0	14.0	14.0	14.0
14.5	14.5	14.5	14.5
15.0	15.0	15.0	15.0
15.5	15.5	15.5	15.5
16.0	16.0	16.0	16.0
16.5	16.5	16.5	16.5
17.0	17.0	17.0	17.0
17.5	17.5	17.5	17.5
18.0	18.0	18.0	18.0
18.5	18.5	18.5	18.5
19.0	19.0	19.0	19.0
19.5	19.5	19.5	19.5
20.0	20.0	20.0	20.0
20.5	20.5	20.5	20.5
21.0	21.0	21.0	21.0
21.5	21.5	21.5	21.5
22.0	22.0	22.0	22.0
22.5	22.5	22.5	22.5
23.0	23.0	23.0	23.0

Deze getallen zijn berekend op de wijze, die in de  
 afgeleverde tabel is aangegeven.

## STELLINGEN.

## STELLINGEN.

---

### I.

In het plooi punt is de capillaire stijghoogte van een mengsel *nul*.

### II.

Ter Calibratie van Capillairen verdient de bepaling der Capillaire stijghoogte van eene standaard-vloeistof aanbeveling.

### III.

Van de beide methoden tot verkrijging der mengsels, waarvan de capillaire stijghoogte moet worden bepaald, verdient die bij dalenden druk de voorkeur.

### IV.

De proeven van DE HEEN over de dichtheid in de nabijheid der kritische temperatuur (Bull. Ac. R.d. Sc. de Belg. (3) 24. pp. 387—432. 1897) geven geen reden tot het verlaten der Continuïteits-theorie van VAN DER WAALS.



## V.

De uitspraken over verdamping en verdampingswarmte in O.E.MEYER's „Kin. Theorie der Gase" (2<sup>e</sup> Auflage, p.p. 39, 40 en 97) zijn niet alleen met de beginselen der thermodynamica, maar ook met elkaar in strijd.

## VI.

De waarnemingen van HOFFMANN (Wied. Ann. 60, p. 269 1897) over „Ontladingsstralen", geven niet het recht, de belemmering, welke deze stralen van Zuurstof en Koolzuur ondervinden, aan gewone absorptie toe te schrijven.

## VII.

Het resultaat der proeven van TROWBRIDGE (Phil. Mag. 151, XLIII 1897 pag. 378). „Over het geleidingsvermogen van den aether", is niet in strijd met de Electromagnetische Lichttheorie.

## VIII.

De uitkomsten der proeven van W. KAUFMANN (Wied. Ann. 61, pag. 544). „Over de afwendbaarheid van Kathodenstralen", zijn niet in strijd met de hypothese, dat de Kathodenstralen worden gevormd door geladen deeltjes.

## IX.

De wijziging van Weber's Moleculaire Theorie van het Magnetisme, door Maxwell ingevoerd op pag. 79 van zijn „Treatise on El. a. Magnetisme” II, ter verklaring van remanent Magnetisme, is niet in overeenstemming met de uitwerking der theorie op pag. 80.

## X.

De door DRUDE (Winkelmann II, 1, pag. 639) aangevoerde bewijzen voor de z.g. onveranderlijkheid van den trillingstoestand van natuurlijk licht, zijn van geen waarde.

## XI.

De verklaring, die GARBASSO (Nuovo Cimento 4, VI. Luglio 1897) wil geven van de proeven van ZEEMAN, is geheel onjuist.

## XII.

De door MICHELSON bij zijne bekende onderzoekingen gebezigde ringvormige interferentie-strepen, zijn reeds 1849 door HAIDINGER (Pogg. Ann. 77 p. 219) waargenomen.

## XIII.

Bij de verklaring van de werking der tralieplaatjes van NOBERT moet de relatieve phase-verandering van licht, dat door de doorschijnende en door de minder doorschijnende deelen is gegaan, als basis dienen.

## XIV.

Het is niet wenschelijk, voor hoogte-bepalingen gebruik te maken van aneroïde-barometers met temperatuur-correctie-inrichting.

## XV.

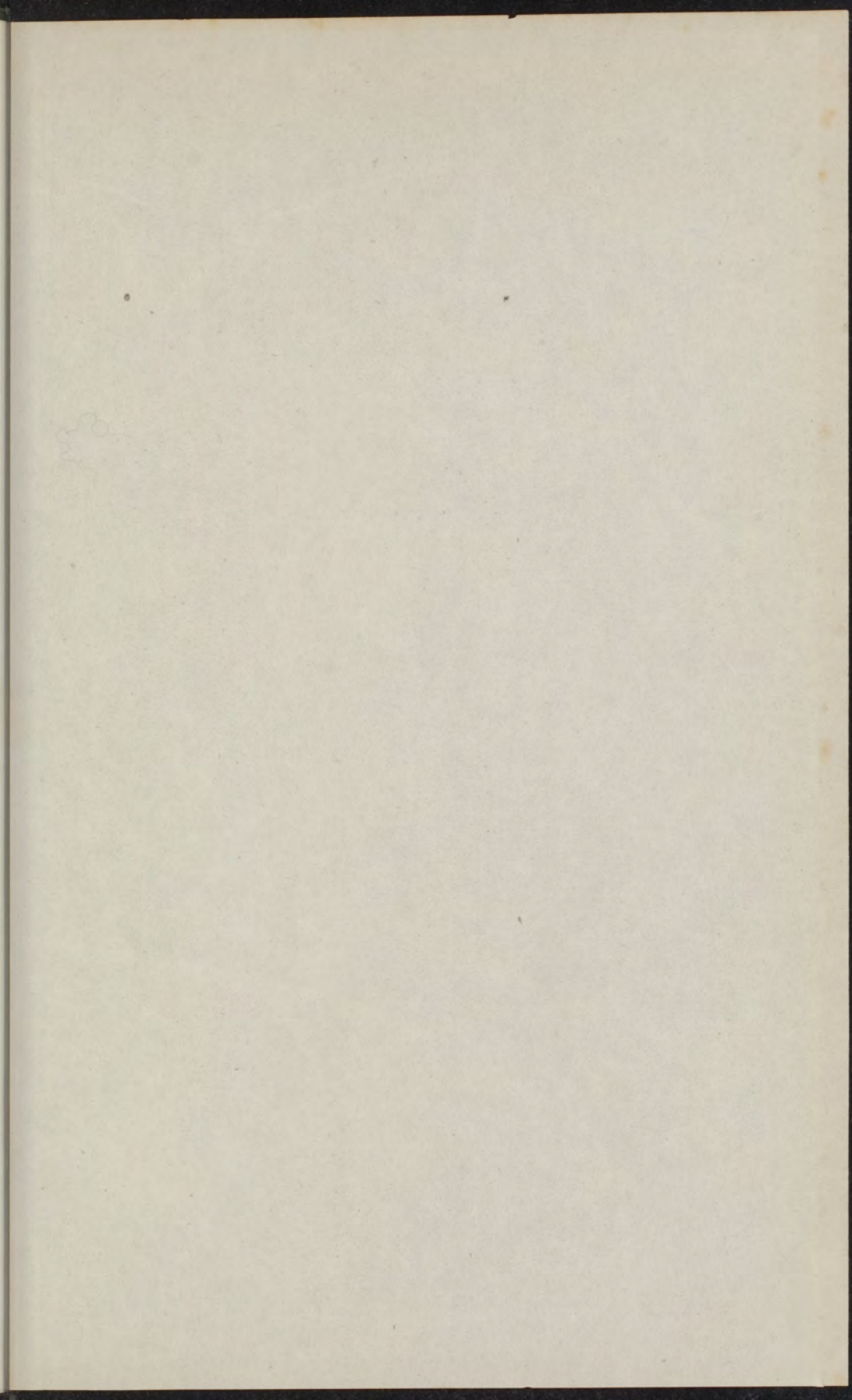
Invoering eener decimale onderverdeeling van uren en graden is gewenscht.

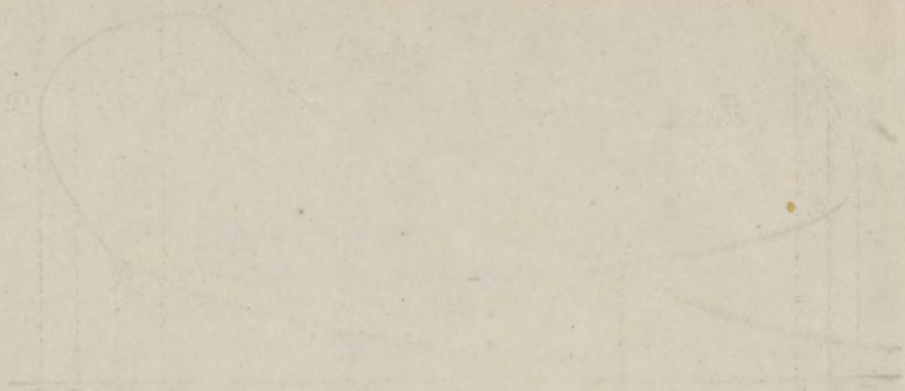
## XVI.

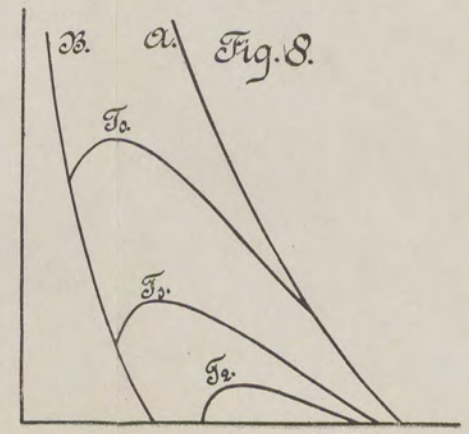
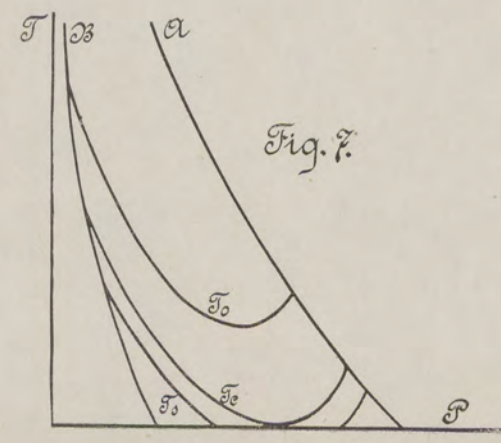
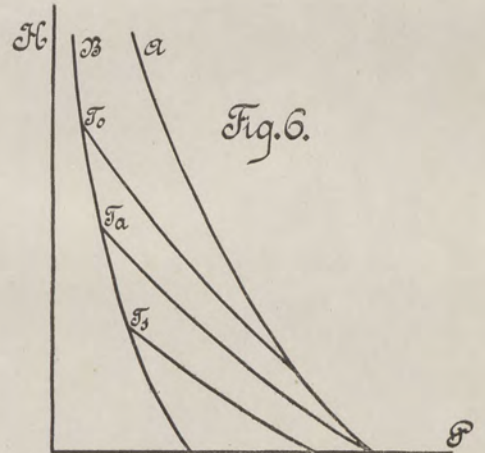
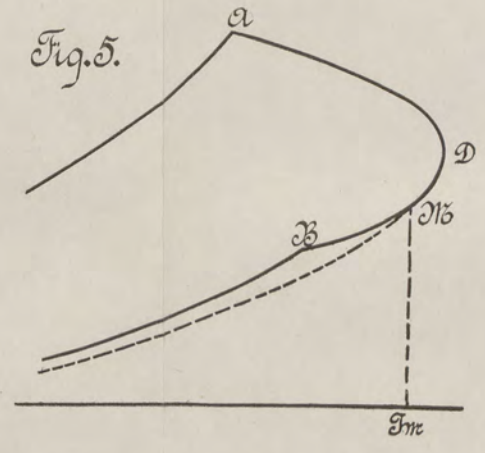
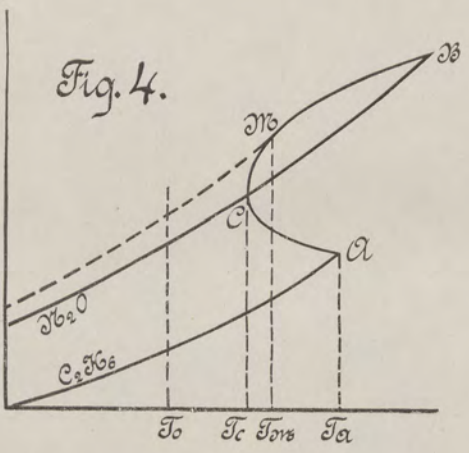
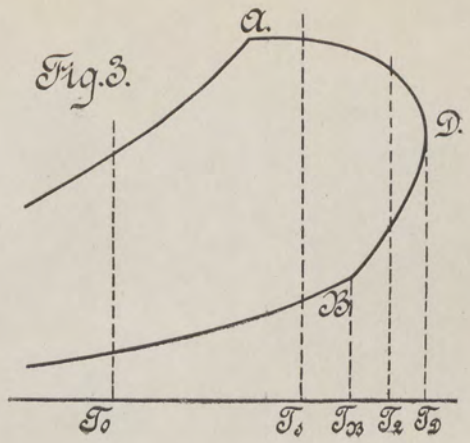
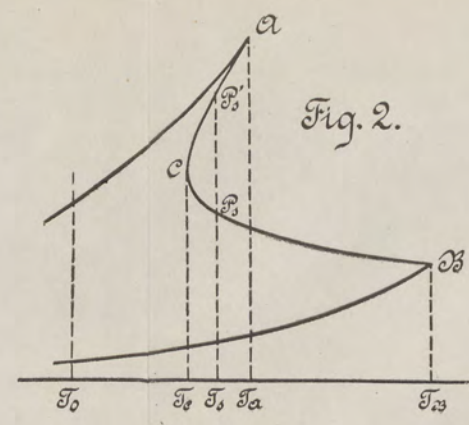
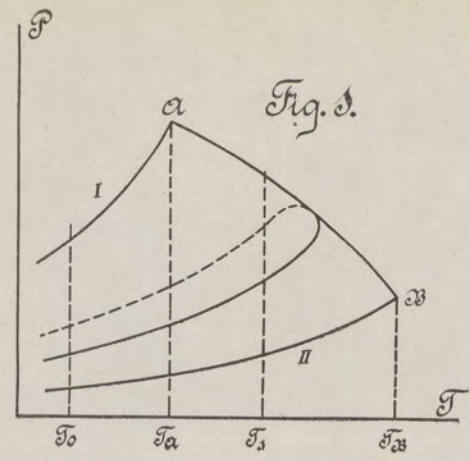
De formule voor het voor HALL-effect, door JOUBIN opgegeven in het Journ.-d.-Phys. VI., 3<sup>e</sup> Serie pag. 57, is onjuist.

---









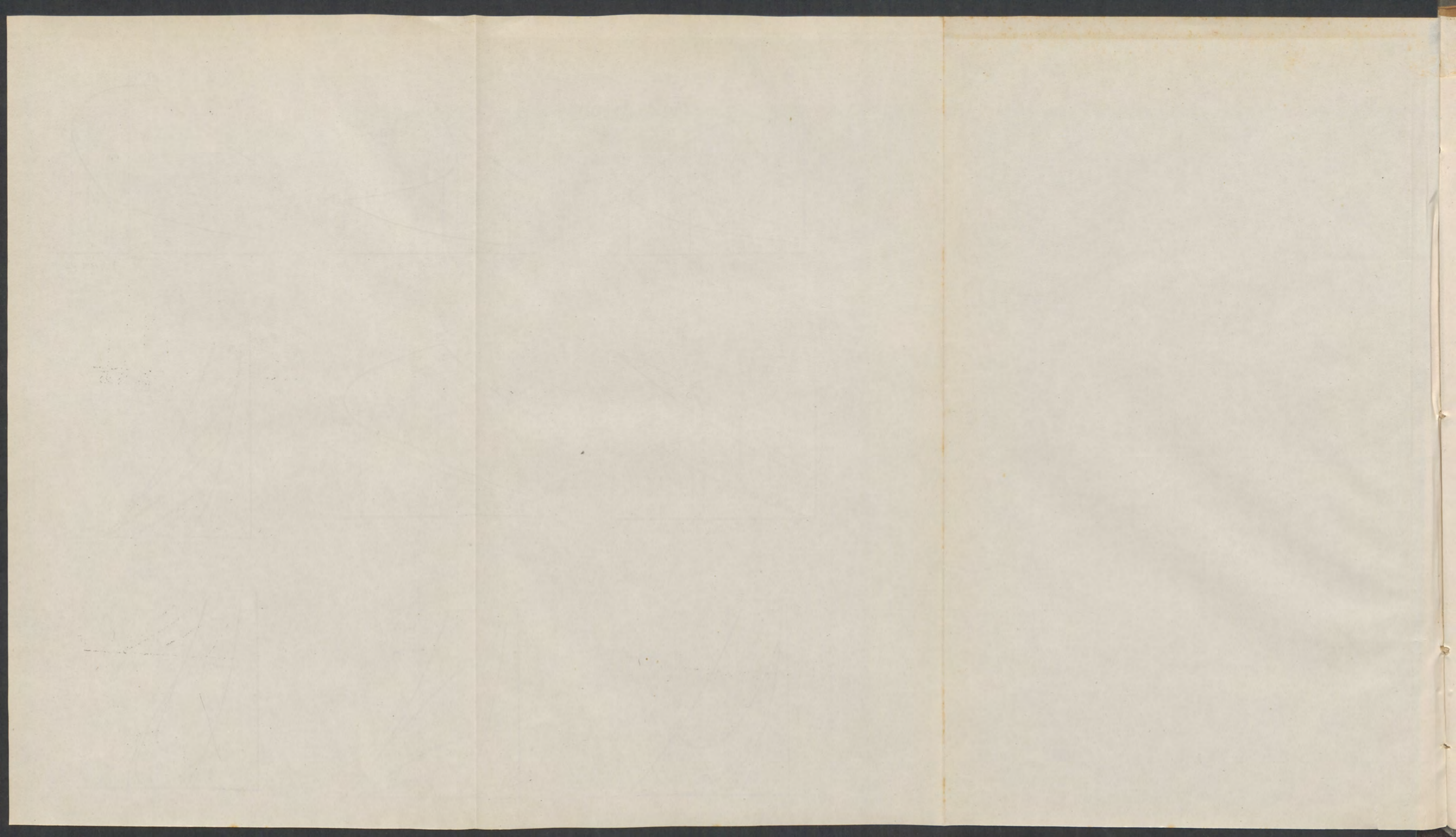




Fig. I.

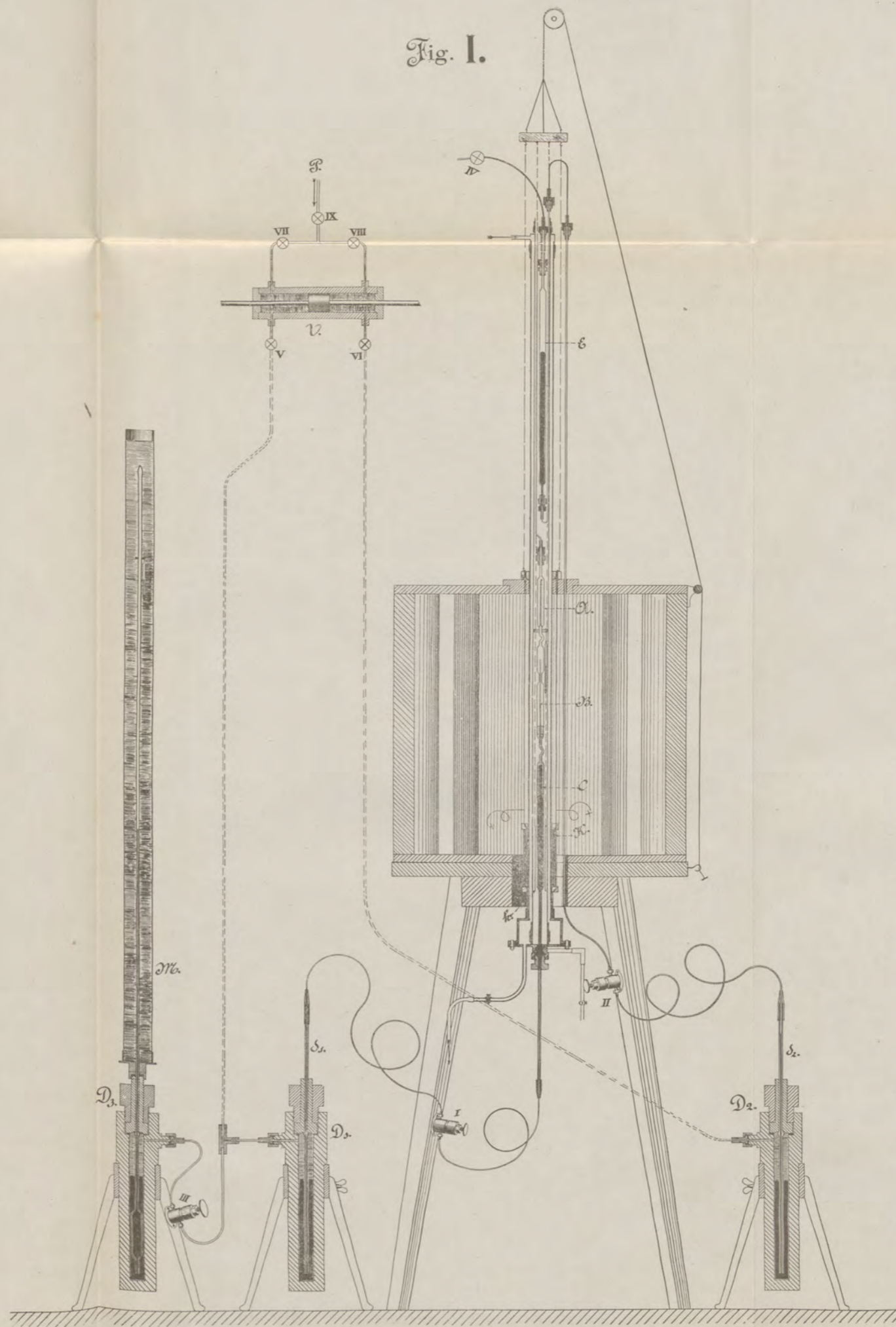
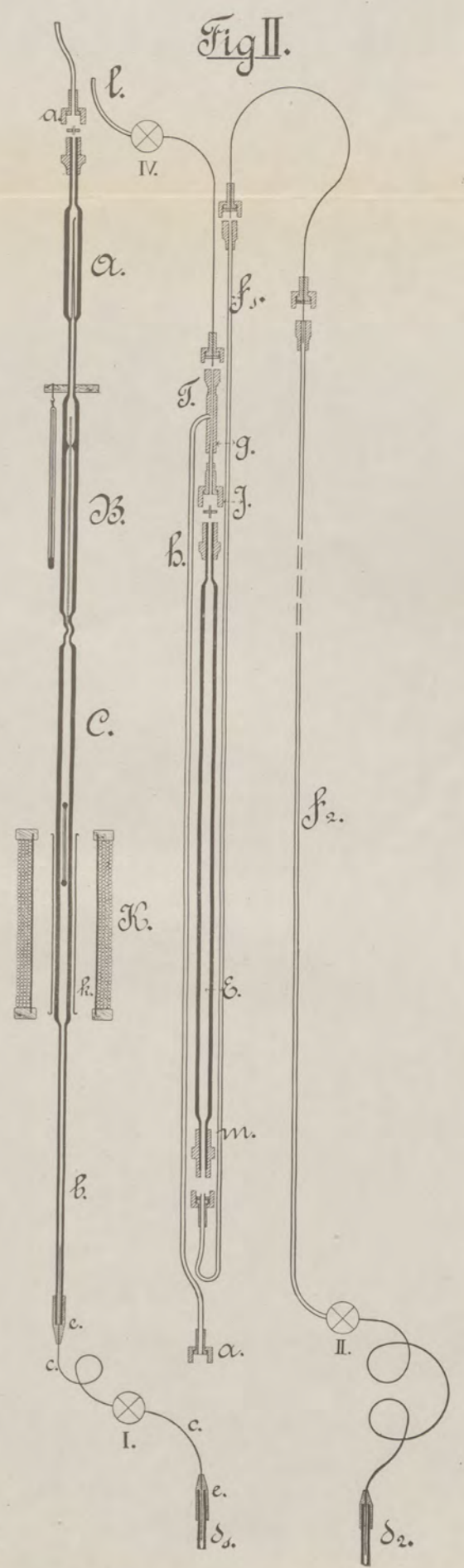
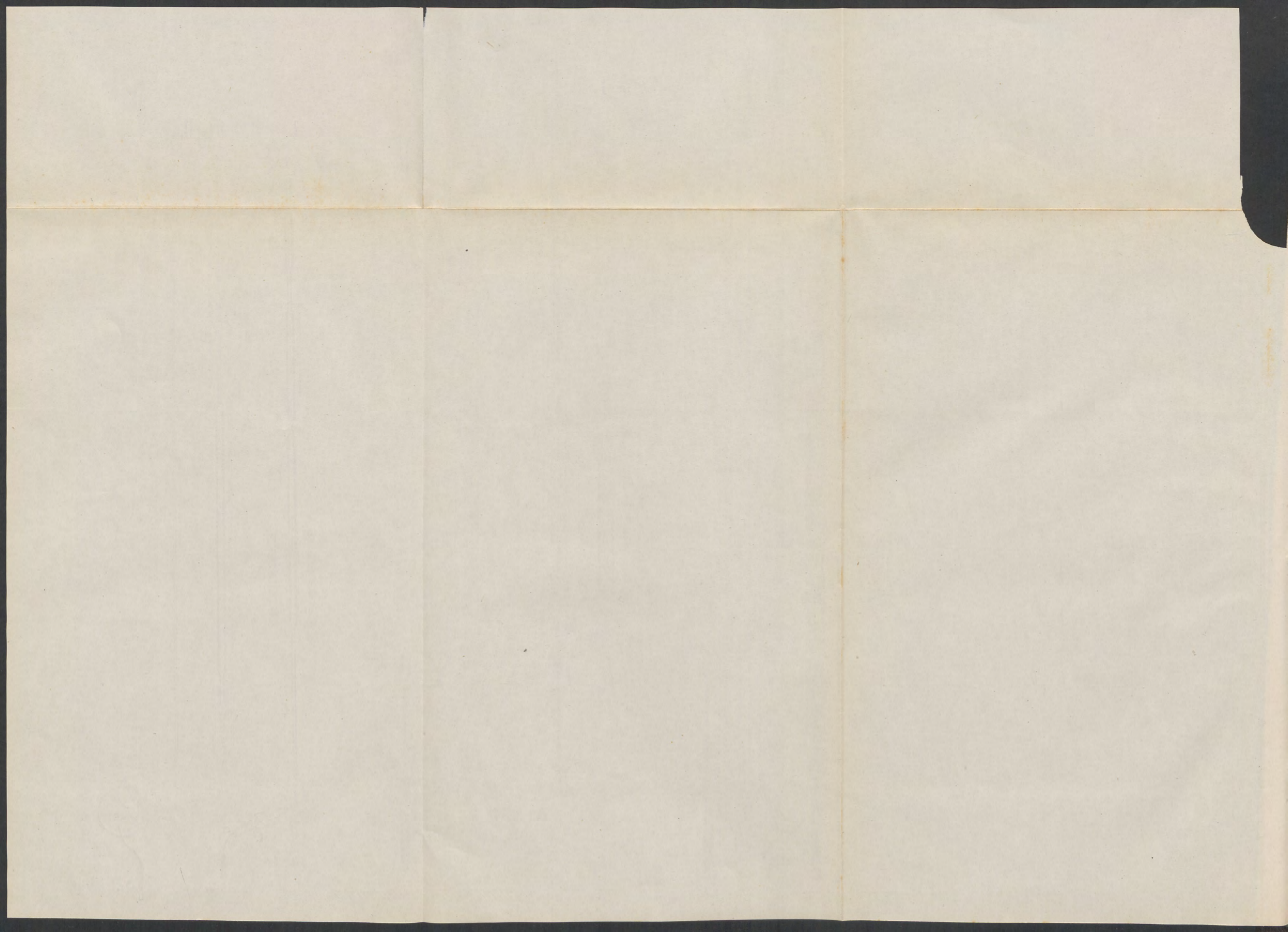


Fig II.





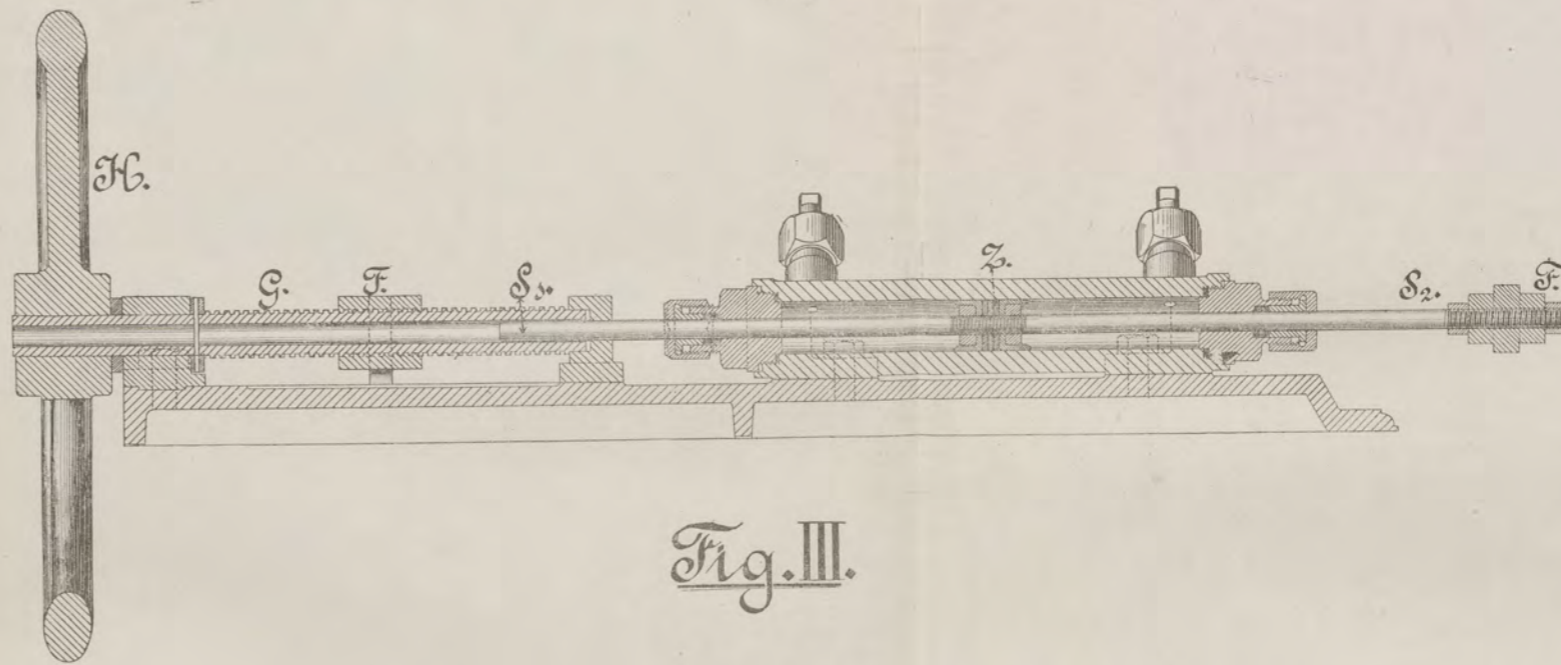


Fig. III.

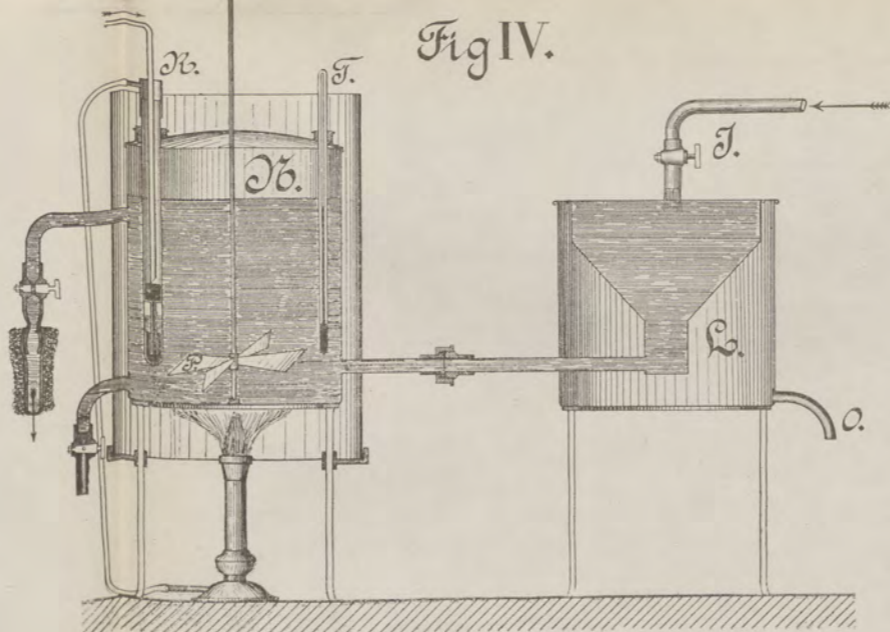
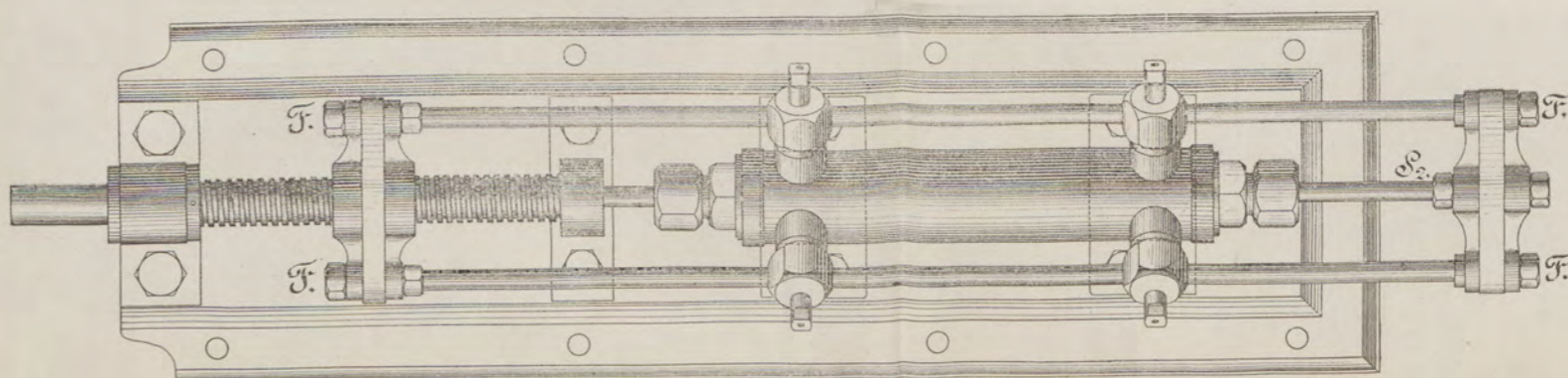


Fig. IV.

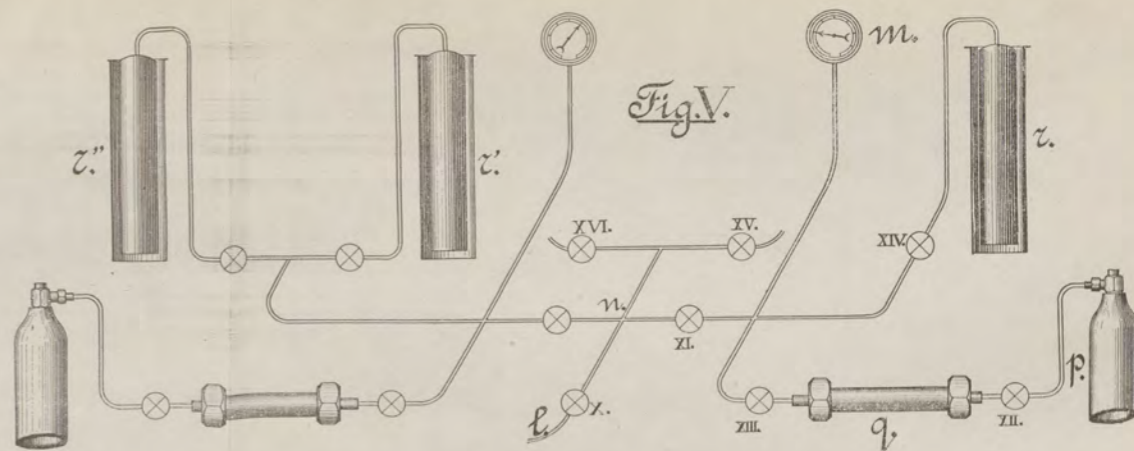


Fig. V.

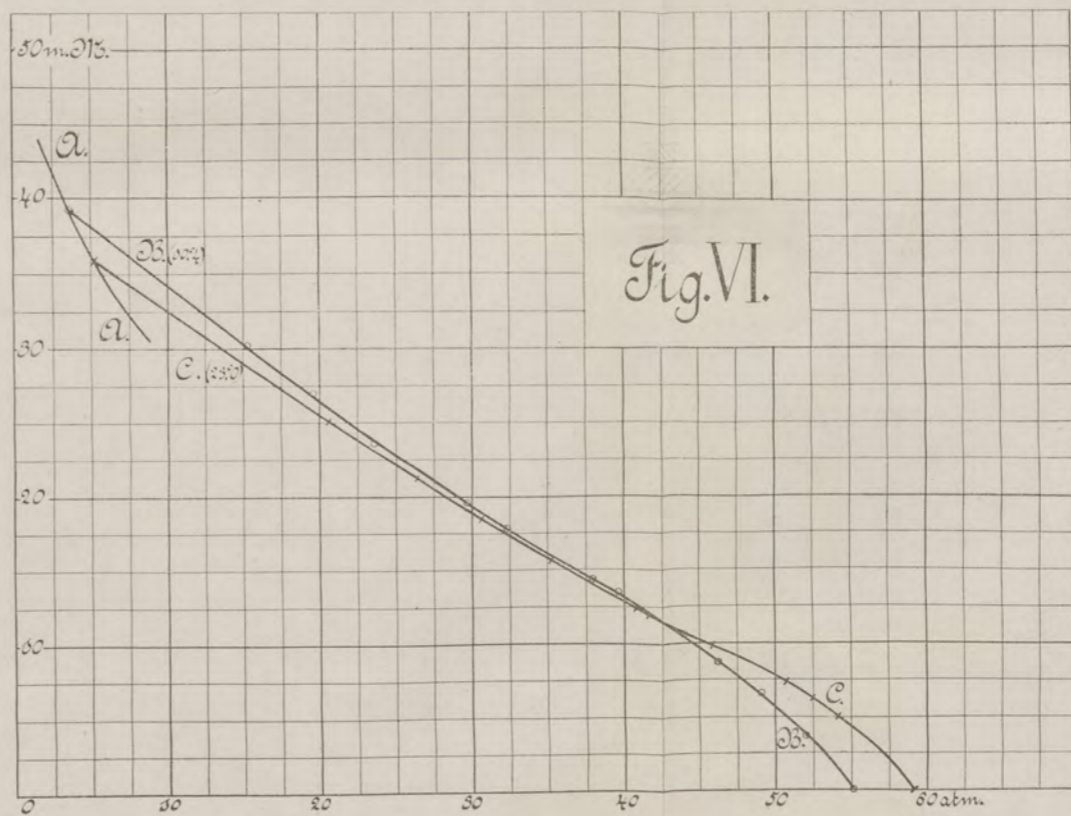
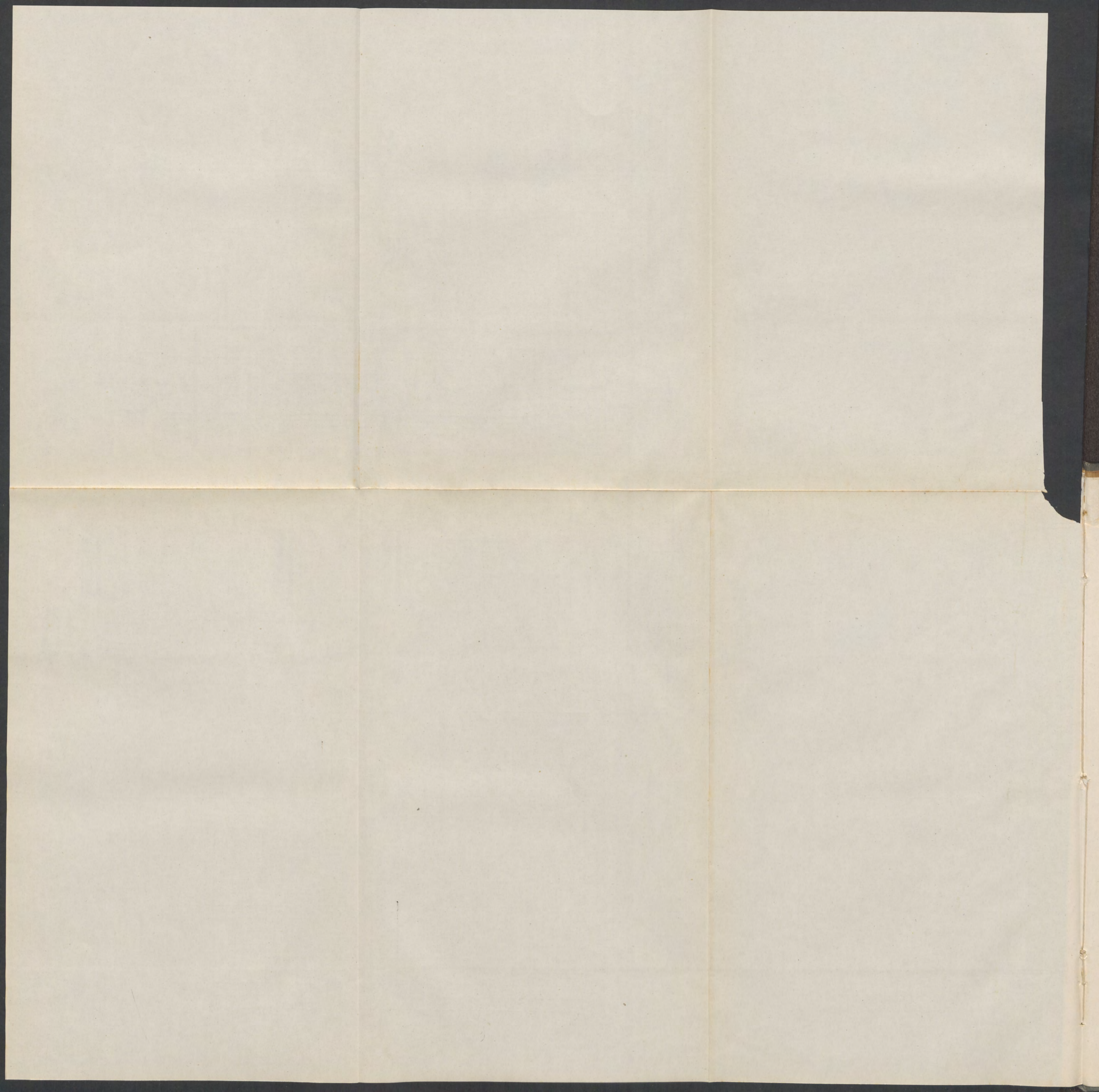


Fig. VI.



## ERRATA.

Bldz.	regel	staat	$d^2\Sigma$ ,	moet zijn	$d^2\varepsilon$ .
"	22,	Noot,	"	l. c. p.	" " l. c. p. 667
"	23,	regel 13,	"	Waar	" " waar
			"	$c_{11} c_{11} c_{11}$	" " $c_{11} c_{12} c_{22}$
	"	15,	"	$a_{11} a_{11} a_{12}$	" " $a_{11} a_{12} a_{22}$
"	24	"	16,	"	"
			"	$M_{2x}$	" $M_{2x}$
"	26	"	5,	"	"
			"	$f_\rho(x)$	" $f(\rho x)$
"	27	"	2,	"	"
			"	$\delta_\rho$	" $\delta_\rho$
"	28	"	6,	"	"
			"	$\partial_x J$	" $\delta_x J$
			"	$\partial x$	" $\delta x$
"	34	"	16,	"	"
			"	$p_1 V - p_1 V_1$	" $p_1 v - p_1 v_1$
"	35	"	3,	"	"
			"	$\frac{\partial x}{\partial \rho}$	" $\frac{dx}{d\rho}$
			"	$\frac{\partial^2 x}{\partial \rho^2}$	" $\frac{d^2 x}{d\rho^2}$
	"	5,	"	"	"
		"	"	$\rho h$	" $\partial h$
"	36	"	28,	"	"
			"	$x^1$	" $x_1$
"	38	"	6,	"	"
			"	$\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial x}$	" $\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial x}$
			"	$\frac{\partial^2 f}{dx^2}$	" $\frac{\partial^2 f}{dx^2}$
	"	7,	"	"	"
		"	"	$\frac{\partial^3 f}{dx^3}$	" $\frac{\partial^3 f}{dx^3}$
	"	12,	"	"	"
		"	"	$\frac{\partial^3 f}{d\rho^3 dx^2}$	" $\frac{\partial^3 f}{d\rho dx^2}$
"	44	"	13,	"	"
			"	$C_{22}$	" $c_{22}$
"	47	"	27,	"	"
			"	$\frac{1}{2}A_1$	" $\frac{1}{4}A_1$
"	48	"	2,	"	"
			"	$-x_k$	" $x - x_k$
"	71,	regels 3—6	zijn op verkeerde plaats gedrukt en moeten na regel 14 volgen.		

# ERRATA

	Hills 18, regel 2, vers 4-5	Hills 18, regel 2, vers 4-5
100	L. a. p.	L. a. p.
101	W. a. p.	W. a. p.
102	L. a. p.	L. a. p.
103	L. a. p.	L. a. p.
104	L. a. p.	L. a. p.
105	L. a. p.	L. a. p.
106	L. a. p.	L. a. p.
107	L. a. p.	L. a. p.
108	L. a. p.	L. a. p.
109	L. a. p.	L. a. p.
110	L. a. p.	L. a. p.
111	L. a. p.	L. a. p.
112	L. a. p.	L. a. p.
113	L. a. p.	L. a. p.
114	L. a. p.	L. a. p.
115	L. a. p.	L. a. p.
116	L. a. p.	L. a. p.
117	L. a. p.	L. a. p.
118	L. a. p.	L. a. p.
119	L. a. p.	L. a. p.
120	L. a. p.	L. a. p.
121	L. a. p.	L. a. p.
122	L. a. p.	L. a. p.
123	L. a. p.	L. a. p.
124	L. a. p.	L. a. p.
125	L. a. p.	L. a. p.
126	L. a. p.	L. a. p.
127	L. a. p.	L. a. p.
128	L. a. p.	L. a. p.
129	L. a. p.	L. a. p.
130	L. a. p.	L. a. p.
131	L. a. p.	L. a. p.
132	L. a. p.	L. a. p.
133	L. a. p.	L. a. p.
134	L. a. p.	L. a. p.
135	L. a. p.	L. a. p.
136	L. a. p.	L. a. p.
137	L. a. p.	L. a. p.
138	L. a. p.	L. a. p.
139	L. a. p.	L. a. p.
140	L. a. p.	L. a. p.
141	L. a. p.	L. a. p.
142	L. a. p.	L. a. p.
143	L. a. p.	L. a. p.
144	L. a. p.	L. a. p.
145	L. a. p.	L. a. p.
146	L. a. p.	L. a. p.
147	L. a. p.	L. a. p.
148	L. a. p.	L. a. p.
149	L. a. p.	L. a. p.
150	L. a. p.	L. a. p.

