



Proeven met den manokryometer

<https://hdl.handle.net/1874/238593>

1891

Aⁿ 192

PROEVEN

MET DEN

MANOKRYOMETER



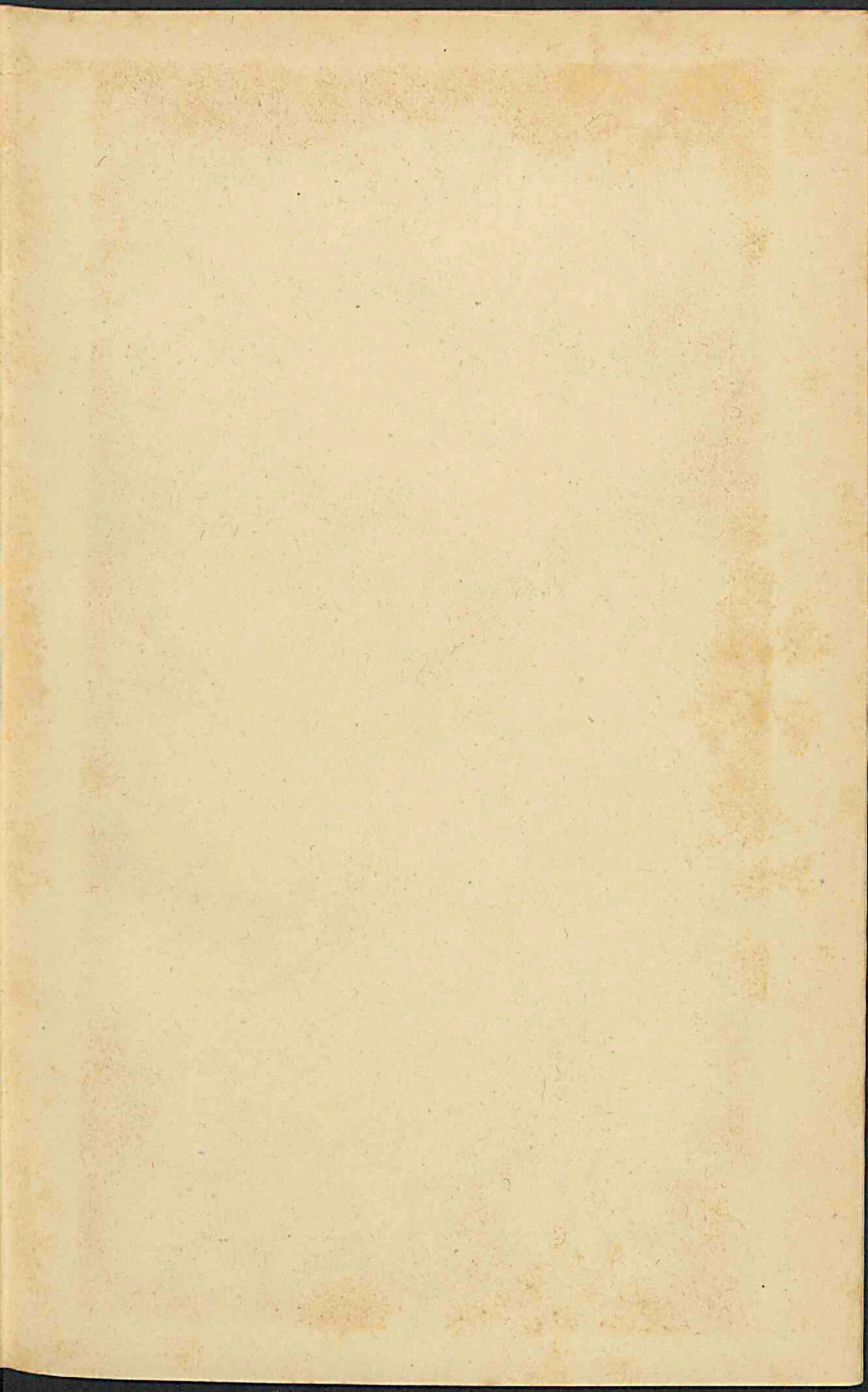
ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

VAN

L. E. P. DE VISSER

u.
2

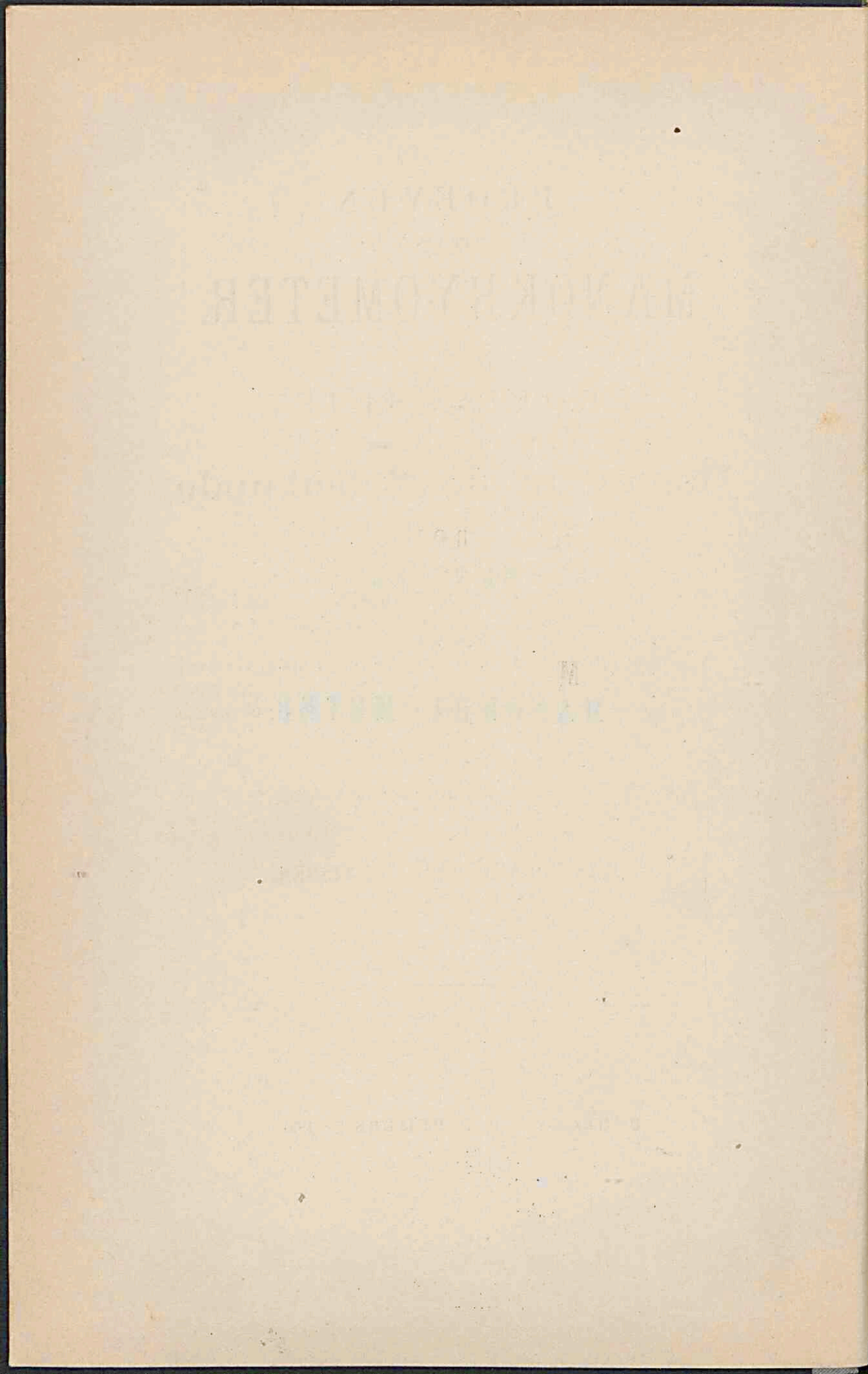
A. qu.
192



PROEVEN

MET DEN

MANOKRYOMETER.



PROEVEN
MET DEN
MANOKRYOMETER.

PROEFSCHRIFT
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
Doctor in de Scheikunde,
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. H. SNELLEN,
Hoogleeraar in de Faculteit der Geneeskunde

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN

op Woensdag 16 December 1891, des namiddags te 3 uren,

DOOR
LOUIS EDUARD OTTO DE VISSER,
GEBOREN TE SOERABAJA.

UTRECHT — J. L. BEIJERS — 1891



1797

MAMMOET

1797

Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

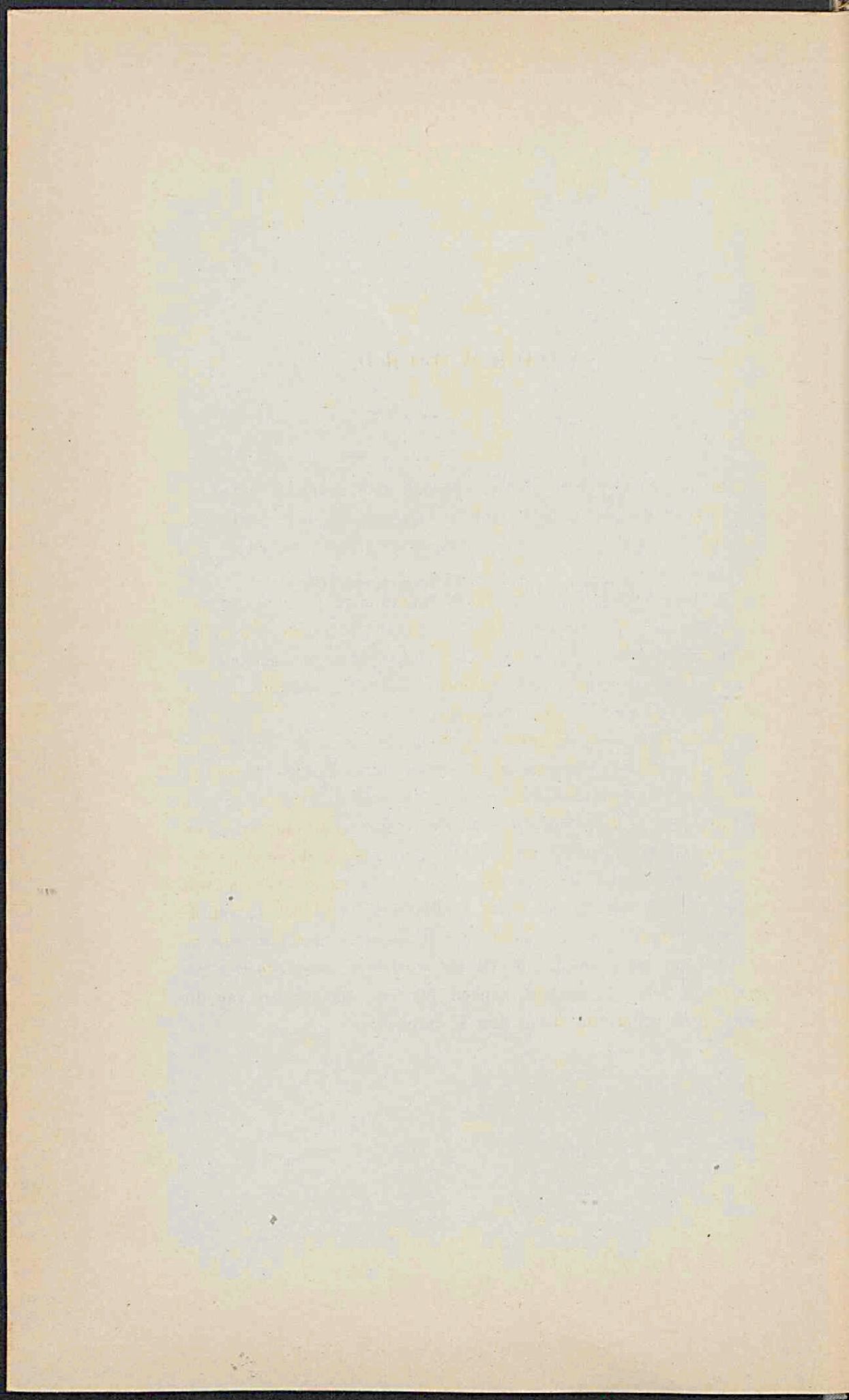
Wij zijn de

Wij zijn de

Wij zijn de

Aan mijne Pleegouders:

J. W. Weusman en W. H. Weusman,
geb. Luitjes.



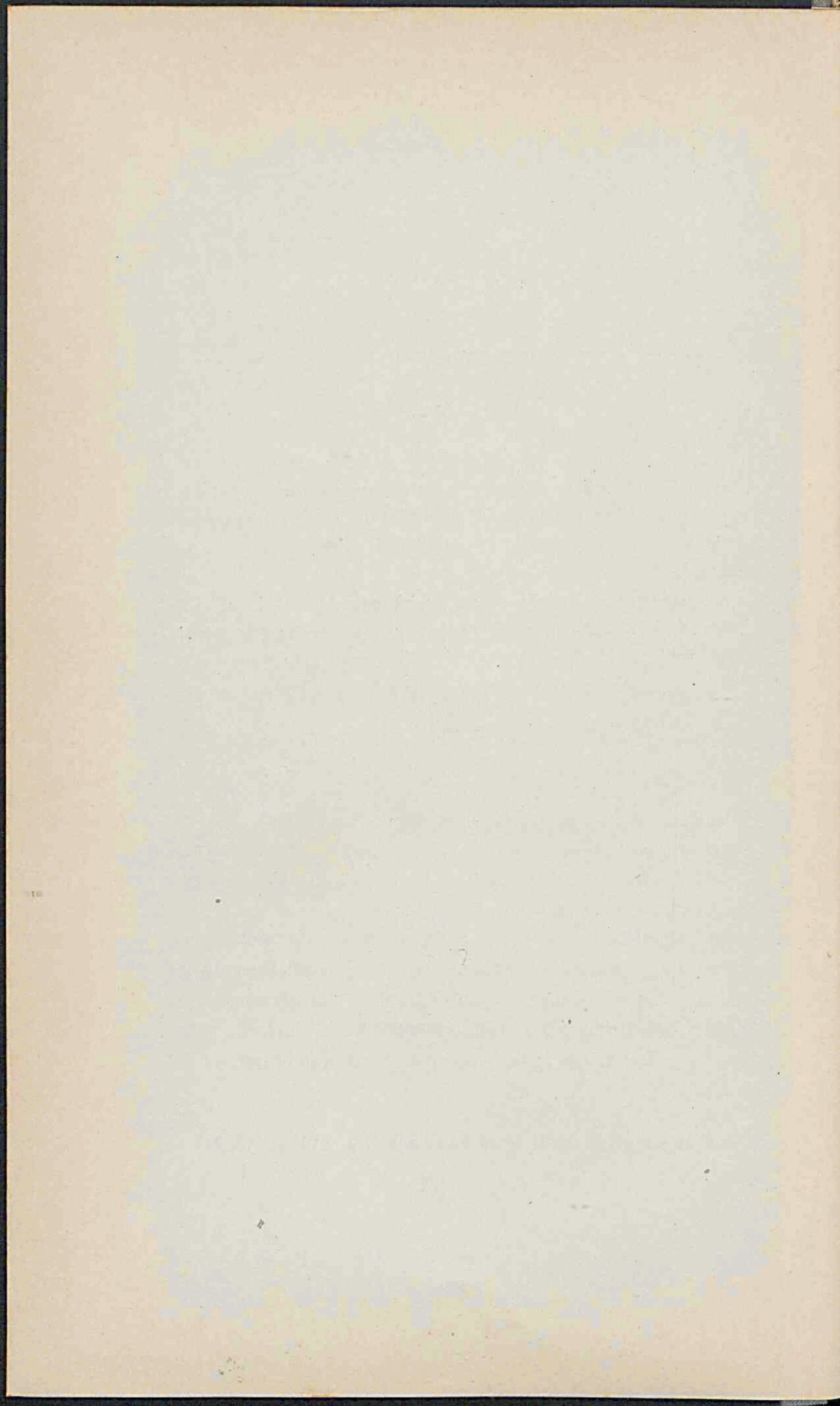
V O O R W O O R D.

Aan het einde mijner academische opleiding gekomen, is het mij een aangename plicht, mijn dank te betuigen aan hen, onder wier leiding en voorlichting ik het voorrecht had mijne studiën te volbrengen.

U, Hooggeleeraren der Wis- en Natuurkundige faculteit, zij niet minder dank gebracht voor de toewijding, waarmede Gij mijne studiën hebt geleid, dan voor de vele blijken van genegenheid, die ik van Uwe zijde mocht ondervinden. Houdt U overtuigd, dat zij bij mij in dankbare herinnering zullen blijven.

Ofschoon ik niet het voorrecht had, Hooggeleerde JULIUS, die nu mijn ontslapen leermeester Professor BUYS BALLOT vervangt, Uwe algemeen gewaardeerde colleges te volgen, zoo kan ik toch niet nalaten, U mijn dank te betuigen voor de hulpvaardigheid en welwillendheid, die ik meermalen van Uwe zijde ondervond.

U, Hooggeleerde MULDER, Hooggeachte Promotor, ben ik, wat mijne studiën betreft, het meest verschuldigd. Veel heb ik van U geleerd gedurende de drie jaren, dat ik de eer genoot Uw assistent te zijn; de gelegenheid, mij tot het verrichten dezer proeven gegeven, en ook de nuttige wenken bij het samenstellen van dit proefschrift zullen mij steeds aan U verplichten.



I N L E I D I N G.

Verandert een lichaam van aggregaatstoestand, dan neemt men in het algemeen de volgende verschijnselen waar:

- 1°. de temperatuur blijft constant;
- 2°. het lichaam verandert van volumen;
- 3°. er wordt warmte verbruikt of er komt warmte vrij.

De overgangstemperaturen van ijs in water en van water in waterdamp, onder een bepaalden druk, zijn de grondslagen voor de thermometrie.

Dat het kookpunt afhankelijk is van den druk, waaronder het lichaam verkeert, had men reeds voor geruimen tijd opgemerkt; maar niemand dacht aan den invloed, dien een uitwendige druk op het smeltpunt zou kunnen uitoefenen.

De kennis, die men hieromtrent heeft, is men aan de Thermodynamica verschuldigd.

Inderdaad is de theorie in dit opzicht de waarneming voorgegaan, en James Thomson ¹⁾ was het, die uit theoretische beschouwingen, analoog aan die van Sadi Carnot, niet alleen besloot tot het bestaan van een zoodanigen invloed, maar ook het bedrag er van, voor het geval van water en ijs, berekende.

¹⁾ Transactions of the R. S. of Edinburgh. Vol. XVI, p. 575.

Hij kwam aldus tot de formule:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

waarin: dT = verandering van het smeltpunt;

dp = verandering van den druk in atmosferen;

T = het smeltpunt, uitgedrukt in absolute temperatuur;

σ = het volumen van 1 K.G. van het lichaam in vloeibaren toestand, uitgedrukt in M^3 ;

τ = het volumen van 1 K.G. van het lichaam in vasten toestand, uitgedrukt in M^3 ;

E = het mechanisch arbeidsaequivalent;

r = de smeltwarmte van het lichaam;

10333 = een factor, die aangeeft het aantal K.G. druk op 1 M^2 voor 1 atmosfeer.

E. Clapeyron reeds ontwikkelde in zijn beroemde „Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur (1834)” ¹⁾ de formule:

$$\frac{dT}{dp} = C \frac{dv}{dq} \text{ } ^2)$$

waarin dv de volumenverandering en dq de hoeveelheid warmte, die bij een willekeurig omkeerbaar proces gegeven of onttrokken wordt, voorstellen.

C is een factor, die gelijk is aan $\frac{T}{E}$ in de formule van J. Thomson, waarvan de waarde door Clapeyron op verschillende wijzen berekend werd, o. a. uit de gegevens van Regnault e. a., voor de dampspanning van eenige vloeistoffen bij verschillende temperaturen.

¹⁾ Journal de l'école polytechnique. Tome XIV p. 153—190.

²⁾ l. c. pag. 180.

H. Helmholtz (1847) ¹⁾ was de eerste, die, gebruik makende van een formule van Holtzmann, voor C de bovengemelde waarde in T en E uitgedrukt vond.

Wij zullen in het vervolg de formule voor de verandering van het smeltpunt door druk, waarvan Clapeyron de grondgedachte heeft aangegeven, en die door Thomson, waarschijnlijk onafhankelijk van Clapeyron ontwikkeld werd, de formule van Clapeyron-Thomson noemen.

Reeds meermalen heeft men deze formule aan het experiment getoetst; en moge men al zeer tevreden zijn over de resultaten, voor zoover zij kwalitatief in overeenstemming zijn met de theorie, quantitatief hebben zij nog veel te wenschen overgelaten, ook dan wel eens, wanneer het resultaat door toevallige wederzijdsche opheffing van fouten aan de gestelde formule voldeed.

Dit proefschrift vermeldt eenige proeven, door mij in het werk gesteld, om de formule van Clapeyron-Thomson quantitatief zoo nauwkeurig mogelijk te toetsen. Daartoe werd gebruik gemaakt van een nieuwen toestel ter directe bepaling van $\frac{dT}{dp}$, waaraan ik den naam „Manokryometer” geef, naar aanleiding van het daarin voortgebrachte evenwicht tusschen drukking en vriespunt.

Vervolgens werd, afwijkende van de tot nu toe gevolgde methoden, het quotiënt $\frac{dv}{dq}$ als zoodanig bepaald en wel door middel van een apparaat, dat het best den naam van „Azijnzuurcalorimeter” draagt, daar het zijn ontstaan te danken heeft aan den ijscalorimeter van Bunsen, waarin het ijs vervangen is door azijnzuur.

¹⁾ H. Helmholtz: „Ueber die Erhaltung der Kraft”. p. 37.

Ik meen, hoofdzakelijk door middel van deze toestellen, en ook door de groote vorderingen, die de thermometrie in den laatsten tijd gemaakt heeft, wat het quantitatieve gedeelte der experimenten betreft, een schrede verder dan mijn voorgangers gekomen te zijn. De experimenten, in dit proefschrift bevat, zijn gedaan in het Chemisch Laboratorium van den Hoogleraar E. MULDER.

**Historisch-critisch overzicht van de proeven,
gedaan op het gebied van de constante $\frac{dT}{dp}$.**

Proeven over den invloed van drukking op het smeltpunt zijn verricht door William Thomson ¹⁾, Bunsen ²⁾, Hopkins ³⁾, Mousson ⁴⁾, Dewar ⁵⁾, Battelli ⁶⁾, Goossens ⁷⁾, Amagat ⁸⁾ en Damien ⁹⁾.

Ten opzichte van ons onderwerp komen slechts die experimenten in aanmerking nader besproken te worden, voor welke het mogelijk is, naast de direct gevonden waarde een berekende te stellen, om aan de meer of mindere overeenstemming dezer twee gegevens de juistheid der formule van Clapeyron-Thomson te toetsen.

Hiertoe behooren slechts de proeven van Thomson, Goossens en Dewar met ijs, en die van Battelli met paraffine,

¹⁾ Proceedings of the R. S. of Edinburgh Vol II, (1850) p. 267.

²⁾ Pogg. Ann. Bd 81, p. 502 (1850).

³⁾ Dingler's Polytechn: Journ. 134, p. 314. (1854).

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd 105, p. 161. (1858).

⁵⁾ Proceedings of the R. S. of London Vol. XXX, p. 533. (1880).

⁶⁾ Atti del R. Istituto Veneti (3) 3. (1886).

⁷⁾ Arch. Neerl. T. XX, p. 449. (1886).

⁸⁾ C. R. T. CV, p. 165. (1887).

⁹⁾ C. R. T. CXII, p. 785. (1891).

spermaceti, naphthaline, nitronaphthaline, paratoluidine, diphenylamine en naphtylamine.

Toch is het van belang ook in het kort de proeven van Bunsen en van Damien te behandelen; de eerste, om de oorspronkelijke methode, die daarbij toegepast werd; de laatste, om een nieuw verschijnsel, dat bij dit onderzoek aan het licht kwam.

Ongeveer één jaar na het verschijnen der verhandeling van James Thomson (2 Januari 1849): „Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing-point of water” ¹⁾, publiceerde zijn broeder William Thomson ²⁾ (21 Januari 1850) proefondervindelijke uitkomsten over dit onderwerp. Tot het bepalen van de verandering der smelttemperatuur, liet hij een aetherthermometer vervaardigen, die acht à negen malen gevoeliger is dan een kwikthermometer en niet onderhevig is aan onregelmatigen capillariteitsdruk, daar de aether het glas nat maakt. Het reservoir van dit instrument was 9 cM. lang en 1 cM. wijd, terwijl de lengte van den tubus 16,5 cM. bedroeg, waarvan 14 cM. in 220 deelen verdeeld waren; 212 deelen daarvan kwamen overeen met ongeveer 3° Fahrenheit (van een thermometer van Crichton, met ivoren schaal). De thermometer werd door een glazen buis omgeven, welke daarna toegesmolten werd, om het instrument te vrijwaren voor veranderingen van uitwendigen druk.

Een glazen buis (30,5 cM. lang en 2,5 mM. inwendige dia-

¹⁾ Transactions of the R. S. of Edinburgh. Vol. XVI, p. 575.

²⁾ „The effect of pressure in lowering the freezing-point of water, experimentally demonstrated.” Proceedings of the R. S. of Edinburgh, Vol. II, p. 267.

meter), die aan de bovenzijde toegesmolten was, diende als luchtmanometer.

Met deze toestellen en een stevigen glazen cylinder (Oersted's compressie-apparaat) werd de proef als volgt ingericht. De compressiecylander werd gedeeltelijk met stukjes ijs en gedeeltelijk met water gevuld; thermometer en manometer in dit mengsel gedompeld en een looden ring hierin neergelaten, om dat gedeelte van den aetherthermometer vrij van stukjes ijs te houden, waar de stand van den aethermeniscus bij de aflezingen werd verwacht. Vervolgens werden wederom stukjes ijs toegevoegd, zoodat het vat boven en onder de doorzichtige ruimte, die slechts 5 c.M. hoog was, geheel met stukjes ijs was gevuld. De cylinder werd gesloten door een metalen pakking, voorzien van een buis met kraan, en van een piston, die met een schroef neergedrukt kon worden. Door de buis werd de toestel met water geheel aangevuld en de kraan gesloten.

Nadat de temperatuur van het mengsel constant was geworden, werden manometer en thermometer afgelezen, en de piston door de schroef neergedrukt, waardoor de thermometer onmiddellijk begon te dalen. Nadat deze wederom een bepaalden stand had aangenomen, werden de aanwijzingen der twee instrumenten andermaal waargenomen.

De uitkomsten der bepalingen waren de volgende:

Vermeerdering van druk.	Waargenomen daling van het vriespunt.	Berekende daling van het vriespunt.
8,1 Atm.	0°,0589 C.	0°,0607 C.
16,8 „	0°,1289 C.	0°,1260 C.

De bovenstaande berekende waarden zijn afgeleid door James Thomson. Herhalen wij de berekening met de nauw-

keurigste gegevens, die ons tegenwoordig ten dienste staan, en substitueeren wij in de formule:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \times (\sigma - \tau)}{E \times r} \times 10333$$

$$T = 273,045 \text{ } ^1).$$

Voor

$$\sigma - \tau = 0,00009070 \text{ } ^2)$$

$$E = 425,5 \text{ } ^3)$$

$$r = 80,025 \text{ (volgens Bunsen),}$$

dan verkrijgen wij voor $dp = 1$ atmosfeer, $\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},007515 \text{ C.}$, een waarde die zeer nauw sluit aan de door J. Thomson berekende ($0^{\circ},00750 \text{ C.}$), en slechts $0,28\%$ verschilt met de

¹⁾ Zie: Guillaume: „Traité pratique de la Thermométrie de Précision.” pag. 256, waar wij als gemiddelde van 7 waarnemingen voor den uitzettingscoëfficiënt van waterstof tusschen 0° en 100°C. bij constant volumen (uitgaande van een druk van 1 Meter kwik bij 0°) vinden $\alpha = 0,00366254$ of $\frac{1}{\alpha} = 273,045$.

²⁾ Zie: Bunsen. Pogg. Ann. Bd CXLI, p. 5, waar deze als gemiddeld resultaat van drie proeven voor het specifiek gewicht van ijs bij 0°C. verkrijgt $0,91674$, wanneer voor de densiteit van het water bij 0°C. aangenomen wordt $0,99988$. Uit het verschil van de specifieke volumina verkrijgt men $0,09070$.

³⁾ Zie de discussie van Wüllner over de proeven van Joule en van Rowland. „Lehrbuch der Experimentalphysik” Bd III, p. 402, 403, 480 en 481. Wij geven met hem de voorkeur aan de resultaten van Rowland, die de waarde voor E tusschen 10°C. en 20°C. in c. g. s. uitgedrukt gelijk vond aan 4189.10^4 . Herinneren wij vervolgens aan het resultaat door Velten verkregen voor de specifieke warmte van het water tusschen deze temperatuurgrenzen, uitgedrukt in gemiddelde calorïen tusschen 0°C. en 100°C. , dan wordt de waarde van $E = \frac{4189.10^4}{1,0035} = 4174.10^4$ of in K.G.M. op onze breedte $425,5 \text{ K.G.M.}$.

gemiddelde waarde, door W. Thomson experimenteel gevonden ($0^{\circ},007494$ C.). Deze uitkomst bevestigde op een ondubbelzinnige wijze de voorspellingen der theorie, en tot heden hebben de proeven van W. Thomson gegolden als criterium, niet slechts van de kwalitatieve, maar vooral ook van de quantitatieve juistheid van meergenoemde formule. Wij willen eens nagaan, in hoeverre men hiertoe gerechtigd is.

Het is mijn doel niet te trachten de waarde van Thomson's proeven te verkleinen, maar terecht moet men zich verwonderen, dat aan zijn quantitatieve uitkomsten, tot heden toe, door anderen meer gewicht is gehecht, dan hij zelf deed. Om dit aan te toonen, ontleen ik uit zijn verhandeling het volgende:

„It was, I confess, with some surprise, that, after having completed the observations under an impression that they presented great discrepancies from the theoretical expectations, I found the numbers I had noted down indicated in reality an agreement so remarkably close, that I could not but attribute it in some degree to chance, when I reflected on the very rude manner in which the quantitative parts of the experiment (especially the measurement of the pressure and the evaluation of the division of the etherthermometer) had been conducted.

I hope, before long, to have a thermometer constructed, which shall be at least three times as sensitive as the etherthermometer I have used hitherto; and I expect with it to be able to perceive the effect of increasing or diminishing the pressure by less than an atmosphere, in lowering or elevating the freezing-point of water.

If a convenient minimum thermometer could be constructed, the effects of very great pressures might easily be tested

by hermetically sealing the thermometer in a strong glass, or in a metal tube, and putting it into a mixture of ice and water, in a strong metal vessel, in which an enormous pressure might be produced by the forcing pump of a Brahmah's press."

Ik voeg hier nog aan toe, dat de lucht in den manometer vermoedelijk door water werd afgesloten en niet door kwik, welk vermoeden nog meer waarschijnlijkheid verkrijgt door de woorden: „especially the measurement of the pressure."

Men ziet uit het boven aangehaalde, dat Thomson de uitkomsten zijner proeven niet vertrouwt, en het valt dan ook niet moeilijk uit zijn mededeelingen op te maken, dat hij deze proeven slechts als voorloopige beschouwde. Van de experimenten, die hij voornemens was later met nauwkeuriger instrumenten te herhalen, is, voor zoover mij bekend, geen mededeeling verschenen.

Wij schrijven dus, evenals de experimentator zelf, de schoone overeenkomst der resultaten van Thomson met de theorie, gedeeltelijk aan toeval toe, d. w. z. aan wederzijdsche opheffing der waarnemingsfouten.

Hoe men overigens over de uitkomsten van Thomson's proeven moge oordeelen, deze zullen klassiek blijven, omdat zij een nieuw veld voor het experiment hebben geopend.

Uit een geheel ander oogpunt dan W. Thomson, en blijkbaar onbekend met diens arbeid, nam R. Bunsen op hetzelfde gebied proeven, die hij beschreef in een stuk, getiteld: „Ueber den Einfluss des Drucks auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine." ¹⁾ Hij betoogt daarin, dat, indien de druk een invloed uitoefent op het

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 81, p. 562 (1850).

smeltpunt, en deze invloed voor iedere stof een andere is, men daardoor de petrografische verscheidenheid van vulkanische gesteenten, die dezelfde chemische samenstelling hebben, zou kunnen verklaren. De toestel, waarmede hij dezen invloed aantoonde, was even eenvoudig als scherpzinnig uitgedacht: Een dikwandige glazen buis, ongeveer 30 c.M. lang met een lumen van een stroohalmsdikte, werd aan het eene einde uitgetrokken tot een 45 à 60 c.M. lange, aan het andere tot een slechts 4,5 c.M. lange en iets wijdere haarbuis; de lange haarbuis werd gec calibreerd en de korte zóó omgebogen, dat deze, evenwijdig aan de glazen buis, een verticalen stand verkreeg. De toestel werd gedroogd, verhit, met uitgekookt kwik volledig gevuld, en de lange capillaire buis daarop van boven toegesmolten. Na bekoeling liet hij door zacht te verwarmen een kleine hoeveelheid kwik uit het onderste omgebogen buisje vloeien, en vervolgens door bekoeling, in de plaats daarvan, een kleine hoeveelheid van de gesmolten stof, waarmede de proefgenomen moest worden, inzuigen. Nadat ook dit haarbuisje door middel van de blaaspijp gesloten was, opende hij wederom het bovenste, en verwarmde den toestel ongeveer 1° à 2° C. boven het smeltpunt van de stof, die zich daarin bevond, waardoor een deel van het kwik uit de open punt vloeide. Is eindelijk, na afkoeling, de stand van het kwik in de haarbuis, benevens die van den thermometer en den barometer aangeteekend, en de punt door een spitse blaasvlam gesloten, dan kan men tot de proef zelve overgaan. Hij bevestigde tot dit doel twee dergelijke toestellen, een waarvan de bovenste haarbuis gesloten, een tweeden waarbij deze open was, met een gevoeligen thermometer, zóódanig aan een plankje, dat de beide met de stof gevulde buisjes zich naast het reservoir van den thermometer bevon-

den, en dompelde den toestel eerst slechts zóóver in water van iets hoogere temperatuur dan het smeltpunt van de stof, dat de buisjes, die deze bevatten, zich juist daarin bevonden. Men laat het water langzaam bekoelen, en ziet men, dat de vastwording in de beide buisjes bij dezelfde temperatuur plaats heeft, dan herhaalt men de proef, slechts met dit onderscheid, dat de toestel dieper in het water wordt gedompeld. Er ontstaat dan, tengevolge van de uitzetting van het kwik in het gesloten instrument, een druk, die gemeten wordt door de samendrukking van de lucht in de haarbuis, en die, door meer of minder diepe indompeling in het verwarmde water, willekeurig verhoogd of verlaagd kan worden. Het verschil tusschen het vriespunt van de stof in den gesloten en van de stof in den open toestel geeft de verandering van het smeltpunt aan, voor het waargenomen verschil in drukking. Aan het onderzoek werden spermaceti en paraffine onderworpen; zij gaven de volgende uitkomsten:

Spermaceti.

Druk in atmosf.	Stollingspunt.	$\frac{dT}{dp}$
1	47°,7 C	
29	48°,3 "	0°,0214 C
96	49°,7 "	0°,0209 "
141	50°,5 "	0°,0178 "
156	50°,9 "	0°,0267 "

Paraffine.

Druk in atmosf.	Stollingspunt.	$\frac{dT}{dp}$
1	46°,3 C	0°,0309 C
85	48°,9 "	0°,0667 "
100	49°,9 "	

De waarden van $\frac{dT}{dp}$ doen zien, in hoeverre deze methode in staat is quantitatieve uitkomsten te geven.

Men zou zeker volgens deze methode betere uitkomsten kunnen verkrijgen, wanneer men zorgde, dat steeds een klein gedeelte van de stof in vasten toestand aanwezig was, waardoor oversmelting vermeden kan worden. Om de reeds vroeger vermelde reden (pag. 5) zal ik niet nader ingaan op de voor deze stoffen verkregen gegevens.

Dewar ¹⁾ heeft bij zijn proeven gebruik gemaakt van den thermostroom, om de verschillen van smelttemperatuur te meten. Het thermo-element bestond uit een koperdaad, gesoldeerd aan een ijzerdraad; het ééne soldeerpunt bevond zich in een cilindrisch stukje ijs, dat, omgeven door water en besloten in een ijzeren buis, aan verschillenden druk werd onderworpen door middel van een pomp van Cailletet; het andere werd omgeven door smeltend ijs in een open vat. De stroom, bij het aanwenden van druk, in den geleiddraad ontstaan, werd geleid door een galvanometer, en aan de uitwijking van de naald, het verschil in temperatuur der twee soldeerplaatsen beoordeeld. Volgens zijn opgave komt een

¹⁾ Proceedings of the R. S. of London. Vol. XXX, p. 533. (1880)

schaalverdeeling van den gebruikten galvanometer (verbonden aan het genoemde thermo-element) ongeveer overeen met een temperatuursverschil van $\frac{1}{112}^{\circ}$ C tusschen de twee soldeerpunten, zonder hierbij nader te vermelden met welken standaard hij zijn thermo-element heeft vergeleken. Voor een vermeerdering van telkens 25 atmosfeeren druk, verkrijgt hij achtereenvolgens de volgende waarden voor de verlaging van het vriespunt: $0^{\circ},152$; $0^{\circ},170$; $0^{\circ},179$; $0^{\circ},161$; $0^{\circ},179$; $0^{\circ},196$; $0^{\circ},188$; $0^{\circ},196$; $0^{\circ},161$; $0^{\circ},179$; $0^{\circ},179$ C.

Gemiddeld dus $0^{\circ},176$ C voor 25 atmosfeeren; of per atmosfeer $0^{\circ},00704$ C. Deze waarde verschilt $6,3\%$ van de door ons berekende: $0^{\circ},007515$ C. (zie pag. 8). Onder de verkregen uitkomsten komen verschillen voor tot een bedrag van 13% van het gemiddeld resultaat. Dewar heeft deze proeven echter niet uit een theoretisch oogpunt verricht, maar veeleer was het zijn oogmerk, op deze wijze een manometer te construeeren, die bij vrij hooge drukken, ongeveer dezelfde gevoeligheid zou bezitten als bij lage; en wellicht is deze oplossing van het vraagstuk de beste, die men zich kan denken.

Battelli ¹⁾ heeft zijn proeven betreffende het onderwerp dat wij bespreken, verricht met een reeks van 7 lichamen en 2 legeringen, t. w.: Paraffine, Spermaceti, Naphtaline, Nitronaphtaline, Paratoluidine, Diphenylamine, Naphtylamine, de legering van Lipowitz en die van Wood. De toestel, welken hij voor deze experimenten gebruikte, berustte op hetzelfde beginsel als die van Thomson, nl. den druk als onafhankelijk veranderlijke te beschouwen, en was als volgt samengesteld: De stof bevond zich in een ijzeren(!) buis met

¹⁾ Atti del R. Instituto Veneti (3) 3. (1886). Zie ook: Annalen der Physik und Chemie. Beiblätter 11, pag. 233.

een daarop vastgeschroefd deksel. Een zijbuis verbond deze met een compressieapparaat. In het deksel was een soort vingerhoed,¹⁾ die met kwik gevuld werd, aangebracht, en daarin het reservoir van den thermometer gedompeld. Het geheel werd in een waterbad geplaatst, en uit den gang van den thermometer het smeltpunt van de stof bepaald, bij een druk, die afgelezen werd op den manometer van het compressieapparaat. Daarenboven bepaalde hij $\sigma - \tau$ (de verandering van het volumen van 1 K.G. der stof, bij het smelten) en r (de smeltwarmte), waardoor hij de noodige gegevens verkreeg, ter berekening van de waarden $\frac{dT}{dp}$ uit de formule Clapeyron-Thomson. Zijn resultaten vat ik in de volgende tabel samen:

¹⁾ Dit woord letterlijk overgenomen.

S T O F.	SMELTPUNTSVERHOOGING.		Verschil van waarneming en berekening, uitgedrukt in procenten van de berekende waarden.
	Waargenomen.	Berekend.	
Paraffine	0°,240 C.	0°,224 C.	+ 7,1%
	0,360	0,336	+ 7,1
Spermaceti	0,150	0,164	— 8,5
	0,220	0,246	— 10,5
Naphtaline	0,282	0,280	+ 0,7
	0,423	0,405	+ 4,4
Nitronaphtaline	0,180	0,1962	— 8,2
	0,300	0,2943	+ 1,9
Paratoluidine	0,100	0,1018	— 1,8
	0,140	0,1527	— 8,4
	0,180	0,1908	— 5,6
Diphenylamine	0,180	0,1845	— 2,4
	0,260	0,277	— 6,1
Naphtylamine	0,105	0,130	— 19,2
	0,180	0,195	— 7,7
	0,220	0,244	— 9,8
Legering v. Lipowitz	0,085	0,0707	+ 20,2
„ „ Wood	0,053	0,047	+ 12,8

De uitkomsten zijn niet zeer bevredigend. De methode zelve schijnt mij toe goede resultaten te kunnen geven, hetgeen ook voor meer dan één bepaling het geval was. Er schijnt echter bij sommige bepalingen een bron van fouten in het spel geweest te zijn, die te groot is, dan dat men die aan de gevolgde methode zou mogen toeschrijven; en deze moet waarschijnlijk gezocht worden in de onzuiverheid der stoffen, waarmede Battelli heeft gewerkt. Eykman ¹⁾ heeft dit reeds

¹⁾ Zeitschrift für Phys. Chem. III, p. 208.

voor twee der bovenstaande stoffen vermoed, nl.: Diphenylamine en Naphtylamine, toen hij de door hem berekende smeltwarmte (uit de waargenomen moleculaire vriespuntsdaling) niet in overeenstemming vond met de door Battelli voor deze lichamen direct bepaalde. Voor deze opvatting pleit ook het lage smeltpunt dezer twee stoffen, door Battelli als 51° C. en $43^{\circ},4$ C. aangegeven, terwijl voor de zuivere stoffen 54° C. resp. 50° C. gelden.

Eveneens vindt men in de tabel abnormale afwijkingen voor Paraffine, Sparmaceti en de legeringen van Lipowitz en Wood, die uit den aard der zaak geen „corpora chemica” zijn.

Daar wij de noodige gegevens missen, om de gevonden waarden van $\frac{dT}{dp}$ te herleiden op die, welke zouden verkregen zijn, wanneer de stoffen aan den eisch van zuiverheid hadden voldaan, kunnen wij de proeven van Battelli ook niet als maatstaf gebruiken voor de juistheid van de formule van Clapeyron-Thomson.

Zooals wij in dit hoofdstuk steeds hebben gedaan, volgen wij ook verder de proeven in historische volgorde, en ontmoeten dan weder experimenten met ijs, de laatste, die met deze stof verricht zijn, en wel door Goossens ¹⁾. Het was zijn doel, om een gevolgtrekking van Zeuner („Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie”, 2^{te} Auflage, p. 567) dat het smeltpunt van ijs, bij een druk van 0 atmosfeeren, $+1^{\circ}$ C. zou zijn ²⁾, experimenteel te wederleggen. Evenals Dewar, maakte hij, om de temperatuursveranderingen te meten, gebruik van den thermostroom. De thermo-elementen (ten getale van twee), die hierbij aangewend werden, bestonden

¹⁾ Arch. Neerl. T. XX, p. 449 (1886).

²⁾ Dit cijfer schijnt mij toe een lapsus calami van Zeuner te zijn.

uit argentaan en een alliage van aequivalente hoeveelheden antimoon, bismuth en cadmium, volgens het voorschrift van Becquerel. De stroom werd geleid door een galvanometer, en de thermometrische waarde van de verdeeling van dit instrument bepaald, door directe vergelijking met twee thermometers in $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. verdeeld, waarvan ieder de temperatuur van de resp. soldeerplaatsen aangaf. Het ééne paar soldeerplaatsen bevond zich in smeltend ijs, waarboven de druk door middel van een kwikluchtpomp telkens tot op 5 m.M. verminderd werd, het andere paar in een buis met smeltend ijs onder dampkringsdruk.

Op deze wijze verkreeg hij achtereenvolgens de volgende uitwijkingen van de galvanometernaald: 25; 28; 28; 34; 31; 26; 38; 31; 38; 31; corresponderende met temperatuursverschillen van $0^{\circ},0053$; $0^{\circ},0060$; $0^{\circ},0060$; $0^{\circ},0072$; $0^{\circ},0066$; $0^{\circ},0055$; $0^{\circ},0081$; $0^{\circ},0066$; $0^{\circ},0081$; $0^{\circ},0066$ C.; en dus als gemiddelde uitkomst $0^{\circ},0066$ C. voor een verandering van ongeveer 1 atmosfeer in druk. Dit resultaat verschilt 12 % met de theoretische waarde van $0^{\circ},007515$ C.

Belangrijke proeven op het gebied van $\frac{dT}{dp}$ zijn gedaan door Damien ¹⁾. De door hem gevolgde methode komt in beginsel overeen met die van Battelli. De stoffen, waarvan hij het smeltpunt bij verschillende druk bepaalde, waren: spermaceti, paraffine, was, naphthaline, mononitronaphthaline, paratoluïdine, diphenylamine en naphtylamine. De resultaten van zijn onderzoek bleken te kunnen worden voorgesteld door de parabolische formule:

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

¹⁾ C. R. T. CXII, p. 785 (1891).

wanneer $t_0 =$ smeltpunt bij 1 atmosfeer,

$t =$ smeltpunt bij p atmosferen.

Voor de verschillende stoffen, door hem onderzocht, verkreeg hij de volgende waarden van a en b :

STOF.	a	b
Spermaceti	0 ^o ,022034 C.	0 ^o ,0000166 C.
Paraffine	0,029776	0,0000523
Was	0,020523	0,0000130
Naphtaline	0,035840	0,0000155
Mononitronaphtaline	0,021056	0,0000610
Paratoluïdine	0,014215	0,0000430
Diphenylamine	0,024156	0,0000850
Naphtylamine	0,017012	0,0001030

De parabolische vorm van zijn vergelijking leidt tot belangrijke gevolgtrekkingen.

Men heeft toch:

$$\frac{dt}{dp} = a - 2b (p - 1).$$

Bijgevolg, voor een zekeren druk p_c , bepaald door de vergelijking: $p_c - 1 = \frac{a}{2b}$, is $\frac{dt}{dp} = 0$.

Voor een druk kleiner dan p_c is de waarde van $\frac{dt}{dp}$ *positief*; voor een druk groter dan p_c , de waarde *negatief*.

Hieruit blijkt, dat in het algemeen een lichaam zoowel een *positieve* als *negatieve* waarde $\frac{dT}{dp}$ kan hebben; aldus

beschouwen wij de kromme (p, T) voor ijs, niet als een uitzondering op den regel, maar eenvoudig als een parabool, waarvan de onderste tak (die een positieve waarde $\frac{dT}{dp}$ zou bezitten) ontbreekt.

De parabolische formule van Damien geeft verder $t = t_0$ voor een druk $p' = \frac{a}{b} + 1$; dan is dus het smeltpunt hetzelfde als bij gewonen dampkringsdruk. Inderdaad is het Damien gelukt bij de vier laatstgenoemde lichamen het punt te bereiken, waar de waarde $\frac{dT}{dp}$ door 0 gaat en negatief wordt, en bij Naphtylamine kon hij het punt bereiken, waar het smeltpunt (onder een druk $p' = 166$ atmosferen) gelijk was aan het smeltpunt onder een drukking van 1 atmosfeer.

Wij missen de gegevens, die noodig zijn, om de resultaten van Damien te vergelijken met de theoretische waarden van $\frac{dT}{dp}$, en zullen dus over den quantitatieven gang zijner proeven niet uitweiden ¹⁾.

De groote verdienste van Damien, ten opzichte van het onderwerp dat wij behandelen, is, te hebben aangetoond, dat de kromme (p, T) voorgesteld kan worden door een parabool, terwijl voor vele stoffen beide takken bestaanbaar zijn.

De formule van Clapeyron-Thomson kan dit verschijnsel volkomen verklaren, en eischt slechts, dat $\sigma - \tau$ steeds afnemend, eindelijk gelijk aan 0 wordt en daarna een negatieve waarde verkrijgt.

¹⁾ Ik kan echter niet nalaten op te merken, dat afwijkingen van meer dan 0°,1 C. tusschen het waargenomen smeltpunt en het volgens de formule van Damien berekende, bij zijn proeven niet zeldzaam waren.

Het schijnt mij echter toe, dat wij ons moeten onthouden, verdere gevolgtrekkingen uit de proeven van Damien te maken, en dat het zeer gewaagd is, den teruglopenden tak van den parabool als eindrichting voor de kromme (p,T) te beschouwen. Integendeel vind ik er veel voor te zeggen, dat de formule van Damien geacht kan worden, slechts ongeveer de waarnemingen weer te geven, en niet meer dan een benaderingsformule te zijn, waarbij eigenlijk nog termen van hoogere orden van p behoorden, die dus vooral bij buitengewoon hoogen druk hun invloed zullen doen gevoelen.

Wanneer dit mocht blijken aldus te zijn, zou de kromme (p,T) evenals zoovele andere, een kromme van hooger en graad zijn, en is het niet onwaarschijnlijk, dat er voor een bepaald lichaam een druk bestaat, waarbij het reeds van teeken veranderde differentiaalquotiënt wederom van teeken verandert, en de kromme verder in den eersten zin haar verloop heeft. Voor deze zienswijze pleiten ook de vrij groote verschillen tusschen de volgens hem berekende en de door hem waargenomen smelttemperaturen bij verschillenden druk.

De nieuwste proeven op dit gebied zijn die van J. Ferche ¹⁾. Een gedeelte van zijn onderzoek betreft ook de contrôle van de formule van Clapeyron-Thomson, en wel door middel van benzol.

Deze proeven van Ferche kunnen worden geacht, de eerste ernstige poging te zijn, om quantitatief de formule Clapeyron-Thomson te controleeren. Hij zuiverde zijn benzol tot het „zu schönen, grossen, wasserklaren, vielkantigen Platten” kristalliseerde; alsdan kon hij door isatine, zilvernitraat noch lak-

¹⁾ „Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols” Inaugural-Dissertation. Halle (1890).

moespapier een verontreiniging aantonen. Lucht en water in het aldus gezuiverde benzol aanwezig, werden daarna door koken en distillatie over natrium verwijderd.

Op een zeer eigenaardige wijze bepaalde hij het spec. gewicht van vast benzol. ¹⁾

Voor $\sigma-\tau$ vindt hij 0,00013681 ²⁾; voor het smeltpunt $+5^{\circ},43$ C. ³⁾; en voor de smeltwarmte r 30,182 Cal. ⁴⁾.

Substitueeren wij deze waarden in de theoretische formule, en maken wij daarbij gebruik van dezelfde waarden voor de constanten E en T, die wij (pag. 8) voor de meest waarschijnlijke houden, dan verkrijgt men:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{278,475 \times 0,00013681}{425,5 \times 30,182} \times 10333 = 0^{\circ},03065 \text{ C.}$$

De directe waarnemingen van de constante $\frac{dT}{dp}$, vier in aantal, gaven de volgende resultaten:

$\frac{dT}{dp}$ waargenomen.	Gemiddelde waarde	Afwijking van het gemiddelde
0 ^o ,02896 C.	0 ^o ,02962 C.	— 2,2 ‰
0 ^o ,03193 "		+ 7,7 ‰
0 ^o ,02853 "		— 3,7 ‰
0 ^o ,02907 "		— 1,8 ‰

In de uitkomsten vindt men onderlinge verschillen tot een bedrag van zelfs 11‰; en de gemiddelde waarde 0^o,02962 C. verschilt nog 3,5‰ van de uit de formule berekende 0^o,03065 C.

Wanneer men het al geoorloofd mocht achten, uit een

¹⁾ l. c. pag. 54 en 55.

²⁾ l. c. pag. 57.

³⁾ l. c. pag. 29.

⁴⁾ l. c. pag. 43.

zoo klein aantal weinig overeenstemmende resultaten de gemiddelde waarde als de meest waarschijnlijke te beschouwen, dan nog is het verschil tusschen waarneming en berekening te groot, om de formule van Clapeyron-Thomson op grond van deze proeven, als quantitatief juist te kunnen beschouwen. Betreffende de methode door Ferche gevolgd, zijn geen nadere bijzonderheden op te merken; zij kwam in beginsel overeen met die Battelli. Slechts zij nog vermeld, dat de hoogste drukking bij Ferche's proeven niet meer dan 5 atmosferen bedroeg.

Aan het einde van dit hoofdstuk gekomen, willen wij in het kort nagaan, op welke grondbegrippen de door de verschillende experimentatoren gevolgde methoden berusten. Wij merken dan op, dat die van Bunsen zich van alle andere onderscheidt; hij toch geeft aan het systeem een bepaalde temperatuur en vindt de daarmede overeenstemmende drukking, terwijl de anderen de drukking als onafhankelijk veranderlijke beschouwen en de daarmede overeenstemmende smelttemperatuur afwachten. Daarenboven werd door Bunsen de drukking verkregen door de warmte-uitzetting van kwik, terwijl de anderen haar op mechanische wijze teweegbrachten.

Wij zullen later gelegenheid hebben naar deze kenmerken te verwijzen, waar wij de in dit proefschrift gevolgde methode hebben te bespreken.

Keuze van de Chemische stof.

Door hare algemeenheid laat de formule van Clapeyron-Thomson ons volkomen vrij in de keuze van de chemische stof, waarmede wij de proef willen verrichten; het is dan aangewezen, voor het doel dat wij beoogen, ons daarin te laten leiden door de gunstige omstandigheden, die een stof, meer dan een andere, ons aanbiedt voor het welslagen der proeven. Deze voordeelen kunnen gelegen zijn in de constanten der stof zelve, deels kunnen zij ook zijn van practischen aard.

Gaan wij eens na, aan welke voorwaarden de stof moet voldoen, wanneer zij geacht kan worden het meest geschikt te zijn voor een scherpe bepaling der constanten, die wij voor ons doel willen leeren kennen. Ten eerste moet haar smeltpunt zoo weinig mogelijk verschillen van de temperatuur der omgeving, waarin wij werken; vervolgens moeten hare constanten $(\sigma - \tau)$ en $\frac{dT}{dp}$, uit den aard der zaak betrekkelijk kleine grootheden, zoo groot mogelijk zijn.

Uit een meer practisch oogpunt is het wenschelijk, dat de stof in groote hoeveelheid gemakkelijk te verkrijgen is, en de zuivering geen te groote bezwaren oplevert; maar hoe

dit ook zij, vooral moet men een scherpe contrôle voor hare zuiverheid kunnen toepassen.

Door deze argumenten werd ik geleid tot de keuze van het azijnzuur, dat bovendien het voordeel opleverde een der meest bestudeerde stoffen te zijn, ook ten opzichte van eenige der constanten, die ik noodig had daarvan te bepalen; in dit laatste meende ik ook een voortreffelijke contrôle te bezitten voor de meer of mindere nauwkeurigheid mijner bepalingen ¹⁾.

¹⁾ In hoeverre ik hierin werd teleurgesteld, zal later blijken in het hoofdstuk, waar ik mijn uitkomsten, betreffende de constanten ($\sigma - \tau$) en andere, mededeel.

Eigen proeven.

a. *Het zuiveren van het Azijnzuur.*

Een der gevaarlijkste klippen, waarop de bepaling van physische constanten dikwijls schipbreuk lijdt, is ongetwijfeld de niet genoegzame zuiverheid van de stof, waarvan men de constanten wil bepalen; en het vereischt inderdaad een strenge methodische doorvoering van contrôleproeven, wanneer men de stof tot den noodigen graad van zuiverheid wil brengen. Een hoofdzaak is het hierbij te weten, welke grens van zuiverheid de gevolgde methode kan bereiken, en zich zooveel mogelijk onafhankelijk te maken van fouten der daarbij te gebruiken instrumenten.

Verscheiden waarnemers zijn gewoon, om het smeltpunt van de door hen bereide stof als criterium van reinheid aan te geven; en het is duidelijk, dat de fouten van de aanwijzing en de aflezing van den daarbij gebruikten thermometer zich in haar volle bedrag doen gelden; en deze waren van een te groote orde, als men bedenkt, dat de thermometrie eerst in de laatste jaren voldoende vorderingen heeft gemaakt, om zoodanige diensten van haar te mogen eischen.

De methode, door mij gevolgd, is de voor het azijnzuur in de meeste gevallen gebruikte, nl. die van omkristalliseering, maar zóódanig gewijzigd, dat ik mij van den gang der zui-

vering en van de te bereiken limiet van zuiverheid volledig rekenschap kon geven.

10 K. G. z.g. „Acidum aceticum glaciale 100%” uit den handel werden in bewerking genomen.

De vloeistof was volkomen helder en geheel vrij van zwavelzuur, zwaveligzuur als ook van vaste bestanddeelen; een volledig kwalitatief onderzoek op andere zuren en bases gaf een negatief resultaat. Wij mogen dus aannemen, dat de verontreinigende stof in dit geval water is.

Het had tot vriespunt $13^{\circ},6$ C. en bevat dus volgens de onderzoekingen van Rüdorff ¹⁾ en Grimaux ²⁾ ongeveer 1,5% water.

Deze hoeveelheid azijnzuur, besloten in een groote nauwmondsstopflesch, werd afgekoeld tot zijn vriespunt, vervolgens voorzien van eenige kristallen azijnzuur en blootgesteld, eerst aan een temperatuur van ongeveer 8° C., en nadat het nog niet vast geworden gedeelte deze temperatuur had aangenomen, aan 0° C. Zoodra de inwendige massa deze temperatuur nagenoeg had aangenomen, werd de dekkorst op eenige plaatsen doorgestooten en de flesch omgekeerd geplaatst op een stevig glazen vat, dat de uitlopende vloeistof opving. Nadat er zich bij 0° C. geen druppels aan den hals van de flesch meer vertoonden, werd deze in denzelfden toestand weer geplaatst in een omgeving van $\pm 8^{\circ}$ C., als wanneer er wederom vocht uit de schijnbaar geheel vaste massa vloeide. Ten slotte, nadat ook bij genoemde temperatuur het druppelen had opgehouden, werd de flesch overgebracht in een omgeving die ongeveer op 15° C. werd gehouden, waar zich het uitlekken herhaalde.

¹⁾ Berichte d. D. Chem. Ges. 3, 390.

²⁾ Jahresbericht 1873, 24.

De opgevangen hoeveelheid vloeistof bedroeg in het geheel $\pm 1,5$ K. G. en toonde een vriespunt van 4° C.

Deze vloeistof werd op dezelfde wijze verwerkt, met dit verschil, dat de minimumtemperatuur, waaraan zij blootgesteld werd, — 18° C. (mengsel van ijs en keukenzout) bedroeg, en aldus werd daaruit nog ± 800 gram van bij 15° C. vast blijvend Azijnzuur gewonnen.

Deze laatste hoeveelheid en ook de massa van 8,5 K. G. in de flesch werden gesmolten en bij elkander gevoegd.

Het vriespunt van het verkregen produkt (9,3 K. G.) werd gevonden $16^{\circ},2$ te zijn. Aldus was, door opoffering van 700 gram (waarin zich het grootste gedeelte van het water, dat het azijnzuur bevatte, opgehoopt had), het vriespunt $2^{\circ},8$ C. gestegen.

Door deze bewerking nogmaals te herhalen, verkreeg ik een hoeveelheid uitgedropen vloeistof van ± 300 gram, dat $6^{\circ},5$ C. vriespunt had.

De overgebleven vaste massa van 9 K.G. werd gesmolten en had $16^{\circ},53$ C. (herleid op den waterstoffthermometer) tot vriespunt. Deze hoeveelheid werd met het oog op de aanwezigheid van stofdeeltjes, gedistilleerd, onder toevoeging van staande capillaire buisjes (van boven dichtgesmolten) om het stooten ¹⁾ der kokende vloeistof te vermijden, terwijl ik de noodige maatregelen nam om te voorkomen, dat het azijnzuur waterdamp uit de lucht opnam.

De gedistilleerde massa werd verdeeld in ronde kolven met langen hals van ongeveer 900 gram inhoud, na vulling werd de hals uitgetrokken en toegesmolten, de kristallisatie ingeleid door de kolf aan de onderzijde in een koudmakend

¹⁾ Een eigenschap, die het azijnzuur in hooge mate bezit.

mengsel te dompelen, en vervolgens het azijnzuur in de kelderruimte aan een langzame vastwording overgelaten.

De keldertemperatuur was 12° C. bij het begin dezer laatste bewerking en veranderde langzaam met het jaargetijde, maar is niet merkbaar onderhevig aan plotselinge veranderingen, zoodat de temperatuur somtijds dagen lang op $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. constant bleef. Deze temperatuursomstandigheden schijnen mij toe een essentiele voorwaarde te zijn voor het welslagen der zuivering.

Er vormt zich in de kolven een sneeuwachtige vaste massa waartusschen zich een weinig vloeistof bevindt; dit vloeibare gedeelte laat men in den hals druipen door de kolf om te keeren, en scheidt men verder meer volkomen van de vaste massa, door de kolf, omgekeerd, met den hals door de mazen, in een netje te doen, en dit aan een koord, bij wijze van een slinger, rond te zwaaien. Wanneer de vloeibare massa in den hals niet meer vermeerderd, breekt men de punt van den capillairen staart af, vangt dit gedeelte op in een schoon en droog buisje, en bepaalt daarin het vriespunt van de vloeistof. Vervolgens wordt de vaste massa, die in de kolf bevat is, in een waterbad gesmolten, terwijl men zorg draagt een klein stukje ongesmolten te laten, dat het kristalliseeren wederom moet inleiden, en smelt daarna den capillairen staart weer dicht. De kolf wordt in water afgekoeld, totdat het vloeibare azijnzuur, dat intusschen boven de smelttemperatuur verwarmd was, van het vaste stukje uit, kristalschieting vertoont. Vervolgens wordt de kolf weder in den kelder geplaatst, waar het azijnzuur andermaal langzaam kristalliseert.

Deze bewerkingen werden van Januari af steeds herhaald en tot Augustus voortgezet, gedurende welken tijd de temperatuur van den kelder tot $16^{\circ},2$ steeg.

Het vastworden in deze laatste periode duurt ongeveer 7 dagen; daaruit volgt reeds, welk een tijd een zoodanige zuivering eischt. Maar de aard van het verkregen produkt vergoedt dit ruimschoots.

Men ziet den vasten inhoud van een kolf na iedere bewerking een meer doorschijnende massa vormen; het vriespunt van het vloeibare gedeelte, dat men telkens van de vaste massa afzondert, stijgt steeds; het uitslingeren wordt overbodig, doordat de vaste massa volkomen homogeen wordt, en men moet zeer oplettend den juisten tijd treffen, waarop nog een hoeveelheid azijnzuur vloeibaar gebleven is, die toereikt tot het bepalen van het vriespunt, terwijl men dikwijls wordt teleurgesteld, doordat het vastworden schijnbaar volkomen is geworden, en men dientengevolge geen gelegenheid heeft tot een vriespuntsbepaling; is dit laatste het geval, dan wordt, zonder den staart te openen, de inhoud gesmolten, en op bovenvermelde wijze opnieuw behandeld.

Stijgt het vriespunt niet merkbaar meer, dan wordt de bepaling daarvan verder voortgezet, terwijl men zorgvuldig verhindert, dat de waterdamp van de lucht het afgegoten vocht verontreinigt, en wel door den capillairen staart in een droog caoutchoubuisje, verbonden aan een buis met $P_2 O_5$, te schuiven, en dan eerst de punt af te breken. Het azijnzuur toch neemt in vasten staat een geringer volumen in dan in vloeibaren toestand, en heeft daardoor een luchtverdunde ruimte in de kolf doen ontstaan. Nadat het evenwicht hersteld is, laat men het azijnzuur vloeien in een droog buisje (voorzien van een thermometer), waarin men een langzamen stroom droge lucht onderhoudt, koelt het buisje met zijn inhoud hoogstens $2^{\circ} C.$ onder het vriespunt af, en leidt de kristalschieting in, door het buisje met den thermometer (in $\frac{1}{50}^{\circ} C.$ verdeeld) aan

te raken, dien men (met een potlood) kleine tikjes geeft, en met een kijker afleest, nadat de stand van het kwik niet meer verandert. Door deze bewerkingen eenige malen te herhalen, bereikt men eindelijk het oogenblik, waarop de vriespuntsbepalingen van het afgegoten vocht tot op $0^{\circ},0004$ C. dezelfde uitkomsten opleveren. Bepaalt men dan op dezelfde wijze het vriespunt van het in de kolf teruggebleven vaste azijnzuur (na volledige smelting), zoo verkrijgt men een vriespunt, dat binnen de bovenvermelde waarnemingsfout overeenkomt met dat van de laatste hoeveelheden afgeschonken vloeistof. Vriespunt en smeltpunt der stof zijn nu identisch.

Gaan wij nu na, welke graad van zuiverheid aan het verkregen produkt mag worden toegekend.

Daartoe is het noodig, den quantitatieven invloed te kennen, dien een verontreiniging van water op het vriespunt van azijnzuur uitoefent.

Rüdorff ¹⁾ toonde aan, dat $0,1\%$ water het vriespunt van azijnzuur $0^{\circ},2$ C. doet dalen, en ook eigen proeven gaven voor $0,1\%$ water $0^{\circ},2014$ C. verlaging van het vriespunt van het aldus verkregen azijnzuur; wij mogen aannemen, dat de depressie bij deze verdunning vrijwel hare limietwaarde bereikt heeft, en veroorlooven ons deze waarde bij grootere verdunningen als geldig te beschouwen. Gaan wij hiervan uit, dan is het zeker, dat in het afgegoten vocht niet meer dan $0^{\circ},0002$ water aanwezig is. Daar nu echter de hoeveelheid afgegoten azijnzuur, die voor een vriespuntsbepaling toereikt, slechts ongeveer $\frac{1}{50}$ gedeelte bedraagt van den inhoud der kolf, zoo wordt de contrôle betreffende de zuiverheid van

¹⁾ Berichte d. D. Chem. Ges. 3. 390.

het azijnzuur in de kolf 80 malen scherper, en is men dus zeker op 0,0000025 % water.

Tot zoover biedt de directe waarneming een contrôle; maar niets verhindert ons aan te nemen, dat bij herhaling der bewerkingen het azijnzuur voortgaat een steeds grootere zuiverheid te verkrijgen, al ontsnapt het verder aan de contrôle.

Inderdaad werd dan ook steeds nog drie malen de bewerking met een kolf verricht, nadat het vriespunt van het afgeschonken vocht binnen de bovengenoemde grens van de waarnemingsfouten constant was gebleven ¹⁾.

Het behoeft niet nader betoogd te worden, dat de door mij gevolgde methode van zuivering onafhankelijk is van de fouten van den daarbij gebruikten thermometer: de eenige voorwaarde, waaraan het instrument moest voldoen, was slechts gevoelig te zijn.

Het azijnzuur, aldus verkregen, is in vasten toestand volkomen homogeen en glashelder; in vloeibaren toestand heeft het een specifiek gewicht ²⁾ van 1,05315 bij zijn vriespunt, wanneer als specifiek volumen van water bij deze temperatuur 1,001096 wordt aangenomen.

De bepaling van het vriespunt, (het azijnzuur was bij deze bepaling ook van lucht bevrijd) met den standaardthermometer N°. 4816 van Tonnelot, gaf tot resultaat 16°,5976 (op den waterstofthermometer herleid) onder een druk van 794,5 m.M. ³⁾.

¹⁾ Van de 10 KG. azijnzuur werd $\pm$ 8 KG. zuiver produkt verkregen.

²⁾ Een Sprengel'sche pyknometer, gevuld met luchtvrij water en daarna met luchtvrij azijnzuur, werd gedompeld in bevroren azijnzuur (dat ook van lucht bevrijd was). Wij verkrijgen aldus een constante, die niet afhankelijk is van den thermometer.

³⁾ De druk, uitgeoefend door de kolom vloeibaar azijnzuur, waarin de thermometer tot aan den kwikmeniscus gedompeld was, op het midden

Wij zullen in het vervolg van dit proefschrift in staat gesteld worden het verkregen vriespunt te herleiden tot normalen druk, na de noodige gegevens daartoe verkregen te hebben. Evenzoo zullen wij dan het specifiek gewicht van het vaste azijnzuur kunnen berekenen.

b. *Beschrijving der gebruikte toestellen.*

1°. De Manokryometer.

Dezen naam gaf ik aan het instrument, dat mij diende ter directe bepaling van de verandering van het smeltpunt door verhooging van druk. Het heeft zijn ontstaan te danken aan de volgende eenvoudige redeneering, die ik volgde, toen ik uitzag naar een methode, die mij betere resultaten moest geven dan de door Bunsen gevolgde, en welke tegelijk een minder samengestelde inrichting zou eischen, dan de methoden, waarvan de onderzoekers op dit gebied tot op dezen tijd gebruik maakten. De neiging tot vereenvoudiging sloot als van zelf de gedachte buiten, om het instrument zóó in te richten, dat de drukking als onafhankelijk veranderlijke zou beschouwd kunnen worden; daartoe toch zou een compressie-apparaat (dat aan vrij groote eischen van nauwkeurigheid zou moeten voldoen) onontbeerlijk zijn. De beknoptheid van den toestel, door Bunsen gebruikt, scheen mij toe, bij het experimenteren, een groot voordeel te zijn.

De bronnen van fouten echter, die deze methode oplevert, zijn vrij aanzienlijk, zooals wij uit de in het vorige hoofd-

van het reservoir des thermometers, gevoegd bij den dampkringsdruk, geven gezamenlijk dit hooge getal

stuk vermelde uitkomsten kunnen opmaken; ook hebben wij op dezelfde plaats het vermoeden uitgesproken, dat de onnauwkeurigheid der waarnemingen met dit instrument veel verminderd zou kunnen worden, wanneer zorgvuldig de oversmelting van de stof in het korte, omgebogen capillaire buisje werd vermeden. Maar, oordeelen wij goed, dan schijnt ons toch deze methode, hoe voortreffelijk ook door haar eenvoud, in beginsel achter te staan bij de methode door Thomson, Battelli en anderen gevolgd. Wij hebben immers te doen met een evenwichtstoestand tusschen temperatuur en drukking; daaruit volgt reeds, dat deze twee grootheden afhankelijk veranderlijken ten opzichte van elkander zijn. Zal de wijze van werken direct een uitkomst geven, en niet (zooals bij den toestel van Bunsen) een tasten genoemd kunnen worden, dan moeten wij den toestel zóódanig inrichten, dat deze directe afhankelijkheid zich bij de proef steeds openbaart. Nemen wij bijvoorbeeld het geval (door Thomson en anderen gevolgd), dat wij den druk willekeurig veranderen, dan zal aan den laatsten eisch zijn voldaan, wanneer er steeds een voldoende hoeveelheid der vaste en vloeibare phase in het reservoir aanwezig is, waarin de thermometer ons de temperatuursverandering moet aanwijzen. Beschouwen wij het tweede logische geval (de methode door mij gevolgd), dat wij de temperatuur van het onder druk verkeerend systeem veranderen, dan moeten wij zorgen, dat, als noodzakelijk gevolg van deze temperatuursverandering, een verandering in drukking wordt teweeggebracht. Aan dezen eisch wordt voldaan, wanneer (natuurlijk wederom bij aanwezigheid der twee phasen) de toestel gesloten is; want alsdan zal de volumenvermeerdering (in het geval van azijnzuur) ontstaan door overgang van de vaste stof in de vloeibare een vermeerdering in druk uit-

oefenen, die het best gemeten wordt door de samendrukking van een bekende massa lucht. Op dit beginsel nu berust de Manokryometer. Waarom de toestel van Bunsen niet aan dezelfde eischen voldoet, wordt nu duidelijker; de drukking toch werd daarbij veroorzaakt door uitzetting van kwik, een stof, die geen deel uitmaakt van het te onderzoeken systeem, of anders gezegd: de verandering van een der van elkaar afhankelijke grootheden (p) wordt niet veroorzaakt door die der andere grootheid (T).

Fig. I op de plaat is een schematische voorstelling van den toestel; deze is uit dikwandig glas samengesteld. R stelt voor: het reservoir, waarin zich de stof bevindt, waarvan men de verandering van het smeltpunt door drukking wil leeren kennen; in ons geval bevat R dus azijnzuur. Men verhindert de gemeenschap van het azijnzuur met de overige inwendige ruimten van het toestel, door kwik. Van de lucht, die in de bovenste kamer (a) en in de capillaire buis opgesloten is, en die als manometer dienst doet, is dus het azijnzuur door middel van kwik gescheiden.

De bovenste kamer (a) en ook de capillaire buis, die 1 Meter lang is, werden nauwkeurig vóór de vulling gecali-breerd. Bij de definitieve proeven waren de afmetingen van den daarbij gebruikten manokryometer als volgt:

Inhoud van reservoir R. = 46, cc. ongeveer

„ „ kamer a = 1,3 „ „

„ „ capillaire buis = 0,13 „ „

De inhoud van de onderste kamer is slechts van practisch belang; deze kamer dient om zeker te zijn, dat bij geheele vastwording van het azijnzuur, wanneer de toestel niet gebruikt wordt, de lucht uit den manometer niet bij het azijnzuur zal geraken. De bovenste kamer en de capillaire

buis bepalen het volumen lucht, dat onder bekende dampkringsdrukking en temperatuur in den toestel wordt opgesloten (door de punt van de capillaire buis dicht te smelten). Deze twee deelen stellen dus den manometer samen, terwijl de druk eerst kan worden afgelezen, wanneer het volumen lucht zóóver samengedrukt is, dat de capillaire buis het kan bevatten. Deze laatste is daartoe in acht deelen van gelijken inhoud verdeeld, nadat ik mij door een voorloopige calibrage overtuigd had van het regelmatig verloop van haar caliber; de inhoud tusschen de laatste streep en de punt werd door afzonderlijke bepaling gevonden. Deze laatste bepaling eischt eenige oefening door het bezwaar, dat de buitengewone capillariteit van het uitgetrokken einde oplevert. Het caliber nauwkeurig bepaald hebbende, gaan wij over tot de vulling van het apparaat.

Door middel van warm geconcentreerd salpeterzuur, verdund zoutzuur, gedistilleerd water, absoluten alcohol en zuiveren aether, werd het inwendige gereinigd, en vervolgens droge lucht door den toestel geleid. Daarna werd deze volkomen met gezuiverd kwik ¹⁾ gevuld.

Ondertusschen was een kolf, met vast zuiver azijnzuur voorzien, luchtledig gepompt, en aldus in een waterbad geplaatst; het azijnzuur smolt, terwijl het aldus volkomen gevrijwaard was tegen opname van lucht. Door het eene gat

¹⁾ Het kwik, dat bij de proeven met het azijnzuur in aanraking kwam, werd behalve volgens de gewone chemische methode, ook nog met zuiver azijnzuur behandeld, waarmede het, onder toetreding van lucht, zes weken lang in aanraking werd gelaten. Na deze behandeling werd het met gedistilleerd water gewasschen, tot zijn kookpunt verhit, nog warm gefiltreerd, en in een exsiccator bewaard.

van een dubbel doorboorde caoutchouckurk ¹⁾ werd de capillaire staart van het reservoir R geschoven en door het andere een droogbuisje, voorzien van P_2O_5 . Geleidelijk, maar toch snel, werd in de kolf met vloeibaar azijnzuur lucht toegelaten, en deed ik den hals van de kolf, dicht bij den bol, afspringen. Deze korthalzige kolf werd toen door middel van genoemde caoutchouckurk met den manokryometer verbonden, zóódanig, dat de capillaire staart van het reservoir R zoo diep ²⁾ mogelijk in het vloeibare azijnzuur was gedompeld. Een Geisslersche kwikluchtpomp werd nu bevestigd aan het uiteinde van den manometer, waardoor het kwik in het reservoir R vervangen werd door azijnzuur; deze bewerking staakt men, zoodra er niet meer kwik dan ongeveer 10 cc. in het reservoir is overgebleven.

De capillaire staart van het reservoir R wordt dichtgesmolten, het uiteinde van den manometer gedompeld in zuiver kwik en het azijnzuur gebracht tot vastwording. Wanneer de massa geheel vast geworden is, brengt men het uiteinde van den manometer boven een gewogen schaalkje, dat op de ééne schaal van een balans rust, terwijl men op de andere schaal gewichten heeft geplaatst, overeenkomende met het gewicht van het schaalkje + het gewicht van het kwik, dat de manometer bevatten kan + het gewicht van het kwik, dat ongeveer de helft van de onderste kamer zou vullen. Men verwarmt nu langzaam het reservoir R, zoodat het azijn-

¹⁾ Alle caoutchouckurken, bij mijn proeven gebruikt, waren van tevoren onder een exsiccator geplaatst, tot zij een constant gewicht hadden verkregen.

²⁾ Het azijnzuur zou in den korten tijd, dien de vulling in beslag nam, een weinig lucht kunnen oplossen. Daar nu luchthoudend azijnzuur lichter is dan luchtvrij, vermeed ik aldus deze fout.

zuur begint te smelten en er kwik druppelsgewijze in het schaalteje vloeit. Zoodra de balans overslaat, wordt R door koud water afgekoeld, en allengs vult zich de manometer met lucht. Er blijft ons nu slechts over, om den manometer met *droge* lucht te voorzien, welk doel wij het best bereiken, door met de kwikpomp telkens een luchtledig te maken, en daarna *droge* ¹⁾ lucht toe te laten. Deze bewerking werd 25 malen herhaald.

Het kwikniveau laten wij nu voorzichtig uit de onderste kamer stijgen (door het azijnzuur gedeeltelijk te smelten), totdat het juist de streep (B) tusschen de twee kamers bereikt, en houden het daarop constant, hetgeen na eenige oefening zeer goed gelukt. Barometer en temperatuur van de omgeving worden afgelezen, en vervolgens het uitgetrokken einde van den manometer met een spitse vlam snel dichtgesmolten.

De manokryometer is nu voor de proef gereed, en wij bezitten alle gegevens, om de aanwijzing van het kwik in de manometerbuis te herleiden tot de ware drukking, die daarbij op het azijnzuur wordt uitgeoefend.

2°. Bad voor constante temperatuur.

Voor het welslagen mijner proeven, ter directe bepaling van de verhooging van het smeltpunt van azijnzuur door een zekere verhooging van drukking, was het noodzakelijk, om het reservoir R van den manokryometer ruim een half uur lang aan een temperatuur te kunnen blootstellen, die in dat tijds-

¹⁾ Hiermede steeds bedoeld: met P_2O_5 gedroogde.

verloop op ongeveer $0^{\circ},001$ C. constant moest blijven. Hoewel het schijnt, dat aan dezen eisch zeer moeilijk kan voldaan worden, bleek het mij toch, dat onder de gunstige omstandigheden, waaronder ik te dien opzichte verkeerde, het vraagstuk zeer bevredigend was op te lossen. Deze gunstige omstandigheden, het zij mij vergund er nogmaals op te wijzen, waren, ten eerste: de constante temperatuur van de kelderruimte, waarin ik deze proeven deed, en ten tweede: het kleine verschil tusschen de temperatuur, waaraan het reservoir met azijnzuur moest blootgesteld worden, en die van de omgeving.

Na eenige vergeefsche pogingen om dit doel te bereiken, stelde ik daartoe den volgenden toestel samen, die mij gunstige uitkomsten gaf.

Een cylindrisch koperen vat, 25 cM. hoog en 25 cM. breed, werd omgeven door een dergelijk, dat 32 cM. hoog en 32 cM. breed was. Het ondervlak van het binnenste vat rustte op drie kurken, terwijl tusschen deze steunpunten een schoteltje met stukjes gesmolten chloorcalcium werd geplaatst: de ruimte tusschen deze twee cylindrische vaten werd opgevuld met ganzedons. Het binnenste vat, dat als bad van constante temperatuur moest fungeeren, was voorzien van een platten, zwaren koperen ring, die, bevestigd aan twee tegenover elkan- der geplaatste, verticale staafjes van eboniet, door een op en neer gaande beweging, het water in het bad gestadig roerde. Door een smalle maar dikke verticale plaat van koper, in het midden van het benedenvlak van het bad vastgesoldeerd, werd de thermometer van het reservoir R gescheiden, om, bij geval, dat het glas geen weerstand aan den druk zou kunnen bieden, den thermometer voor schade te vrijwaren.

De regeling der temperatuur van het bad werd bewerk-

stelligd door stralende warmte. Een cilindrische mantel 16 cM. hoog en waarvan de boog, door de cilindrische vlakken beschreven, gelijk aan 90° was, werd, gevuld met water, op een kleinen afstand, concentrisch met het bad zelf, opgesteld. Op twee wijzen kon men aldus de temperatuur regelen, nl., door den afstand van den stralenden mantel ten opzichte van het bad te veranderen, en ook, door de temperatuur van den mantel te wijzigen; deze laatste was daartoe voorzien van een Bunsen'schen brander met kleine vlam en een Reichert'schen reguleur.

Door voorloopige proeven werd vastgesteld, welken afstand en welke temperatuur de mantel behoorde te hebben, om zekere temperatuursverschillen tusschen het bad en de omgeving te handhaven; en inderdaad gelukte het mij aldus de temperatuur (tusschen 16° en 19°) van het bad, gedurende een half uur ruim, niet meer dan $0,001^\circ$ C. te doen stijgen of dalen.

Het behoeft nauwelijks gezegd te worden, dat zoowel het bad zelf als zijn cilindrisch omhulsel met deksels voorzien waren, die de noodige openingen hadden tot het doorlaten van den manokryometer, den thermometer en de ebometstaven van den roertoestel.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat het roeren geschiedde op afstand, en dat de manometerbuis van den manokryometer van het verwarmingstoestel was afgekeerd.

3°. Thermometers.

Bij de voorloopige proeven werd gebruik gemaakt van een stel thermometers van Baudin in $\frac{1}{50}^\circ$ C. verdeeld, vergezeld van een standaard, verdeeld in $\frac{1}{10}^\circ$ C.

Het is echter gebleken, dat het systeem Baudin niet in staat is, om waarnemingen van de eerste orde toe te laten. Deze thermometers zijn door den fabrikant van te voren gecalibreerd, en van de gegevens, daarbij verkregen, is gebruik gemaakt bij de verdeeling, op den tubus aangebracht; natuurlijk zijn fouten hierbij onvermijdelijk, en het is onmogelijk op zulk een instrument een gewone calibrage toe te passen, omdat toch daarbij steeds verondersteld wordt, dat de deelstrepen gelijken afstand hebben, wat blijkbaar niet het geval is bij een thermometer, die op genoemde wijze vervaardigd is (*thermomètre rectifié, thermomètre préalablement calibré*).

Een tweede bezwaar spruit voort uit het soort glas, waaruit zij gemaakt zijn: z. g. *crystal dur français*, hetgeen ten gevolge heeft, dat de veranderingen van het nulpunt groot zijn, langzaam haar maximum bereiken en nog langzamer verdwijnen, zoodat men moeilijk hare juiste waarde op een gegeven oogenblik in rekening kan brengen, een bezwaar, dat bij de thermometers van Tonnelot bijna volkomen wegvalt.

Vervolgens zijn (de standaard uitgezonderd) de Baudin'sche thermometers voorzien van een melkstreep, hetgeen een aflezing met de verdeeling vóór en daarna met de verdeeling achter den meniscus, onmogelijk maakt, en dus een fout door paralaxis teweeggebracht, toelaat.

Daarenboven is (wederom met uitzondering van den standaard) het lumen afgeplat (een bron van grootere onregelmatigheden in de afwijkingen door capillaire depressie uitgeoefend, dan het geval is bij een cylindrisch lumen).

Deze redenen maakten het wenschelijk, om van het gebruik der Baudin'sche thermometers af te zien, en mij voor de definitieve proeven te bedienen van de niet ten onrechte zoozeer vermaarde thermometers van Tonnelot.

Een vergelijkende studie van deze thermometers met andere (ook met den waterstofthermometer) is samengevat in het werk van Ch. Guillaume: „Traité pratique de la Thermométrie de Précision,” 1889. (Gauthier-Villars, Paris). Bij de vervaardiging dezer thermometers heeft men rekening gehouden met de bovengenoemde bronnen van fouten.

Door de welwillendheid van Dr. René Benoît, directeur van het „Bureau International des Poids et Mesures” te Parijs, gelukte het mij een standaard in mijn bezit te krijgen, die in genoemde inrichting volkomen bestudeerd, en voorzien was van volledige correctietabellen. Het is wellicht van belang, om het certificaat dezer studie, in afschrift, hiernevens te laten volgen.

CERTIFICAT

du Thermomètre Tonnelot N^o. 4816.

DESCRIPTION.

Le thermomètre est en verre dur, à une ampoule, divisions en dixièmes de degré de: — 33^o,9 à + 40^o et de 94^o,4 à 102^o,8.

Les dimensions caractéristiques sont:

Distance du milieu du réservoir au trait zéro = 212,0 m. M.

Distance du milieu du réservoir au trait 100 = 470,4 m. M.

Longueur du degré = 5,367 m. M.

Longueur totale = 523,0 m. M.

ÉTUDE.

Division: L'équidistance de la division a été vérifiée et trouvée satisfaisante.

Calibrage: On a fait une division en deux parties par deux colonnes de 64 degrés, observées 6 fois dans chacune des positions $[-28, +36]$, $[+36, +100]$; puis une division en quatre parties de la section $[-28, +36]$ par des colonnes de 16, 32 et 48 degrés, observées 4 fois dans chaque position; enfin un calibrage de 2 en 2 degrés de chaque section de 16 degrés. Les corrections des points 38 et 40 et des points voisins de 100 ont été déterminées par des observations supplémentaires.

L'étude de la division et le calibrage ont été faits par M^{lle}. Penel en juin et juillet 1890. Cette étude a donné les résultats suivants.

Table des corrections de calibre.

DIV.	CORRECTIONS	DIV.	CORRECTIONS	DIV.	CORRECTIONS
-28	-0,1800	+2	-0,0116	+32	+0,0552
26	-0,1518	4	-0,0244	34	+0,0638
24	-0,1366	6	-0,0248	36	+0,0779
	etc.		etc.		etc.

Une table complète des corrections de calibre pour tous les dixièmes de degré en a été déduite par interpolation graphique.

Coefficient de pression: Le coefficient de pression a été déterminé par M. Ozenne le 5 juillet 1890. Ce coefficient, exprimé en degrés par millimètre de pression mercurielle a été trouvé:

$$\beta_e = 0,0001190 \pm 0,0000007.$$

On déduit de là le coefficient de pression intérieure:

$$\beta_i = 0,0001344$$

en degrés par millimètre de pression intérieure de mercure.

Intervalle fondamental: L'intervalle fondamental a été déterminé 5 fois, les 8, 9, 15, 16 et 18 juillet 1890 par M. le Docteur Guillaume, Adjoint au Bureau international, chargé de la Section de thermométrie. Les observations dans la vapeur d'eau en ébullition ont été faites chaque fois en position horizontale et en position verticale. Les observations du point zéro ont été faites chaque fois immédiatement après la détermination du point 100 et en position verticale.

Tous les résultats ont été réduits à la position horizontale.

De ces cinq déterminations on a déduit le résultat suivant:

Intervalle fondamental: $= 100,0023 \pm 0,0015$ et par suite:

Valeur d'une division: $= 0,999977$.

Annexes.

- I. Table des corrections de calibre pour tous les dixièmes de degré de -28° à $+40^{\circ}$ et de 96° à 102° .
- II. Table des corrections de pression intérieure pour tous les degrés.
- III. Table des corrections de pression extérieure pour toutes les pressions de 700 mM. à 819 mM. de hauteur mercurielle.
- IV. Table des corrections d'intervalle fondamental pour tous les degrés.
- V. Notice sur l'emploi des tables de corrections, contenant en outre :
 - 1^o. la table des dépressions du zéro dans les thermomètres en verre dur de Tonnelot ;
 - 2^o. la table des corrections à ajouter aux lectures du thermomètre, corrigées au moyen des Tables I à IV, afin de rapporter les températures à l'échelle normale du

thermomètre à hydrogène, adoptée pour le Service international des Poids et Mesures.

Le thermomètre a été expédié le 19 juillet 1890.

Le Directeur du Bureau,
Dr. RENÉ BENOÎT.

Het zou te ver voeren, nader in te gaan op de studie van deze „thermomètres de premier ordre.” Uit het bovenstaande blijkt genoegzaam, hoe zorgvuldig zij verricht is. Ik mag intusschen niet nalaten te vermelden, dat ik verscheiden malen in de gelegenheid was, de juistheid der door het Bureau opgemaakte correctietabellen te toetsen, en wel door vergelijking van genoemden standaardthermometer „N^o. 4816 Tonnelot”, met een tweeden dergelijken van lateren datum, ook door het Bureau van correctietabellen voorzien „N^o. 4835 Tonnelot”. Bij deze vergelijking bleek, dat de aflezingen tusschen 10° C. en 20° C. in maximo 0°,0011 C. verschilden.

Behalve deze twee standaards, stonden mij twee hulpthermometers ¹⁾ van denzelfden fabrikant ten dienste:

N^o. 4887 van — 1° tot + 12°,6,

N^o. 4888 van + 10° tot + 23°,

beide in $\frac{1}{50}^{\circ}$ verdeeld, en ook uit „verre dur” vervaardigd. Het caliber hiervan werd door mijzelf bepaald, als ook de waarde van een graadverdeeling en de correctiën voor uit- en inwendige drukking. Het verloop der calibercorrectiën van N^o. 4887 werd, in vergelijking met dat van N^o. 4888, zóó gunstig bevonden, dat ik besloot, ook voor temperaturen boven 12° C.

¹⁾ Aldus stel ik voor om de fransche benaming „thermomètre auxiliaire” te vertalen, waarmede bedoeld wordt: een thermometer, waarvan men de waarde der graadverdeeling slechts door vergelijking met een standaard kan bepalen.

den eersten thermometer te gebruiken, hetgeen gemakkelijk geschieden kan door een kwikdraad van voldoende en nauwkeurig bepaalde lengte los te maken, en in de kamer van den thermometer te brengen. Natuurlijk werd daarbij rekening gehouden met de bijzondere correctie voor de waarde van den graad, die deze handelwijze met zich medebrengt; en wel werd daarbij aangenomen, dat de schijnbare uitzetting van kwik in „verre dur” voor één graad $0^{\circ}.00016$ C per graad bedraagt ¹⁾).

Bij de bepaling van een temperatuur werden de volgende regels in acht genomen:

De thermometer moet eenigen tijd blootgesteld geweest zijn aan de temperatuur, die men wil bepalen, en de kwikdraad behoort (om onzekere correctiën te vermijden) dezelfde temperatuur te hebben als het reservoir. Onmiddellijk na de aflezing moet het nulpunt bepaald worden; men verkrijgt aldus het nulpunt, behoorende bij de temperatuur, die men juist te voren heeft afgelezen (*zéro déprimé*). De barometer wordt tusschen deze twee bepalingen afgelezen en op 0° C. herleid, terwijl men bij de verkregen waarde resp. de uitwendige drukken voegt, waaraan het midden van het reservoir bij de aflezingen was blootgesteld. Uit de tabel voor uitwendigen druk verkrijgt men aldus de correctiën, die men daarvoor heeft in rekening te brengen. Vervolgens worden de aflezingen op den horizontalen stand herleid, waarbij men gebruik maakt van de correctietabel voor inwendigen druk. Evenzoo brengt men de calibercorrectie aan en de correctie voor de waarde der verdeeling. Men kan ten slotte ook de aanwijzing van den kwikthermometer herleiden op die van

¹⁾ Zie Guillaume l. c. pag. 46.

den waterstoffthermometer, indien men absolute gegevens wenscht te verkrijgen. Mocht men nog eenigen twijfel voeden ten opzichte van de juistheid der gegevens hieromtrent door Chappuis ¹⁾ verkregen, zoo kan men deze correctie achterwege laten, mits men bij de opgave vermeldde, dat de temperatuur uitgedrukt is in de schaal van den „verre dur” thermometer; dergelijke opgaven zijn dan later nog voor verbetering vatbaar.

Men ontgaat het best vergissingen bij het berekenen van de temperatuur, door gebruik te maken van schema's.

Bij het bepalen van het nulpunt moet de thermometer tot aan het nulpunt gedompeld zijn in fijngestooten zuiver ijs, gedrenkt met gedistilleerd water ²⁾. De toestel dien ik hiertoe gebruik, bestaat uit een cylindrisch vat van vertind messing, omgeven door een tweede iets wijdere, welk laatste omgeven is door wol. Het binnenste vat heeft gemeenschap met een kraan, die van onder aangebracht is, en gelegenheid geeft om het ijs uit te wasschen.

De aflezing geschiedt door middel van een sterk vergrootenden kijker, voorzien van een niveau en een microverdeeling. Eén deelstreep van den micrometer komt overeen met $0^{\circ},00044$ C. op de thermometers N°. 4887 en 4888 en met $0^{\circ},00250$ C. bij den standaard N°. 4816, terwijl men na eenige oefening gemakkelijk $\frac{1}{4}$ deelen daarvan leert schatten.

¹⁾ Zie: Guillaume l. c. pag. 228.

²⁾ De methode, vroeger gevolgd, om het ijs te laten uitlekken, is af te keuren; men verkrijgt dan dikwijls een te laag nulpunt, omdat de temperatuur van het ijs zelf meestal lager is dan 0° C.

4°. Azijnzuurcalorimeter

ter bepaling van $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Beschouwen wij de formule van Clapeyron-Thomson

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333,$$

dan blijkt het aanstonds, dat men ter berekening van $\frac{dT}{dp}$ niet noodig heeft $(\sigma - \tau)$ en r afzonderlijk te kennen; de kennis van het quotiënt dezer twee grootheden kan die der afzonderlijke waarden volkomen vervangen. Indien een nauwkeurige directe bepaling van dit quotiënt mogelijk is, zou het wellicht met voordeel de bepaling der smeltwarmte (r) en die van de verandering in volumen bij het smelten $(\sigma - \tau)$ kunnen vervangen. De bepaling toch van deze twee constanten levert vrij groote bezwaren op; die der smeltwarmte, door de onzekerheid in de kennis betreffende de specifieke warmte der oplossingen en door de meestal niet geringe fouten, aan de gewone calorimetrische bepalingen eigen; die der verandering in volumen bij smelting, door den buitengewoon grooten invloed, dien een zelfs zeer kleine verontreiniging van de stof uitoefent op het resultaat dat men bij de bepaling verkrijgt.

Op dit laatste zal ik nader ingaan, bij de beschrijving der uitkomsten, die ik voor de constante $(\sigma - \tau)$ heb verkregen.

Zal de waarde van het quotiënt $\frac{\sigma - \tau}{r}$ direct door de proef bepaald kunnen worden, dan moet de toestel, waarvan wij gebruik maken om dit quotiënt te bepalen, voldoen aan de volgende voorwaarden:

1° moet een bekende positieve of negatieve hoeveelheid

warmte, die men aan den toestel geeft, alleen verbruikt worden voor het doen smelten of vastworden van de stof, waarvan wij de bepaling doen.

2° moet de volumenverandering, daarbij ontstaan, nauwkeurig gemeten kunnen worden.

Het quotiënt van de verkregen verandering in volumen (dv) met de willekeurige maar toch bepaalde hoeveelheid warmte, die wij gegeven hebben (Q), aldus $\frac{dv}{Q}$, zal gelijk zijn aan het quotiënt $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Men ziet onmiddellijk in, dat genoemde voorwaarden, voor water, volkomen vervuld zijn in den ijscalorimeter van Bunsen. Vervangen wij in dezen toestel water en ijs door vloeibaar en vast azijnzuur, dan hebben wij ons doel bereikt.

Ik heb dan ook inderdaad voor deze bepaling zulk een instrument gebruikt, dat ik naar zijn analogie met den IJscalorimeter van Bunsen, Azijnzuurcalorimeter heb genoemd. Een afbeelding van dezen toestel vindt men als fig. II op de plaat aangegeven. De toestel bestaat uit twee deelen: het binnenste, de eigenlijke calorimeter, behoeft geen nadere uitlegging; het buitenste is een inrichting om den calorimeter tegen straling te behoeden, en komt dus in functie overeen met het open vat met sneeuw of ijs door Bunsen tot dit doel bij den IJscalorimeter gebruikt. Het bestaat evenals de calorimeter zelf uit glas, en is eveneens met azijnzuur gevuld, dat door middel van kwik van de lucht is afgesloten. In den calorimeter en in den mantel werd het azijnzuur nogmaals aan dezelfde bewerking onderworpen, die het reeds in de zuiveringskolven had ondergaan, om een mogelijke verontreiniging van waterdamp, die gedurende het overbrengen van het azijn-

zuur uit de kolf in den calorimeter en mantel opgenomen kon zijn, te verwijderen. Door de maatregelen echter, die hiertegen waren genomen, was deze storende factor een buitengewoon kleine, zooals bleek uit het vriespunt van de geringe hoeveelheid afgeschonken vloeistof, die bij de eerste omkristallisatie reeds een waarde gaf welke, binnen de waarnemingsfouten, dezelfde was als voor zuiver azijnzuur. Niettegenstaande deze bron van fouten dus onmerkbaar was, werd de bewerking daarna nog twee malen herhaald.

Het azijnzuur bleef als een volkomen doorzichtige vaste massa, die geen spoor van lucht ingesloten hield, terug. Door een Geissler'sche kwikluchtpomp werd de lucht boven het vaste azijnzuur uitgepompt, totdat, na herhaald pompen, de manometer niet meer veranderde; de ruimte in den calorimeter boven het vaste azijnzuur was dan blijkbaar met azijnzuurdamp gevuld. De capillaire buis van den calorimeter werd daarop onder zuiver kwik gedompeld, dat bevat was in een ontvanger, waarmede de calorimeter reeds tijdens het luchtledigpompen gemeenschap had; door dan lucht toe te laten, vult zich de door het azijnzuur nog vrijgelaten ruimte volkomen met kwik. Op dezelfde wijze behandelt men den mantel.

Om den toestel voor de proef gereed te maken, smelt men het azijnzuur in den calorimeter tot op een klein stukje na, dat op het kwik rust, dompelt hem geheel in water waarvan de temperatuur een weinig lager is dan het vriespunt van azijnzuur, waardoor de kristalschieting, van het vaste stukje uit, zich over de oppervlakte van het kwik en langs den wand van den calorimeter uitbreidt; is deze voortgeschreden tot aan de plaats, waar het smalle buisje aangeblazen is, dan schenkt men koud water in het binnenste buisje, waardoor zich vast azijnzuur om dit buisje afzet. Men

ververscht het water, totdat de azijnzuurecylinder een dikte van ongeveer 2 m.m. verkregen heeft, en smelt het azijnzuur, dat zich op het kwik en aan de binnenzijde van den buitenwand des calorimeters heeft afgezet. Is dit laatste geschied, dan vervangt men het koude water in het buisje door lauw, en veroorzaakt aldus het loslaten van den 2 m.m. dikken azijnzuurecylinder, die door zijn specifiek gewicht (grooter dan dat van vloeibaar azijnzuur) daalt, totdat het onderste gedeelte op het kwik rust: echter omvat in dezen toestand het bovenste gedeelte van den azijnzuurecylinder nog steeds het onderende van het binnenste glazen buisje. Vervangen wij nu het lauwwarme water door koud, dan begint de vorming van een cylinder vast azijnzuur om het binnenste buisje opnieuw; deze echter is vergroeid met den eerstgevormden cylinder, welke op het kwik rust. Ook dezen tweeden cylinder maken wij, nadat hij een genoegzame dikte verkregen heeft, op dezelfde wijze los; omdat hij echter gesteund wordt door den eersten, blijft hij dan volkomen op zijn plaats. Onder al deze bewerkingen, blijft natuurlijk de capillaire buis van den toestel onder kwik gedompeld.

De mantel wordt zoodanig behandeld, dat een dun laagje vast azijnzuur de binnenzijde van den buitenwand volkomen bedekt; hij wordt vervolgens met vilt bekleed en geplaatst in een houten klos, die den toestel in verticalen stand houdt; de houten klos zelf is vastgeschroefd op een stevige plank, waarop zich ook de statieven bevinden, die de bakjes met kwik voor den calorimeter en den mantel dragen. De calorimeter wordt nu omgeven door watten en geplaatst in de mantelholte, terwijl men de straling aan de bovenzijde van den calorimeter door een dikke laag watten tegengaat. Het buisje van den calorimeter wordt daarop half met water

gevuld, terwijl zich op den bodem daarvan een vlokje glaswol bevindt, om den schok te breken van de voorwerpen die men bij de calorimetriscbe bepalingen daarin laat vallen.

De calorimeter is aldus gereed voor de proef.

Nog zij vermeld, dat ik voor het verhitten op 100° C. van de lichamen, waarvan de bepalingen gedaan moeten worden, een inrichting gebruik, die volgens het beginsel van Regnault is samengesteld, met dit onderscheid, dat de waterdamp ontwikkeld wordt in een afzonderlijk koperen reservoir, dat met een slang van caoutchouc aan de dampbuis verbonden is. Daarenboven is deze laatste voorzien van een slede, die de binnenste verwarmingsbuis afsluit. Bij het doen van de proef kantelt men den toestel, brengt hem concentrisch boven het buisje van den calorimeter, en trekt aan de slede, zoodat het in het verwarmingsbuisje bevatte in den calorimeter valt. Door aldus te handelen, is de fout van uitstraling bijzonder gering. Bij het beschrijven van de proeven met den Azijnzuur-calorimeter zullen wij de methode vermelden, volgens welke deze fout genoegzaam geëlimineerd kan worden.

5°. De Dilatometer ter bepaling van $\sigma - \tau$.

De Azijnzuurcalorimeter ontheft ons, wel is waar, van de moeite, de constante $\sigma - \tau$ te bepalen; maar toch trachtte ik reeds in het begin van mijn onderzoek de waarde hiervan experimenteel te vinden, en wel, omdat er door den fabrikant bijna onoverkomelijke bezwaren geopperd werden tegen het vervaardigen van den mantel van den Azijnzuurcalorimeter (M Fig. II). Deze bepalingen heb ik toch, nadat hij er in

geslaagd was genoemden toestel in de beste orde af te leveren, voortgezet; evenzoo ook de bepalingen van de smeltwarmte, welke ik in het vervolg van dit proefschrift zal vermelden. Daarmede bereikte ik een tweeledig doel: ten eerste was het mogelijk met deze gegevens de meer of mindere betrouwbaarheid te toetsen der uitkomsten, met den Azijnzuurcalorimeter verkregen; ten tweede verkreeg ik twee belangrijke constanten van het met zooveel zorg gezuiverde azijnzuur, door directe bepaling.

De verandering van het volumen van azijnzuur, bij smelting, is reeds vroeger door Persoz en Petterson ¹⁾ bepaald. Hoe gebrekkig de bepaling van den eersten waarnemer is, werd voldoende door Petterson (l. c.) aangetoond, zoodat wij op de details van zijn onderzoek hier niet behoeven in te gaan, en zijn resultaat veilig achterwege kunnen laten. Anders is het gesteld met de uitkomsten van Petterson's onderzoek, die wij ter juister plaats zullen behandelen. Met het oog echter op de keuze van den toestel, voor dit onderzoek bestemd, moet ik, zij het dan ook slechts in het kort, de bezwaren vermelden, die ik tegen Petterson's methode had, en die mij er toe geleid hebben, om den meer eenvoudigen toestel, door Fig. III voorgesteld, tot dit doel te gebruiken.

Van den Dilatometer, door Petterson gebruikt, vindt men l. c. een teekening: een cylindrisch glazen reservoir in verticalen stand eindigt van onder in een capillaire, bovenwaarts omgebogen buis, en van boven in een buisje, dat door middel van een ingeslepen glazen kraan gesloten kan worden. De capillaire buis is daarna weder horizontaal omgebogen, terwijl het lumen daarvan willekeurig, al of niet, in gemeenschap

¹⁾ Journal für Pr. Chem. 24 pag. 293 (1881).

kan gesteld worden met een nauwkeurig gecalibreerde buis. Het bovenste gedeelte van het reservoir bevat azijnzuur, terwijl het onderste, evenals de capillaire buis, door kwik is ingenomen. Door het vaste azijnzuur te laten smelten, wordt het kwik uit het onderste gedeelte verdrongen, voor zooveel als overeenkomt met de volumenvermeerdering van het azijnzuur bij smelting. Het verdrongen kwik wordt opgevangen en kan gewogen worden, terwijl uit het gewicht daarvan het volumen volgt. Is de te meten volumenverandering klein genoeg, om in de gecalibreerde buis gemeten te kunnen worden, dan wordt bij de proef het lumen der capillaire buis met deze in verbinding gesteld. Dit laatste geschiedde bij de bepalingen van het soortelijk volumen van vast en van vloeibaar azijnzuur bij verschillende temperaturen tusschen 0° C. en $16^{\circ},55$ C. (het door Petterson aangegeven smeltpunt van het door hem gezuiverde azijnzuur).

Deze toestel nu moge de niet gering te schatten voordeelen van een rustig en snel arbeiden opleveren, een waarborg voor de blijvende zuiverheid van het azijnzuur biedt hij in geen deele aan. Een zoo vluchtige en hygroskopische stof als deze, is, wanneer zij afgesloten wordt door een glazen kraan, blootgesteld zoowel aan verdamping als aan verontreiniging met waterdamp; een dichtmiddel toch voor glazen kranen, die met azijnzuur in aanraking komen, hetwelk door deze stof niet wordt aangetast, is niet bekend, althans, wanneer men de glazen kranen met kwiksluiting buiten beschouwing laat; dit laatste middel zou een ongewenschte complicatie van den toestel met zich medebrengen, en is ook inderdaad niet door Petterson gebruikt. Een tweede bezwaar tegen zijn experimenten, betreffende de bepaling van $\sigma - \tau$, spruit meer voort uit zijn wijze van werken. Om namelijk het azijnzuur vrij

van opgeloste lucht te verkrijgen, kookte hij het gedurende eenigen tijd in den Dilatometer, terwijl aan den damp en de in het azijnzuur bevatte lucht gelegenheid werd gegeven, om door de openstaande kraan te ontsnappen; daarna werd deze laatste dichtgedraaid, en aan het kwik gelegenheid gegeven om de ruimte aan te vullen, die door de verandering van volumen bij bekoeling zou ontstaan. Uit ondervinding weet ik, dat deze methode het azijnzuur in betrekkelijk korten tijd van lucht zuivert; maar ook is het wel bekend, dat glas, met zuren behandeld, vooral bij hoogere temperaturen, merkbaar aangeast wordt; ook voor het geval met azijnzuur kan ik deze laatste bewering met eigen proeven staven. Dat het inwendige van zijn Dilatometer, door voorloopige behandeling met azijnzuur, onaantastbaar werd gemaakt, vermeldt Petterson niet; wij hebben dus reden te veronderstellen dat, in het uitkoken van het azijnzuur in den Dilatometer, een nieuwe bron van fouten is gelegen, bij de bepalingen door Petterson met dezen toestel gedaan.

Mijn bepalingen voor deze bronnen van fouten willende vrijwaren, besloot ik, om glazen kranen bij mijn Dilatometer te vermijden: vervolgens, het azijnzuur op een andere wijze van lucht te zuiveren; daarenboven, het bij het smelten van het azijnzuur verdrongen kwik niet te meten, maar te wegen, en mij voorloopig slechts te bepalen tot het onderzoek naar de constante $\sigma - \tau$, zonder mij te bekommeren om de waarde van den uitzettingscoëfficiënt van vast en van vloeibaar azijnzuur. De door mij gebruikte Dilatometer verkreeg dienvolgende den door Fig. III voorgestelden eenvoudigen vorm.

Het volumen van het reservoir D is voor het grootste gedeelte ingenomen door azijnzuur, terwijl zich van onder kwik genoeg bevindt om het azijnzuur, ook wanneer het gesmolten

is, te verhinderen in de capillaire buis te geraken. Een platinaschaaltje met kwik houdt de capillaire buis en de kamer *a* steeds hiermede gevuld. Om den toestel voor de proef gereed te maken, gaat men op de volgende wijze te werk:

Het inwendige van den Dilatometer wordt eerst voor azijnzuur onaantastbaar gemaakt; tot dit doel verwarmde ik dezen, aanvankelijk met sterk salpeterzuur en daarna met geconcentreerd zoutzuur gevuld, gedurende eenige dagen op 100°C. ; na reiniging, werd de Dilatometer met zuiver azijnzuur gevuld, en zes weken daarmede in aanraking gelaten; de toestel werd nu gereinigd, gedroogd en gewogen. Door middel van een kwikluchtpomp werd deze met zuiver azijnzuur gevuld, waarna dit azijnzuur in den Dilatometer aan dezelfde wijze van zuivering werd onderworpen, als reeds te voren in de zuiveringskolven. Door het omkristalliseeren verdwijnen de door het vaste azijnzuur ingesloten luchtblaasjes volkomen; de ruimte boven het vaste azijnzuur, die met de capillaire buis in gemeenschap staat, wordt luchtledig gemaakt, totdat de manometer van de kwikluchtpomp, zelfs na herhaald pompen, zijn stand niet meer verandert; ik had dan het recht te veronderstellen, dat de lucht volkomen door azijnzuurdamp was verdrongen. Dompelt men nu het uiteinde van de capillaire buis onder zuiver kwik, dat zich in een ontvanger bevindt, waarmede de Dilatometer in verbinding staat, en herstelt men vervolgens de luchtdrukking; dan vult zich de toestel geheel aan met kwik. Het kwik, waarvan een gedeelte op deze wijze ter aanvulling van den Dilatometer werd verbruikt, was van te voren nauwkeurig gewogen; weegt men na deze bewerking de overgebleven hoeveelheid, dan weet men uit het verschil, hoeveel kwik zich in den Dilatometer bevindt.

De gevulde toestel, die nu geheel voor de proef gereed is, wordt wederom gewogen, en het is duidelijk, dat uit deze wegingen de hoeveelheid azijnzuur volgt, die in den Dilatometer is bevat. Stellen wij toch:

het gewicht van den ledigen Dilatometer	=	D
" " " de totale massa kwik	=	K
" " " het overgebleven kwik	=	K'
" " " den gevulden Dilatometer	=	D'

dan is

$(D' - D) - (K - K') =$ het gewicht van het azijnzuur in den Dilatometer.

De wegingen worden ten slotte herleid op het luchtledig.

6°. De Calorimeter.

ter bepaling van r .

Voor de bepaling der smeltwarmte diende mij een gewone calorimeter, die een inhoud had van 1100 c.c.. Het calorimetrisch vat bestaat uit zeer dun messingblik, en is voorzien van een roertoestel en deksel van dezelfde stof. Het is omgeven door een goed gepolijst cylindrisch vat van geel koper, terwijl het gedragen wordt op drie punten van een ebonieten kruis, dat op den bodem van het omhullende vat rust. Ook dit buitenste vat kan met een deksel gesloten worden, terwijl voor den thermometer en den roertoestel op doelmatige wijze daarin openingen zijn aangebracht. De binnenwand van den calorimeter alsmede de roertoestel werden, om de schadelijke

inwerking der zure vloeistoffen te vermijden, zwaar verguld ¹⁾).

De bepaling der smeltwarmte van het azijnzuur vervalt in twee deelen: 1°. de bepaling der oplossingswarmte van vast azijnzuur; 2°. de bepaling der oplossingswarmte van vloeibaar azijnzuur. De eerste bepaling werd op de volgende wijze verricht:

Een dunwandig bolletje, van ongeveer 40 c.c. inhoud, is met zuiver azijnzuur gevuld. Daarin werd het azijnzuur evenals in de zuiveringskolven eenige malen omgekristalliseerd en telkens, voordat de geheele massa vast geworden was, de kleine hoeveelheid vloeistof afgeschonken. Het is onnoodig nogmaals te herhalen dat, waar van zuiver azijnzuur sprake is, de waterdamp van de lucht zorgvuldig wordt geweerd. In den calorimeter wordt nu op een gevoelige balans een hoeveelheid gedistilleerd water afgewogen, die, wanneer wij het gewicht van het azijnzuur in het bolletje (op het luchtledig herleid) gelijk stellen aan 1 molecuul, overeen zou komen met 100 moleculen (ook op het luchtledig herleid). Het calorimeterwater, het voor de proef bestemde azijnzuur en ook de calorimeter zelf hebben, vóór de proef, telkens minstens 24 uren gestaan in de kelderruimte, waar deze proeven werden genomen, en zijn daardoor in de gelegenheid geweest met de omgevende temperatuur in evenwicht te komen. Het bolletje met azijnzuur werd vervolgens in het water gedompeld, de calorimeter in zijn omhulsel geplaatst, de thermometer in het water gehangen, en overigens alles in orde gebracht tot het doen van de proef; aldus liet ik den toestel nog een half uur rustig staan om zeker te zijn, dat

¹⁾ In het geheel sloeg ik daartoe 0,25 gram goud galvanisch op de te vergulden voorwerpen neder, een hoeveelheid, die de waterwaarde niet merkbaar (0,008 gram.) wijzigt.

het azijnzuur in het bolletje de temperatuur van het calorimeterwater zou hebben aangenomen. Na verloop van dezen tijd bleek dan steeds, dat de gang van den thermometer in den calorimeter onmerkbaar was. De temperatuur werd nauwkeurig afgelezen ¹⁾, het bolletje stukgestooten, en al roerende de temperatuur van minuut tot minuut genoteerd. Om de correctie voor de uitstraling te leeren kennen, werden, nadat de temperatuur haar maximum of minimum bereikt had, de aflezingen van den thermometer nog ongeveer even lang voortgezet, als de hoofdperiode had geduurd. Uit deze aflezingen werd de correctie volgens Berthelot ²⁾ berekend. De correctie bedroeg bij de proeven met *vast* azijnzuur slechts ongeveer 0°,05 C.; de hoofdperiode duurde ongeveer 10 minuten, de geheele proef dus ongeveer 20 minuten. Bij de bepaling der oplossingswarmte van *vloeibaar* azijnzuur werd dezelfde wijze van werken gevolgd. De correctie voor uitstraling was daarbij zeer gering, omdat de duur der hoofdperiode niet grooter was dan 2½ minuut, en het verschil in temperatuur der calorimetrische vloeistof vóór en na de proef slechts ± 0°,3 C. bedroeg. De specifieke warmte der resulterende oplossing ontleenen wij aan Marignac.

Om nadere contrôle van de gevonden waarden mogelijk te maken, bepaalden wij ook de oplossingswarmte van kaliumnitraat, een stof die gemakkelijk zuiver is te bereiden. Door het „Nitras kalieus purissimus” uit den handel vijf malen

¹⁾ Men moet steeds bij aflezing van thermometers, vooral van zeer gevoelige, zooals de calorimetrische, den kwikmeniscus in trilling brengen om hem tot zijn normalen stand te doen geraken, en aldus een onregelmatige depressie te vermijden.

²⁾ Ann. d. Chim. et de Physique XXIX, p. 158. Deze methode werd reeds door Regnault graphisch aangewend.

om te kristalliseeren en bij 120° C. te drogen, verkregen wij een produkt, waarin de gewone verontreinigingen van kaliumnitraat niet meer waren aan te toonen.

c. *Inrichting der proeven en numerieke uitkomsten:*

1°. betreffende $\frac{dT}{dp}$.

Evenals ten opzichte van elk onderdeel der in dit proefschrift beschreven bepalingen, werden ook, voor de bovengemelde constante in het bijzonder, talrijke voorloopige proeven genomen; het is opmerkelijk, hoe snel men, na eenige oefening, met den Manokryometer zóódanig vertrouwd is, dat zeer overeenkomende resultaten verkregen worden. Bij deze voorloopige proeven maakte ik gebruik van thermometers van Baudin, zooals reeds in het hoofdstuk over „Thermometers” is vermeld. Toen echter de lang gewenschte thermometers van Tonnelot in mijn bezit kwamen, was de temperatuur van den kelder ¹⁾ nog te laag, en wachtte ik den nazomer van dit jaar af tot het doen der definitieve experimenten met den Manokryometer, als wanneer de thermometer in den kelder 15°,8 C. aanwees. De thermometerstand, gedurende het geheele tijdsverloop dat deze proeven genomen werden, wisselde van 15°,75 C. tot 15°,90 C..

Als van zelf doet zich nu de vraag voor, tusschen welke grenzen van drukking zal men moeten werken, om onder de gegeven omstandigheden de meest betrouwbare uitkomsten te verkrijgen? Deze vraag eischt een veelzijdig antwoord. Ten eerste

¹⁾ Deze ruimte was voor dit doel als aangewezen door hare ongevoeligheid voor plotselinge veranderingen van de buitentemperatuur.

merken wij op, dat, hoe kleiner het tweede differentiaalquotiënt $\frac{d^2T}{dp^2}$ is, het des te meer geoorloofd is, de waarde van $\frac{dT}{dp}$ af te leiden uit waarnemingen met een groot onderling verschil in drukking. Wij hebben voor het omgekeerde geval een waarschuwend voorbeeld in de verhouding van *naphtylamine* (zie de proeven van Damien). Dat ik bij het *azijnzuur* hierover geen zorg behoefde te hebben, was mij reeds bekend uit de volgende proef, die zeer aanschouwelijk den invloed, door drukking op het smeltpunt uitgeoefend, doet zien. Een capillaire buis, waarvan de wand een dikte van 4 m.m. en het lumen slechts $1\frac{1}{2}$ m.m. diameter had, werd aan de ééne zijde dichtgesmolten, aan de andere zijde uitgetrokken, en de zeer capillaire maar nog vrij dikwandige staart afgebroken. Onder de luchtpomp werd de inwendige ruimte gevuld met luchtvrij azijnzuur; men koelt het buisje vervolgens (terwijl het open einde nog steeds onder azijnzuur gedompeld is) aan het dichtgesmolten einde sterk af, zoodat de kristallisatie, van dat punt uit, zich door de geheele capillaire ruimte voortplant, en smelt het open einde eerst dan toe, wanneer men zeker is, dat er geen vloeibaar azijnzuur meer in het buisje aanwezig is. Men hangt dit buisje in een groot beker-glas met water, waarin een thermometer gedompeld is, en verwarmt *zeer* langzaam het water op een zandbad. Een gedeelte van het azijnzuur begint te smelten, zoodra de temperatuur van het smeltpunt overschreden is, en veroorzaakt door zijn toename in volumen een druk, die bij stijgende temperatuur steeds grooter wordt. Het is mij aldus gelukt, om nog *vast* azijnzuur waar te nemen bij $40^{\circ},5$ C., bij welke temperatuur het buisje geen weerstand meer kon bieden aan de daarmede overeenstemmende drukking, en tot zeer kleine

fragmenten sprong, gelijk het snelbekoelde glas dit pleegt te doen. Het vaste azijnzuur bevond zich dus ten laatste 24 graden C. boven zijn normaal smeltpunt. Hoe weinig deze proef ook in staat is, ons *quantitief* iets omtrent de waarde

van $\frac{dT}{dp}$ te leeren, doet zij toch zien, dat bij deze groote

drukking, $\frac{dT}{dp}$ nog niet gelijk aan 0 is, en wij dus in een

betrekkelijk gunstig geval verkeeren ten opzichte van het tweede differentiaalquotiënt. Wij zullen dus voor de afleiding

van de waarde $\frac{dT}{dp}$ gebruik mogen maken van het voordeel,

dat ons de waarnemingen tusschen vrij wijde grenzen van drukking aanbieden.

Een tweede antwoord op de gestelde vraag kan eerst gegeven worden, wanneer wij de gevoeligheid van den manometer van onzen toestel op verschillende punten hebben leeren kennen. Zooals men weet, neemt de gevoeligheid van een luchtmanometer bij hooger en druk af. Het is derhalve wenschelijk als limiet voor onze waarnemingen dien druk te beschouwen, waarbij de gevoeligheid van den manometer te kort zou schieten in betrekking tot de nauwkeurigheid, waarmee het smeltpunt van het azijnzuur wordt gemeten. Deze grens leert men eerst kennen, wanneer men bij benadering de waarde van $\frac{dT}{dp}$ kent. Zij ligt voor onzen toestel (den definitieven) bij ongeveer 28 atm.. Ten slotte moet men rekening houden met de mate van het weerstandbiedend vermogen van den Manokryometer. Deze heeft, voordat ik tot de eigenlijke proeven overging, een druk weerstaan van 38 atmosferen.

Het plan, dat ik na deze overwegingen opmaakte, en ook ten uitvoer bracht, was het volgende:

- 1°. na te gaan het smeltpunt bij ongeveer 12 atmosferen (streep A. Fig. I) en daarna bij ± 26 atm. door herhaalde waarnemingen op deze punten.
- 2°. na afloop van deze proeven den manometer te openen, en bij gewonen atmosferischen druk het smeltpunt van het azijnzuur in den toestel te bepalen. Men verkrijgt dan volgens de formule van Damien:

$$t = t^0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2,$$

drie dergelijke vergelijkingen, waaruit men de onbekenden a en b kan oplossen, terwijl de waarde van a overeenkomt met die van $\frac{dT}{dp}$ bij het begin van de kromme.

Om onafhankelijk te zijn van de veranderingen van het nulpunt sedert de vorige proef, werden telkens minstens twee waarnemingen bij verschillenden druk onmiddellijk na elkander gedaan, en hieruit telkens een resultaat getrokken ¹⁾.

Nog zij vermeld, dat bij de eindproef, dus met open manometer, het kwik zich ook bij A in de capillaire buis bevindt, evenals bij de juist daaraan voorafgaande, zoodat men slechts

¹⁾ Het zou schijnbaar aangewezen zijn, om voor en na de proef het nulpunt van den thermometer te bepalen, in plaats van te handelen zooals hier is vermeld; de thermometer zou echter daardoor gestoord worden en gedurende eenigen tijd niet bruikbaar zijn voor nauwkeurige temperatuursbepalingen; de oorzaak hiervan ligt in de „relèvement”, een soortgelijk verschijnsel als de „dépression” (zie hierover: Guillaume l.c.)

Het is ons werkelijk gelukt, door deze wijze van handelen, van dag op dag kleine veranderingen van het nulpunt aan te toonen, die 0,003 C. en minder bedroegen. Deze fouten zouden zich in haar volle bedrag doen gelden en overeenkomen met ongeveer $\frac{1}{10}$ atmosfeer drukking. Zóó zijn zij echter vermeden.

te maken heeft met het verschil in druk, bij deze waargenomen, en den atmosferischen druk, bij gene. Aldus vermeed ik bijzondere correctiën voor verschil in capillairen en van statischen druk van het kwik in het verticale gedeelte van den Manokryometer. De verticale kwikzuil, die op het azijnzuur in R drukt, werd eens voor altijd door meting bepaald, en als constante grootheid bij den waargenomen druk in aanmerking genomen.

De berekening van den druk uit het volumen van de lucht in den manometer geschiedde als volgt:

Door calibrage is het volumen van de lucht tusschen streep B en het einde van den manometer bepaald; bekend is ook de temperatuur en de barometerstand op het oogenblik dat de punt werd toegesmolten. De druk zal nu in den gesloten toestel slechts afhankelijk zijn van het volumen en van de temperatuur der samengeperste lucht. Wij hebben dus, bij het aflezen van het volumen, slechts de temperatuur er van te bepalen, en kunnen volgens de wetten Boyle-Mariotte en Charles Gay-Lussac den resulteerenden druk berekenen. Wij mogen echter hiermede niet volstaan, en zijn verplicht een correctie aan te brengen, voortvloeiende uit de onnauwkeurigheid der wet Boyle-Mariotte. Deze correctie ontleenen wij aan de klassieke proeven van Regnault ¹⁾ over de samendrukbaarheid eeniger gassen, o. a. ook van lucht. Dat deze correctie, zelfs bij deze betrekkelijk matige drukkingen, niet onbelangrijk is, kan hieruit blijken. Regnault vond b.v. bij 25,947 atm. werkelijken druk, een berekende gelijk aan 26,316 atm. aldus een correctie van 0,369 atm., in ons geval (bij azijnzuur) overeenkomende met een smeltpuntsverschil van ongeveer

¹⁾ Mém. de l'institut de France XXI, p. 421.

0°,009 C., deze grootheid ligt bij onze proeven ver binnen de grenzen van de waarneming, en mag dus niet verwaarloosd worden.

De proeven worden op de volgende wijze genomen:

Voorloopig bepale men, met welke temperatuur ongeveer de aanwijzing van den manometer op de vooraf gekozen drukking overeenkomt. Vervolgens brengt men het water, in het bad voor constante temperatuur, door toevoeging van warm water, zoo na mogelijk op de hierboven bedoelde temperatuur; aan den reguleur geeft men dan de temperatuur en den afstand (van het bad), waarvan het bij ondervinding gebleken is, dat zij in staat zijn, de aan het bad gegeven temperatuur te handhaven. Men smelt voorzichtig het azijnzuur in het reservoir R, totdat het kwik van den manometer bijna de plaats bereikt heeft, die overeenkomt met den druk, waarbij men het smeltpunt wil bepalen; de Manokryometer wordt in een standaard bevestigd, en zijn reservoir midden in het water van het bad gedompeld. Bad en omhulsel worden met deksels voorzien, de thermometer in het bad geplaatst en de roertoestel in werking gebracht. Men noteert elke vijf minuten den stand van den manometer en van den thermometer, die met een sterk vergrootenden en met microverdeeling voorzienen kijker wordt afgelezen. Mocht het nu blijken, wat bijna steeds het geval is, dat de temperatuur van het bad nog niet genoegzaam constant blijft, dan kan men hieraan gemakkelijk tegemoet komen, door een kleine verandering in afstand van den reguleur. Een thermometer, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. verdeeld, wordt horizontaal tegen de capillaire manometerbuis geplaatst, terwijl zijn reservoir zich bevindt op het midden van de lengte, die de lucht in den manometer inneemt. Het kwik schrijdt langzaam in de capil-

laire buis voort; en, zijn wij er in geslaagd de voorwaarden zóó te treffen, dat de temperatuur niet merkbaar verandert, dan wordt de verandering van den druk hoe langer hoe geringer en wordt ten laatste volkomen onmerkbaar. Het volumen en de temperatuur van de lucht in den manometer worden dan aangeteekend, en vervolgens ook de aanwijzing van den thermometer in het bad. Beide grootheden worden op de bekende wijze gecorrigeerd, en men heeft dan een punt van de kromme (p , T).

De bepaling van een tweede punt wordt, om reeds vermelde redenen, terstond daarna verricht.

Uit elk paar waarnemingen volgt een waarde van $\frac{dT}{dp}$, welke alleen geldig is binnen de grenzen van druk en temperatuur, waartusschen zich dit stel van waarnemingen beweegt.

Ook kan men de proeven doen met teruglopenden kwikdraad; men moet dan natuurlijk, bij het smelten van het azijnzuur (in R), aan den druk een grootere waarde geven dan overeenkomt met de temperatuur van het bad. Bij de proeven, die ik met den Manokryometer verrichtte, wisselde ik de omstandigheden zóódanig, dat ik afwisselend het ééne paar waarnemingen met voortschrijdenden, en het volgende paar met teruglopenden kwikdraad deed.

De uitkomsten mijner proeven zijn in de volgende tabel weergegeven:

Druk 1e waarneming.	Druk 2e waarneming.	$d p$	$d T$	$\frac{dT}{dp}$
11,433 atm.	26,804 atm.	15,371 atm.	0°,3705 C.	0,02410
11,866	25,693	13,827	0,3331	0,02409
12,013	26,868	14,855	0,3554	0,02392
13,005	27,092	14,087	0,3374	0,02395
11,932	25,367	13,435	0,3227	0,02402
12,776	1,493	11,283	0,2736	0,02425

De laatste waarneming is met geopenden manometer ver-
richt.

Als gemiddeld resultaat van de overige waarnemingen
verkrijgen wij, dat tusschen 12,050 atm. en 26,365 atm.
de waarde van $\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},024016$ C. is.

Uit het laatste paar volgt tusschen 1,493 atm. en
12,776 atm. een waarde $\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},02425$ C.

Nemen wij nu aan, dat de laatste waarde ook genoegzaam
geldig is tusschen 1 en 12 atm., en evenzoo de eerste tus-
schen 12 en 26 atm., wat geoorloofd is, omdat de verandering
van de waarde $\frac{dT}{dp}$ zeer gering is, dan zijn wij in staat, met
behulp van de formule:

$$t = t_0 + a(p-1) - b(p-1)^2,$$

zoowel a als b te berekenen. De waarde van a is gelijk aan
de waarde van $\frac{dT}{dp}$ aan het begin van de kromme. Men ver-
krijgt alzoo de volgende vergelijkingen:

$$25a - 625b = 0^{\circ},602974$$

$$11a - 121b = 0,26675,$$

waaruit volgt:

$$a = 0^{\circ},024353 \text{ C.}$$

$$b = 0^{\circ},00000936 \text{ C.}$$

Als eindwaarde verkrijgen wij dus:

$$\frac{dT}{dp} = 0^{\circ},02435 \text{ C.}$$

Inrichting der proeven en numerieke uitkomsten:

2°. Betreffende $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

In hoofdstuk b. 4°. is de vulling van den Azijnzuurcalorimeter reeds beschreven. Hieraan is slechts toe te voegen, dat ook het glas van dezen toestel, voor zoover het met azijnzuur in aanraking komt, voor dit zuur onaantastbaar werd gemaakt; dit geschiedde op dezelfde wijze, als ik reeds voor den Dilatometer heb vermeld.

Ons blijft nu nog over te bespreken, op welke wijze een bepaalde hoeveelheid warmte aan den calorimeter werd gegeven. Een groot voordeel zou het gebruik van vaste stoffen hierbij opleveren; de specifieke warmte van eenige vaste stoffen is nauwkeurig genoeg bekend, en een dezer als overdrager van een bepaalde hoeveelheid warmte gebruikende, zou men daartoe geen omhulsel noodig hebben, wat natuurlijk bij vloeistoffen wel het geval is. Men zou aldus het bepalen van de specifieke warmte der stof, waaruit het omhulsel bestaat, ontgaan.

Het kwam mij echter in beginsel verkieselijker voor, tot dit doel *water* aan te wenden; de specifieke warmte toch van deze stof is als eenheid aangenomen ¹⁾; moge de laatste grootheid ook al, evenals voor alle andere stoffen, afhankelijk zijn van de temperatuur, de verandering daarvan voor water is, meer dan voor eenige andere stof, een onderwerp van studie geweest. De resultaten, door Velten ²⁾ verkregen, schijnen mij toe op dit gebied de meest vertrouwbare te zijn; aan zijn gegevens ontleenen wij dan ook de constante, die wij voor ons onderzoek noodig hebben, nl. de specifieke warmte van water tusschen 16°,6 C. en 100° C., uitgedrukt in de gemiddelde calorie tusschen 0° C. en 100° C. als eenheid. Wij vinden dan daarvoor 0,9979.

Uit een dunwandige glazen buis, van 11,5 m.M. diameter, werd een cilindrisch reservoir getrokken, eindigende in een korten capillairen staart. Na met zuren en vervolgens met water verwarmd te zijn (om het glas voor water onaantastbaar te maken), werd het gedroogd en gewogen. Een cylindertje, uit dezelfde buis, sleep ik met amaril op een glazen plaat, totdat het juist hetzelfde gewicht had verkregen als het cilindrisch reservoir. Dit laatste werd nu bijna geheel met gedistilleerd water gevuld, dichtgeblazen en weder gewogen. Het bleek 0,9015 gram water (op het luchtledig herleid) te bevatten.

De proef verliep nu op de volgende wijze:

De Azijnzuurcalorimeter werd (zie b. 4°) in orde opgesteld,

¹⁾ Evenals wij bij de bespreking van het mechanisch arbeidsaequivalent gedaan hebben (zie pag. 8, noot 3), nemen wij ook hier de gemiddelde calorie tusschen 0° en 100° C. aan.

²⁾ *Velten*, Inauguraldissertation, Bonn 1883.

en een platina schaaltje, waarin het kwik opgevangen moest worden, dat bij de proef uit den calorimeter zou vloeien, nauwkeurig gewogen. Men brengt het ledige cylindertje in de dampbuis, waarin het een half uur lang vertoeft. Na dezen tijd heeft het de temperatuur aangenomen van het kookpunt van water, onder den barometerstand van het oogenblik. Men vervangt het bakje met kwik, waarin de staart van den calorimeter gedompeld was, door het gewogen platina schaaltje, en stort het ledige cylindertje in den calorimeter; na verloop van een half uur, vervangt men het platina schaaltje weder door een bakje met kwik, verwijdt het cylindertje uit den calorimeter en laat den toestel 15 minuten met rust; in dezen tijd weegt men in het platina schaaltje de uitgelopen hoeveelheid kwik. In de dampbuis heeft men ondertusschen, dadelijk nadat men het ledige cylindertje daaruit heeft laten vallen, dit vervangen door het met water gevulde; het laatste heeft dan 45 minuten gelegenheid gehad, om de temperatuur van kokend water aan te nemen. Het gewogen platina schaaltje zet men nu wederom in de plaats van het kwikbakje, en stort het gevulde cylindertje in den calorimeter. Men vervangt het gevulde cylindertje in de dampbuis weder door het ledige, weegt na een half uur het uitgevloeide kwik in het platina schaaltje, neemt het gevulde cylindertje uit den calorimeter, en herhaalt dan weder de bewerkingen met het ledige cylindertje. Aldus worden, te beginnen met het ledige cylindertje en ook daarmede eindigende, de proeven, afwisselend met het gevulde en het ledige cylindertje, herhaald. Bij de proeven met het gevulde cylindertje leest men, korten tijd voordat men dit in den calorimeter stort, den barometerstand af. De gemiddelde hoeveelheid kwik, die bij de proeven met het ledige cylindertje,

vóór en na de proef met het gevulde, uit den calorimeter gevloeid is, trekt men af van de bij de laatstgenoemde proef verkregen hoeveelheid kwik. Dit verschil wordt dan toegeschreven als overeenkomende met de uitwerking van het water alleen, dat in het gevulde cylindertje aanwezig is. Ik merk hierbij op, dat men mag aannemen, aldus niet alleen den invloed van het omhulsel, maar ook de uitstraling van het verwarmde lichaam gedurende het vallen en den zoogenaamden gang van den calorimeter geëlimineerd te hebben. Het kookpunt van het water kennende, als ook het smeltpunt van het azijnzuur in den calorimeter, berekent men met de gegevens die men heeft, omtrent de hoeveelheid water (in het cylindertje) en de specifieke warmte 0,9979 (zie pag. 69), de hoeveelheid warmte dq , aan den calorimeter afgestaan. Daar men dv uit de proef vindt, kan men het quotient $\frac{dv}{dq}$ direct leeren kennen, en wij weten, dat dit quotient gelijk is aan $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Tot nadere toelichting van de proeven, moet ik vermelden, dat de perioden van een half uur en van 15 minuten ruimschoots voldoende waren, om den evenwichtstoestand van den Azijnzuurcalorimeter te herstellen.

De verkregen resultaten vindt men in de volgende tabel:

Kwik, uitgevloeid voor 1 calorie, uitgedrukt in grammen.	Volumen van het per calorie uitgevloeide kwik, uit- gedrukt in <i>c.c.</i>
0,0466550	0,00344208
0,0466494	0,00344162
0,0467654	0,00345017
0,0466710	0,00344292
0,0465136	0,00343160
0,0465957	0,00343766
0,0466948	0,00344497
0,0467549	0,00344900

Als gemiddelde waarde uit deze acht resultaten, verkrijgen wij:

0,0466625 gr. kwik of 0,0034425 *c.c.*

De waarde $\frac{dv}{dq}$ of $\frac{\sigma-\tau}{r}$ in M^3 . voor 1 Calorie wordt dan 0,0000034425.

*Inrichting der proeven en numerieke uitkomsten.*3^o.) Betreffende $\sigma-\tau$.

Wij kunnen het resultaat, dat wij in het vorige hoofdstuk voor $\frac{\sigma-\tau}{r}$ langs directen weg gevonden hebben, vergelijken met de waarde, welke wij uit de constanten $\sigma-\tau$ en r , door Petterson ¹⁾ bepaald, kunnen berekenen. Voor de smeltwarmte vindt Petterson 44,34 Cal.; voor $\sigma-\tau$ bij 16°,02 C. (de hoogste temperatuur, waarbij Petterson het specifiek volumen van vast azijnzuur waarnam) werd 0,0001205 gevonden. Uit het quotiënt volgt $\frac{\sigma-\tau}{r} = 0,000002717$. De waarde door ons gevonden 0,0000034425 verschilt hiermede 26,7%. Neemt men nu in aanmerking, dat de resultaten van Petterson's onderzoek, tot heden toe, boven alle bedenking verheven waren ²⁾, dan zou het niet meer dan natuurlijk zijn, aan de juistheid mijner uitkomsten, met den Azijnzuurealorimeter verkregen, te twijfelen. Een nieuw onderzoek naar de constanten $\sigma-\tau$ en r voor azijnzuur was dus alleszins wenschelijk.

Voor de bepaling van de eerste constante, diende mij de Dilatometer (Fig. III), welke reeds in hoofdstuk b) 5^o beschreven is; hoe deze toestel gevuld werd, is terzelfder plaatse vermeld.

Deze proeven, hoe eenvoudig zij in beginsel mogen zijn, behooren tot dezulke, die de grootste omzichtigheid vereischen,

¹⁾ Journal für Pr. Chem. 24, pag 293 (1881).

²⁾ Vergelijk: Ostwald „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ Band I (Zweite Auflage) S. 1003.

om een goede uitkomst te geven. Met vijf verschillende dergelijke toestellen werden vijf seriën waarnemingen gedaan. Na elke serie werd, hetzij in den vorm of in de afmetingen van den toestel, hetzij in de wijze van experimenteeren een wijziging gebracht, welke, uit den invloed, dien zij op het resultaat had, bleek een verbetering te zijn. Bij de eerste vier seriën werden toestellen gebruikt, waarvan het reservoir ongeveer 15 gram azijnzuur bevatte. Deze gaven voor $\sigma-\tau$ als gemiddeld resultaat resp.: 0,0001574; 0,00015836; 0,00015928; 0,00015937. Bij de laatste serie vertienvoudigde ik de hoeveelheid azijnzuur, en beschouwde deze reeks van proeven als definitief. Het reservoir D (Fig. III) bevatte 145,102 gram azijnzuur (op het luchtledig herleid). Tot de proef werd eerst dan overgegaan, wanneer het azijnzuur langzaam en volledig was gekristalliseerd, zonder luchtledige ruimten in te sluiten. Dan werd om de spanning (ontstaan door adhaesie van het vaste azijnzuur tegen den binnenwand van het reservoir) te elimineeren het reservoir op 0° C. afgekoeld; het azijnzuur raakt, door zijn grootere vermindering in volumen, van den wand los, en de op eenige plaatsen ontstane ruimte wordt door kwik ingenomen. Aan den Dilatometer werd vervolgens minstens 24 uren rust gegeven bij een temperatuur van ongeveer 16° C. Dan wordt het reservoir D gedompeld in bevrozend zuiver azijnzuur, en vertoeft daarin ruim één uur. Gedurende deze bewerkingen bevindt zich het uiteinde der capillaire buis steeds onder kwik. Het buisje met kwik wordt vervangen door een gewogen buisje, en het azijnzuur langzaam maar volledig gesmolten, terwijl het uiteinde van de capillaire buis gedompeld wordt onder het uitvloeiende kwik. Is het azijnzuur geheel gesmolten, dan dompelt men het reservoir D wederom in bevrozend

azijnzuur, en laat het daarin gedurende één uur vertoeven. Het uitgevloeiende kwik wordt gewogen, en geeft de vermeerdering in volumen van het azijnzuur aan. De volgende tabel geeft de resultaten :

Kwik uitgevloeid voor 145,102 gr. Azijnzuur, uitgedrukt in grammen.	Volumen van het kwik in cc.	$(\sigma - \tau) \times 1000000.$
313,77	23,1488	159,534
313,79	23,1502	159,544
313,84	23,1539	159,570
313,80	23,1509	159,537

Het gemiddelde der uitkomsten bedraagt

$$\sigma - \tau = 0,00015955$$

Deze waarde verschilt 32,4 % met de door Petterson gevondene, n.l. 0,0001205. Hoe moeten wij dit groote verschil verklaren? Het valt niet moeilijk, om hierop een bevredigend antwoord te geven. Petterson heeft, bij verschillende temperaturen tusschen 0° C. en 16°,02 C., het volumen van *vast* azijnzuur bepaald. Uit zijn gegevens, die ik hiernevens laat volgen:

Temperatuur bij de waarneming.	Specifiek Volumen.	$\frac{dv}{dt}$
0° C.	0,81265	+ 0,00027
6,23	0,81435	+ 0,00050
10,02	0,81625	+ 0,00120
12,52	0,81925	— 0,00378
13,02	0,81736	+ 0,00890
14,02	0,81825	+ 0,00200
14,52	0,81925	+ 0,00234
15,02	0,82042	+ 0,00462
15,52	0,82273	+ 0,01064
16,02	0,82805	

merken wij op, dat de uitzettingscoëfficiënten $\frac{dv}{dt}$ niet zeer regelmatig verlopen. Tusschen de temperaturen 12°,52 C. en 13°,02 C. wordt deze grootheid zelfs negatief; wij schrijven deze storing toe aan een vacuole, die tusschen deze temperaturen door kwik vervangen wordt. Overigens neemt de uitzettingscoëfficiënt met de temperatuur buitengewoon snel toe, zoodat deze zelfs tusschen 15°,52 C. en 16°,02 C. 39 malen zoo groot is als tusschen 0° C. en 6°,23 C.

Nemen wij aan, dat deze mate van uitzetting, door Petterson gevonden, slechts schijnbaar is, en veroorzaakt wordt door een verontreiniging van het azijnzuur met water, dan laat zich op de volgende wijze, bij benadering, deze verontreiniging quantitatief berekenen.

Wij vonden (pag. 32) voor het specifiek gewicht van vloeibaar azijnzuur 1,05315, waaruit voor het specifiek volumen volgt: 0,94953. Uit de voor $\sigma - \tau$ gevonden waarde, volgt voor het specifiek volumen van het vaste azijnzuur $0,94953 - 0,15955 = 0,78998$. Deze waarden gelden bij het vriespunt van zuiver azijnzuur. Petterson vindt bij 16°,02 C

het specifiek volumen van vast azijnzuur = 0,82805. Verwaarloozen wij den invloed van het geringe temperatuursverschil tusschen Petterson's waarneming en de mijne, en beschouwen wij de waarde, door Petterson gevonden voor het specifiek volumen van vast azijnzuur, als ontstaan uit de som van een zeker volumen vast en een zeker volumen vloeibaar azijnzuur, dan kunnen wij de volgende vergelijking opstellen, wanneer wij de massa van het laatste gedeelte stellen = $\frac{1}{x}$ gedeelte van de totale massa:

$$0,82805 = \left(1 - \frac{1}{x}\right) \cdot 0,78998 + \frac{1}{x} \cdot 0,94953.$$

Men vindt hieruit $x = 4,19$.

Aldus zou bij 16°,02 C. $\frac{1}{4,19}$ gedeelte van Petterson's azijnzuur vloeibaar geweest zijn. Dat hem deze zichtbare verandering ontgaan is, kan alleen hieruit verklaard worden, dat het reservoir van zijn Dilatometer gedurende de waarneming geheel onder kwik was gedompeld. Bij deze temperatuur is het watergehalte van het vloeibare gedeelte dus 4,19 maal zoo groot als bij het vriespunt 16°,55 C. (volgens Petterson). Derhalve komt het temperatuursverschil 16°,55 C. — 16°,02 C. = 0°,53 C. overeen met 3,19 malen het verschil van het vriespunt van zuiver azijnzuur met dat van Petterson's azijnzuur. Wij vinden dus als verschil van vriespunt voor Petterson's azijnzuur met dat van zuiver azijnzuur: 0°,166 C. Berekenen wij hieruit, met de gegevens van Rüdorff en ook van mij (zie pag. 31), het watergehalte van een dergelijk azijnzuur, dan vinden wij daarvoor 0,083% water. Deze uit een chemisch oogpunt schijnbaar onbeduidende verontreiniging is in staat, om eenige physische eigenschappen van een stof geheel te verduisteren.

Dat Petterson (l. c.) een verontreiniging met water, in die mate, als wij hierboven berekend hebben, niet voor onmogelijk houdt, moge uit het volgende blijken, waar hij zegt:

„Da absolut reines Essigsäurehydrat nach der Angabe von Rüdorff den Schmelzpunkt $+ 16^{\circ},70$ haben soll, versuchten wir, durch vielfach wiederholtes partielles Gefrieren diesen Punkt zu erreichen, aber umsonst. Entweder beruht also dieser Unterschied von $0^{\circ},15$ auf irgend einer Verschiedenheit der Thermometer, oder wir müssen annehmen dass es uns nicht gelungen ist, das von Rüdorff charakterisirte, absolut reine Hydrat der Essigsäure zu erhalten, sondern dass wir ein Produkt von 0,075% Wassergehalt unter den Händen gehabt.“

Het laatste is blijkbaar het geval geweest. Wij willen geen critiek uitoefenen op den arbeid van Petterson; niets is natuurlijker dan dat het een volgend waarnemer, rustende op de schouders van zijn voorganger en zich aan zijn voorbeeld spiegelende, gelukt een schrede verder te gaan. En het is wel een bewijs van Petterson's groote ervarenheid, dat hij, slechts kunnende beschikken over een hoeveelheid van niet meer dan 70 gram z. g. zuiver azijnzuur, ¹⁾ nog verscheiden andere constanten heeft kunnen bepalen, die de toenmaals voor deze stof bepaalde, in juistheid verre overtroffen. Het bovenstaande diene dus slechts ter verklaring van de groote afwijking tusschen Petterson's waarde voor $\sigma-\tau$ en de door mij gevondene.

¹⁾ Van 10 K.G. azijnzuur, dat bij $+ 12^{\circ},6$ C. smolt, verkreeg Petterson slechts 70 gram, die hij als zuiver beschouwde. Blijkbaar heeft hij dus bij zijn proeven te kampen gehad met gebrek aan voldoende materiaal.

*Uitkomsten der proeven.*4^o) betreffende *r*.

Met den calorimeter, in hoofdstuk b. 6^o. besproken, werden bepalingen gedaan betreffende de oplossingswarmte van vast en van vloeibaar azijnzuur. De samenstelling der resulterende oplossing kan voorgesteld worden door CH_3COOH , 100 aq.. De specifieke warmte hiervan werd ontleend aan Mari-gnac, ¹⁾ die daarvoor de waarde 0,9874 vond. Van hetzelfde messing, waaruit de calorimeter vervaardigd was, bepaalde ik met den azijnzuurcalorimeter de specifieke warmte. De constanten voor den calorimeter met toebehooren zijn de volgende:

waterwaarde van calorimeter + roertoestel + hamertje
= 13,43.

waterwaarde thermometer = 1,30.

De waterwaarde van het glazen bolletje, waarin zich het azijnzuur bevindt, is veranderlijk naar het gewicht daarvan, en zal bij elke proef opgeteld worden bij de waterwaarde van de overige deelen van den toestel.

De resultaten zijn de volgende:

¹⁾ Arch. phys. nat. (2) 55 p. 113; Ann. chim. phys. (5) 8 p. 410; Jahresbericht für Chemie 1876. p. 68.

Oplossingswarmte van vloeibaar azijnzuur.

t	t'	A	Aq.	w	w'	W	Q
13°,8222	14°,0178	27,9407	838,22	855,25	15,40	870,65	6,095
13°,9667	14°,1622	32,6266	978,80	998,69	15,38	1014,07	6,076
16°,8889	17°,0667	33,7776	1013,34	1033,93	15,65	1049,58	5,525

Oplossingswarmte van vast azijnzuur.

t	t'	A	Aq.	w	w'	W	Q
16°,3634	15°,0525	33,3394	1000,18	1020,50	16,23	1036,73	-40,764
16°,4513	15°,1395	32,7486	982,46	1002,42	16,07	1018,49	-40,798

In deze tabel hebben de symbolen de volgende beteekenis:

t = de gecorrigeerde temperatuur bij het begin van de proef;

t' = de gecorrigeerde temperatuur aan het einde van de proef;

A = de hoeveelheid azijnzuur (op het luchtledig herleid), die opgelost werd, in grammen uitgedrukt;

Aq. = de hoeveelheid water (op het luchtledig herleid) in den calorimeter;

w = de waterwaarde der resulteerende oplossing;

w' = de waterwaarde van calorimeter + roertoestel + ha-
mertje + thermometer + glazen bolletje;

W = de totale waterwaarde;

Q = het aantal caloriën ontwikkeld, berekend voor 1 gram azijnzuur.

Door interpolatie vinden wij de oplossingswarmte van 1 gram *vloeibaar* azijnzuur in 100 moleculen water, bij het smeltpunt van azijnzuur, gelijk aan + 5,578 caloriën.

Door extrapolatie vinden wij dezelfde constante voor *vast* azijnzuur gelijk aan — 40,838 caloriën.

Het verschil dezer twee waarden geeft voor de smeltwarmte:

$$r = 46,416 \text{ Caloriën.}$$

Om een contrôle mogelijk te maken, bepaalden wij met denzelfden toestel (ook met denzelfden thermometer N°. 4887) de oplossingswarmte ¹⁾ van zuiver KNO_3 in 200 mol. water en vonden, als resultaat van vier bepalingen, bij een gemiddelde temperatuur van $18^{\circ},25 \text{ C.}$, deze constante gelijk aan 82,26 Cal.

Wanneer wij nu, uit de direct gevonden waarden voor $\sigma - \tau$ en r , het quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ berekenen, verkrijgen wij

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0,0034374.$$

Deze constante komt genoegzaam overeen met het gemiddeld resultaat, dat door de waarnemingen met den Azijnzuur-calorimeter verkregen is, nl. 0,0034425.

Men heeft dus geen reden, om aan de bruikbaarheid (zie pag. 73) van den Azijnzuurcalorimeter te twijfelen.

Wij geven ten slotte, om de redenen op pag. 48) uiteengezet, aan de directe bepaling van $\frac{\sigma - \tau}{r}$ de voorkeur bij het berekenen van de waarde $\frac{dT}{dp}$.

¹⁾ De spec. warmte der oplossing werd volgens Thomson gelijk aan 0,966 gesteld.

d.) *Vergelijking der direct gevonden waarde voor $\frac{dT}{dp}$ met de berekende.*

Voor het smeltpunt van azijnzuur vonden wij bij een drukking van 794,5 mM. 16°,5976 C.

De waarde van $\frac{dT}{dp}$ kennende, laat zich gemakkelijk het smeltpunt bij 760 mM. druk berekenen; men vindt daarvoor 16°,5965 C.

Substitueeren wij nu de bepaalde grootheden in de formule van Clapeyron-Thomson, dan vinden wij, als berekende waarde:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{289,6415}{425,5} \times 0,0000034425 \times 10333 = 0°,02421 \text{ C.}$$

Vergelijken wij met deze uitkomst de waarde $\frac{dT}{dp}$, die wij met den Manokryometer gevonden hebben: 0°,02435 C., dan vinden wij een verschil van 0,57 %.

OVERZICHT.

Het onderzoek, dat wij in dit proefschrift beschreven hebben, had ten doel, de formule van Clapeyron-Thomson aan het experiment te toetsen. Daar wij het *quantitatief* onderzoek hierbij op den voorgrond stelden, moesten de instrumenten en de methoden, die ons tot dit doel zouden leiden, aan de hoogste eischen van nauwkeurigheid voldoen.

Voor het bepalen van temperaturen werden thermometers van Tonnelot gebruikt, die door mij vergeleken zijn met een standaard, van denzelfden fabrikant afkomstig; deze laatste thermometer is door het Bureau International des Poids et Mesures in alle opzichten gecontroleerd.

Voor het bepalen van den invloed, dien een vermeerdering van drukking uitoefent op het smeltpunt van een stof, gaf een gelukkige gedachte ons een nieuwen toestel aan de hand, welken wij Manokryometer hebben genoemd; en wij meenen uit de resultaten van dit onderzoek te mogen besluiten, dat men met dezen toestel, beter dan met de tot dusverre gebruikte, in staat is, om nauwkeurige gegevens voor de constante

$\frac{dT}{dp}$ te verkrijgen.

Afwijkend van de gebruikelijke methoden, hebben wij het

quotiënt $\frac{\sigma - \tau}{r}$ als zoodanig bepaald, en wel, door een instrument in te richten, dat naar zijn overeenkomst met den IJscalorimeter van Bunsen, het geschiktst *Aziijnzuurcalorimeter* kan worden genoemd. De bruikbaarheid van dezen toestel controleerden wij door directe bepaling van de constanten $(\sigma - \tau)$ en r afzonderlijk.

De proeven zijn gedaan met Aziijnzuur, een stof, welke, door hare eigenschappen, ons in de gelegenheid stelt de bepalingen van $\frac{dT}{dp}$ onder zeer gunstige omstandigheden te doen. Eindelijk merken wij nog op, dat de zuiverheid van het bij dit onderzoek gebruikte aziijnzuur, door de methode, die wij voor hare zuivering gevolgd hebben, niet in twijfel getrokken kan worden ¹⁾.

Volledigheidshalve mogen de verschillende constanten voor aziijnzuur, in den loop van ons onderzoek bepaald, hieronder volgen:

¹⁾ Hoewel de nauwkeurigheid, die men bij een koolstof- en waterstofbepaling bereiken kan, niet groot genoeg is, om verontreinigingen van aziijnzuur aan te toonen, die bij de bepaling van bovengenoemde constanten nog een merkbaren invloed uitoefenen, hebben wij toch het zuivere aziijnzuur geanalyseerd. Wij vonden:

C	H
39,98	6,67
39,98	6,68

De berekende waarden, als wij aannemen $C:H:O = 12:1:16$, zijn

$$C = 40,00 \%$$

$$H = 6,666 \%$$

De analyses werden gedaan onder bijzondere voorzorgsmaatregelen.

Wij hopen later in de gelegenheid te zijn, hierover het een en ander mede te deelen, wanneer wij meer gegevens zullen hebben verkregen.

Vriespunt: bij 760 m.M. druk,

16°,6713 C. (Therm: „verre dur”)

of 16°,5965 C. (Waterstofftherm.)

Dichtheid van vloeibaar azijnzuur bij zijn vriespunt, ten opzichte van die van water bij dezelfde temperatuur:

1,05430.

Stellen wij het specifiek volumen van water = 1,001096, dan wordt het

Specifiek Gewicht van vloeibaar azijnzuur, bij zijn vriespunt: 1,05315.

Daaruit volgt voor het

Specifiek volumen 0,94953.

Vermeerdering in volumen bij

het smelten, voor 1 K.G. azijnzuur . . = 0,15955 d.M³.

Derhalve is het

Specifiek volumen van vast azijnzuur

bij zijn smeltpunt = 0,78998;

of het

Specifiek gewicht van vast azijnzuur

bij zijn smeltpunt = 1,26585

Smeltwarmte, bij het vriespunt, . . = 46,416 Cal

$\frac{\sigma - \tau}{r}$, met den Azijnzuurcalorimeter direct

bepaald, = 0,0000034425.

$\frac{dT}{dp}$, berekend = 0°,02421 C.

$\frac{dT}{dp}$ waargenomen en herleid op de waarde, die deze grootheid

bij het begin van de kromme zou hebben . = 0°,02435 C.

Het kleine verschil tusschen deze laatste twee grootheden kan beschouwd worden als het gevolg van onvermijdelijke

waarnemingsfouten; wij mogen dus de formule van Clapeyron-Thomson als juist erkennen.

Eenige opmerkingen naar aanleiding van de formule van Clapeyron-Thomson.

De formule van Damien is een empirische formule; zij geeft eenvoudig de betrekking aan tusschen de waargenomen temperaturen en de resp. daarbij behoorende drukking. Ofschoon zij ons dus het verschijnsel niet nader verklaart, is zij toch om verschillende redenen zeer belangrijk.

Zij stelt ons o.a. in staat, om uit eenige waarnemingen bij willekeurige drukkingen het tweede differentiaalquotiënt te berekenen. Wij vinden daarvoor:

$$\frac{d^2T}{dp^2} = -2b.$$

Men moet echter niet uit het oog verliezen, dat deze uitkomst verkregen is door directe waarneming van de grootheden p en T , en als zoodanig zou het juister zijn te spreken van een waargenomen tweede differentiaalquotiënt.

De formule van Clapeyron-Thomson is geheel een uitvloeisel van de theorie, en zich grondende op het eerste en tweede theoreem der mechanische warmte-theorie, geeft zij ons nader uitsluitsel omtrent het wezen van het verschijnsel, dat zij vertolkt. Men kan natuurlijk uit deze formule het tweede differentiaalquotiënt vinden; en mocht het zijn, dat $\frac{d^2T}{dp^2}$ uitgedrukt kon worden in functiën van p , T , r , σ en τ , die in het bereik van de waarneming liggen, dan zou deze uitdrukking meer waarde voor ons bezitten, omdat zij tegelijk theoretische beteekenis

zou hebben. Deze waarde dan vergelijkende met de empirisch gevonden uitdrukking voor $\frac{d^2T}{dp^2}$, zou men een tweede contrôle kunnen uitoefenen op de meer of mindere juistheid van de formule van Clapeyron-Thomson. Voert men de differentiatie uit, dan blijkt inderdaad, dat men te doen heeft met grootheden, die voor practische bepaling toegankelijk zijn.

Wij krijgen bij differentiatie (ten opzichte van p) van de formule:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{r} \cdot \frac{10333}{E}$$

de volgende uitdrukking voor het tweede differentiaalquotient:

$$\frac{E}{10333} \cdot \frac{d^2T}{dp^2} = \frac{\sigma - \tau}{r} \cdot \frac{dT}{dp} + \frac{T}{r} \left(\frac{d\sigma}{dp} - \frac{d\tau}{dp} \right) - \frac{T(\sigma - \tau)}{r^2} \cdot \frac{dr}{dp}$$

Wij merken op, dat het differentiaalquotient

$\frac{d\sigma}{dp}$ (evenmin als $\frac{d\tau}{dp}$ en $\frac{dr}{dp}$) voor de waarneming toegankelijk is; $\frac{d\sigma}{dp}$ toch beteekent de verandering van het volumen

der vloeistof wanneer de drukking 1 atmosfeer toeneemt, maar gelijktijdig ook de temperatuur verandert, zooals de formule van Clapeyron-Thomson dat aangeeft. Hetzelfde geldt

„mutatis mutandis” voor $\frac{d\tau}{dp}$ en $\frac{dr}{dp}$.

Wij vervangen dus $\frac{d\sigma}{dp}$ door $\frac{\sigma_r \sigma}{\sigma p} + \frac{\sigma_p \sigma}{\sigma T} \cdot \frac{dT}{dp}$;

en evenzoo $\frac{d\tau}{dp}$ door $\frac{\sigma_r \tau}{\sigma p} + \frac{\sigma_p \tau}{\sigma T} \cdot \frac{dT}{dp}$.

Men verkrijgt dan:

$$\begin{aligned} \frac{E}{10333} \cdot \frac{d^2T}{dp^2} &= \frac{\sigma - \tau}{r} \cdot \frac{dT}{dp} + \frac{T}{r} \left[\frac{\sigma_r \sigma}{\sigma p} - \frac{\sigma_r \tau}{\sigma p} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{dT}{dp} \left(\frac{\sigma_p \sigma}{\sigma T} - \frac{\sigma_p \tau}{\sigma T} \right) \right] - \frac{T(\sigma - \tau)}{r^2} \cdot \frac{dr}{dp}. \end{aligned}$$

Zooals bekend, is

$\frac{\delta_T \sigma}{\delta p} =$ de samendrukbaarheidscoëfficiënt van de vloeistof, bij
constante temperatuur;

$\frac{\delta_T \tau}{\delta p} =$ de samendrukbaarheidscoëfficiënt van de vaste stof,
bij constante temperatuur;

$\frac{\delta_p \sigma}{\delta T} =$ de uitzettingscoëfficiënt der vloeistof, bij constante
drukking;

$\frac{\delta_p \tau}{\delta T} =$ de uitzettingscoëfficiënt der vaste stof, bij constante
drukking.

Vervolgens brengen wij $\frac{dr}{dp}$ in een zóódanigen vorm, dat
deze waarde uitgedrukt wordt in functiën van grootheden, die
voor directe bepaling vatbaar zijn. Daartoe stellen wij eerst:

$$\frac{dr}{dp} = \frac{dr}{dT} \cdot \frac{dT}{dp}$$

en substitueeren dan, volgens Clausius ¹⁾

$$\frac{dr}{dT} = c' - k' + \frac{r}{T}$$

waarin:

$c' =$ de specifieke warmte van de vloeistof in het geval,
dat de druk zich met de temperatuur verandert,
zooals de formule van Clapeyron-Thomson dit eischt;

$k' =$ de specifieke warmte der vaste stof, onder dezelfde
omstandigheden.

Eindelijk kunnen wij ook deze laatste grootheden uitdruk-
ken in c_p en k_p , welke voorstellen de resp. specifieke warmten
onder constanten druk ²⁾, en schrijven dan:

¹⁾ „Die mechanische Wärmetheorie“. Band I, p. 177. (3te Auflage).

²⁾ l. c. pag. 191.

$$c' = c_p - \frac{T}{E} \cdot \frac{\partial_p \sigma}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}$$

en $k' = k_p - \frac{T}{E} \cdot \frac{\partial_p \tau}{\partial T} \cdot \frac{dp}{dT}$.

Wij krijgen dus voor de waarde $\frac{dr}{dp}$, de uitdrukking:

$$\frac{dr}{dp} = \left(c_p - k_p + \frac{r}{T} \right) \frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial_p \sigma}{\partial T} - \frac{\partial_p \tau}{\partial T} \right) \frac{T}{E}$$

en deze waarde substitueerende in de formule voor het tweede differentiaalquotient:

$$\begin{aligned} \frac{E}{10333} \cdot \frac{d^2 T}{dp^2} &= \frac{\sigma - \tau}{r} \cdot \frac{dT}{dp} + \frac{T}{r} \left[\frac{\partial_r \sigma}{\partial p} - \frac{\partial_r \tau}{\partial p} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{dT}{dp} \left(\frac{\partial_p \sigma}{\partial T} - \frac{\partial_p \tau}{\partial T} \right) \right] - \\ &= \frac{T(\sigma - \tau)}{r^2} \left[\left(c_p - k_p + \frac{r}{T} \right) \frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial_p \sigma}{\partial T} - \frac{\partial_p \tau}{\partial T} \right) \frac{T}{E} \right]. \end{aligned}$$

Alle grootheden achter het gelijktteken zijn empirisch te bepalen. Mogen ook al de experimenten daartoe somtijds zeer moeilijk te doen zijn, onoverkomelijk zijn de bezwaren niet, die deze bepalingen met zich zouden meebrengen.

I N H O U D.

Inleiding	blz. 1
Historisch-Critisch overzicht van de proeven gedaan op het gebied van de constante $\frac{dT}{dp}$	" 5
Keuze van de chemische stof.	" 24

EIGEN PROEVEN.

a.) Zuivering van het azijnzuur	" 26
b.) Beschrijving der gebruikte toestellen:	
1°. Toestel ter bepaling van $\frac{dT}{dp}$ of Manokryometer	" 33
2°. Bad voor constante temperatuur	" 38
3°. Thermometers	" 40
4°. Toestel ter bepaling van $\frac{\sigma - \tau}{r}$ of Azijnzuurcalo- rimeter	" 48
5°. Dilatometer	" 52
6°. Calorimeter	" 57
c.) Inrichting en numerieke uitkomsten der proeven betreffende:	

1 ^o .	$\frac{dT}{dp}$	blz. 60
2 ^o .	$\frac{\sigma - \tau}{r}$	" 68
3 ^o .	$\sigma - \tau$	" 73
4 ^o .	r	" 79
d.)	Vergelijking der direct gevonden waarde voor $\frac{dT}{dp}$	
	met de berekende.	" 82
e.)	Overzicht	" 83
	Eenige opmerkingen naar aanleiding van de formule	
	van Clapeyron-Thomson	" 86
	Stellingen	" 91

Fig. I.

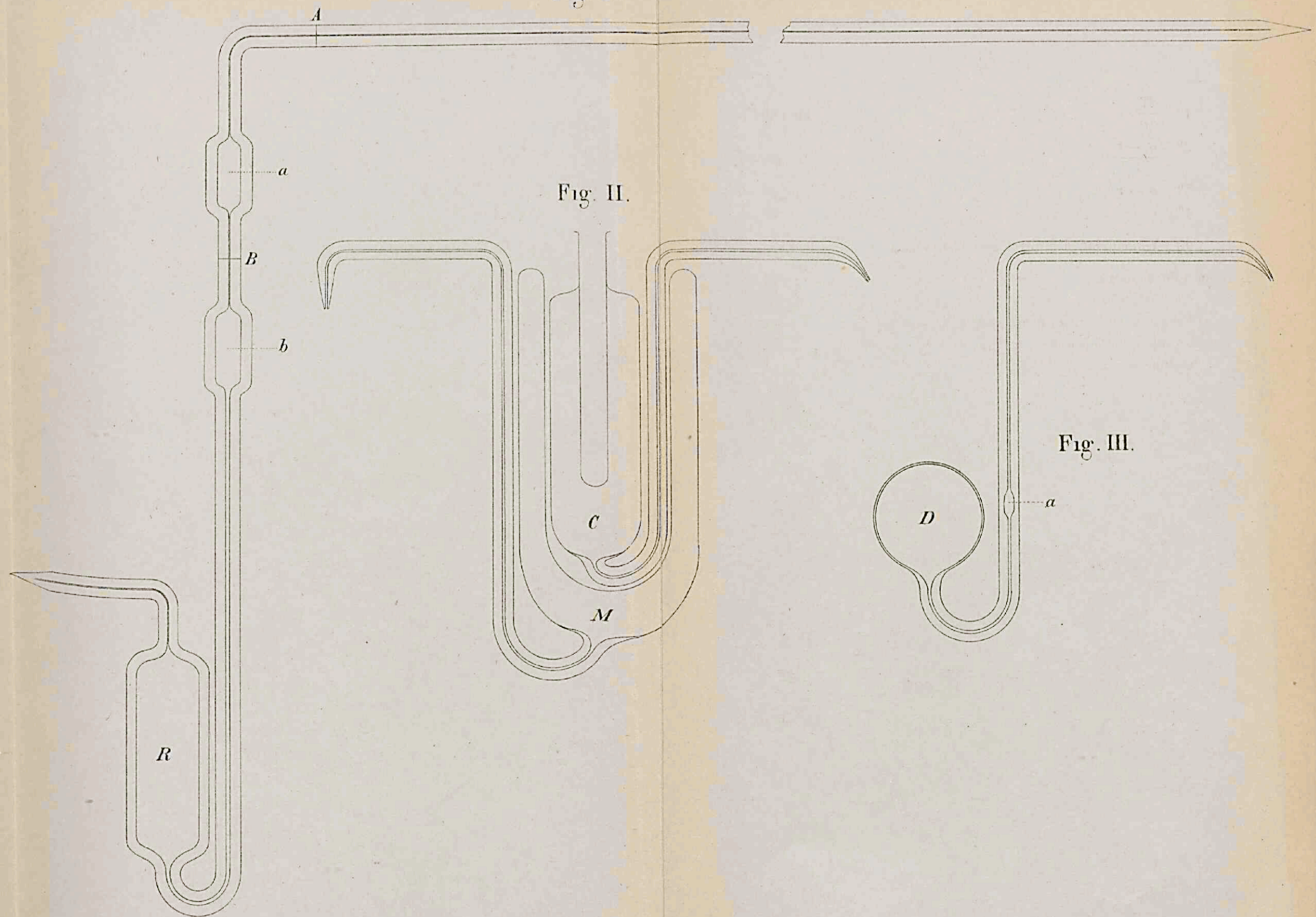


Fig. II.

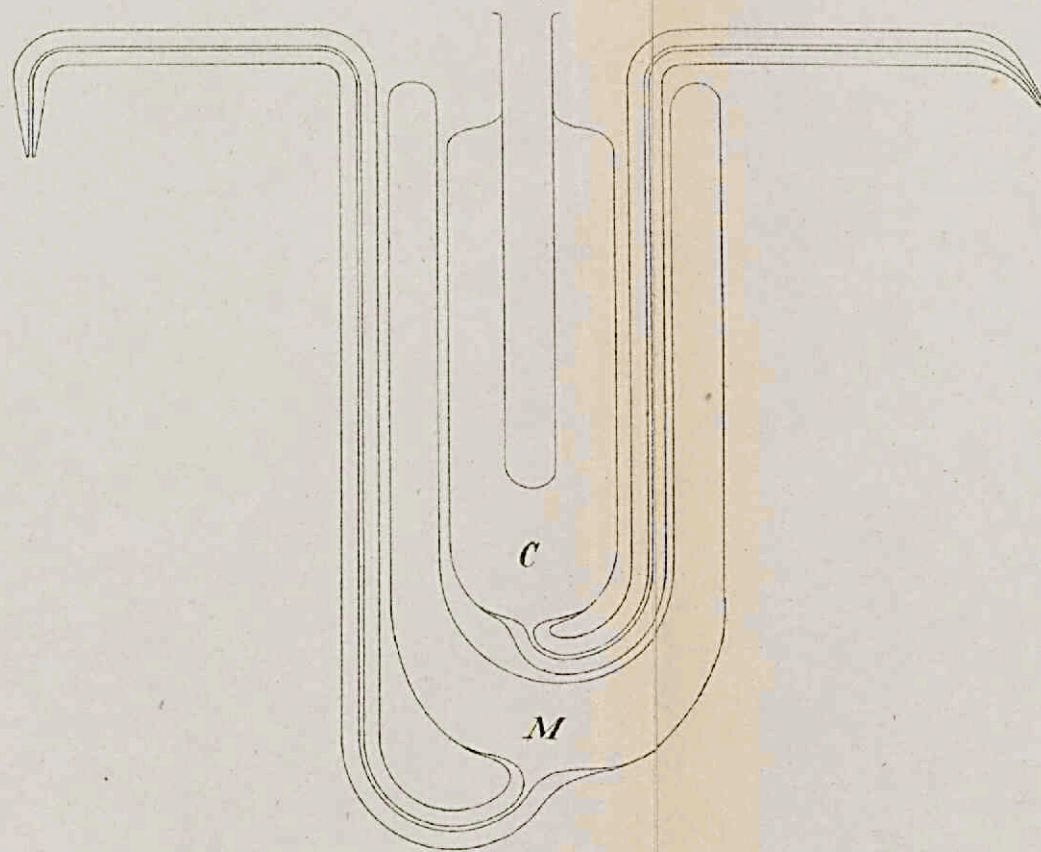
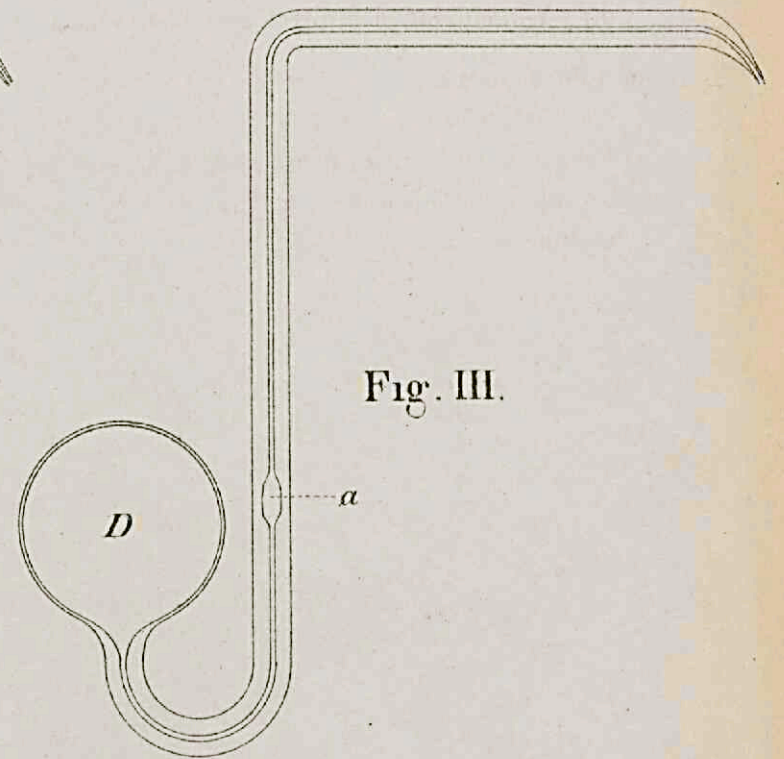


Fig. III.



STELLINGEN.

STILLINGER

I.

De waarden, door Jamin, Amaury en Descamps verkregen, voor de samendrukbaarheid van vloeistoffen, zijn onjuist, doordat geen rekening gehouden is met de volumenverandering van het glas, waaruit hun piëzometer vervaardigd was.

II.

Sommige physische eigenschappen zijn een beter criterium voor de zuiverheid van een stof, dan chemische.

III.

Het is wenschelijk, om de bepalingen van Kopp en Bunsen, betreffende de volumenverandering van ijs bij smelting, nauwkeurig te herhalen.

IV.

Men behoort bij nauwkeurige bepalingen van het specifiek gewicht van vloeistoffen, de thermische nawerking van het glazen

reservoir in aanmerking te nemen, of zich daarvan onafhankelijk te maken.

V.

Een combinatie van de electrolytische dissociatietheorie met de hydraattheorie, zou van groot belang zijn voor de leer der oplossingen.

VI.

Ten onrechte leidt Pickering ¹⁾ uit zijn proeven, discontinuïteiten af, voor de oplossingswarmte van zouten bij verschillende temperatuur.

VII.

Een verdeeling van arbeid, deels ter bereiding van zuivere stoffen, deels ter bepaling van hare constanten, is wenschelijk.

VIII.

De theorie van Ritter, over het vulcanisme, is zeer aannemelijk.

IX.

Men kan zich, in verbindingen waarin wij zoogenaamde

¹⁾ Zeitschrift für Phys. Chem. II, p. 856.

vrije affiniteiten moeten aannemen, deze voorstellen als verzadigd door aethermoleculen.

X.

Het is waarschijnlijk, dat er vele hemellichamen zijn, waarop georganiseerde wezens voorkomen.

XI.

De proeven van Hittorff: „Ueber die Wanderung der Ionen,” zullen groote beteekenis verkrijgen, voor het bepalen van het moleculairgewicht van stoffen in oplossing.

XII.

De ijscalorimeter van Bunsen kan met voordeel vervangen worden door den azijnzuurcalorimeter.

XIII.

Het is verkeerd, tot het calibreeren van pycnometers, kwik te gebruiken.

XIV.

Men kan zich geen rekenschap geven van den toestand, waarin de moleculen van een vast lichaam verkeerren.

XV.

Dubbelsterren, waarvan de ééne ster lichtend en de andere duister is, zijn ontstaan door toenadering van twee hemellichamen, die niet tot hetzelfde systeem behoorden.

XVI.

De valentie is een functie van de temperatuur.

XVII.

De lichamen, in den compresseur van Spring aan druk onderworpen, verkeerden onder dien hoogen druk in een vierden aggregaatstoestand.

XVIII.

Bij de elementairanalyse is de kurk, waarmede het waterabsorptieapparaat aan de verbrandingsbuis verbonden is, steeds de belangrijkste bron van fouten in de waterstofbepaling.

XIX.

Het vriespunt en het smeltpunt van een „corpus chemicum” als twee verschillende constanten te beschouwen (zooals in de

meeste leerboeken der scheikunde dikwijls gedaan wordt), leidt tot verwarring.

XX.

De vooruitgang der theoretische scheikunde wacht op verdere ontwikkeling der theorie omtrent de betrekkelijke beweging van meer dan twee lichamen, die aantrekking op elkan-
der uitoefenen.

