



De vermeende allotropie van vloeibaar nitrobenzol

<https://hdl.handle.net/1874/312221>

49a. 192. 1933

DE VERMEENDE
ALLOTROPIE VAN
VLOEIBAAR NITROBENZOL

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Diss.
Utrecht

1933

L. C. J. TE BOEKHORST

DE VERANDERDE ALLOTROPIE
VAN ALGERIANS NITROBENZOL

DE VERMEENDE ALLOTROPIE VAN VLOEIBAAR NITROBENZOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
VAN DE RIJKE UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP
DE VERMEENDE ALLOTROPIE
VAN VLOEIBAAR NITROBENZOL

INGEGEVEN BIJ DEN RECTOR VAN DE
UNIVERSITEIT DER NEDERLANDEN TE UTRECHT
OP DEN 10 DE SEPTEMBER 1903
OP VOORSCHIEDEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDELINGEN
OP DEN 10 DE SEPTEMBER 1903
DES NAAMDAGS TE 4 OOR.

LOUIS CHRISTIAAN JANSZON DE BOERHOUT
GEBORN 21 1875

DRUKKERIJ J. VAN DIJKSTRA - ROTTERDAM - DE WITTE LEIJEN

UNIVERSITEIT DER NEDERLANDEN
TE UTRECHT

DE VERMEENDE ALLOTROPIE VAN VLOEIBAAR NITROBENZOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. C. G. N. DE VOOYS, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 29 MAART 1933,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

LOUIS CHRISTIAAN JACOBUS TE BOEKHORST
GEBOREN TE ZUTFEN

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN — UTRECHT — AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Het is mij een behoefte op deze plaats mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Allereerst geldt mijn dank U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor. Gij hebt mij het belang van schijnbare kleinigheden bij wetenschappelijk onderzoek doen kennen. Uw voortdurend betoonde belangstelling in de verkregen resultaten heb ik zeer op prijs gesteld, evenals de grote vrijheid, welke gij mij steeds hebt gelaten.

Hooggeleerde KRUYT, het is mij een voorrecht geweest, Uw heldere kolleges over kolloïdchemie en fasenleer te hebben kunnen volgen.

De tijd, gedurende welke ik onder Uw leiding, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, de organiese chemie beoefende, behoort tot de prettigste uit mijn studieperiode.

Het feit, Hooggeleerde ORNSTEIN, dat ik in de gelegenheid ben geweest, een jaar lang op Uw laboratorium te kunnen werken, gedenk ik met genoegen. Ik heb daar veel geleerd.

Zeergeleerde MOESVELD, U dank ik zeer voor de grote bereidwilligheid, waarmee Gij mij steeds ter wille waart. Ik hoop mij iets van Uw kritiese geest eigen gemaakt te hebben.

Ook U, Zeergeleerde KOLKMEIJER, ben ik erkentelijk voor de betoonde hulpvaardigheid.

Waarde BOSMAN, met genoegen denk ik terug aan de diskussies, welke wij hebben gevoerd en waarvan ik bij het bewerken van dit proefschrift heb kunnen profiteren.

Een woord van dank rest mij ten slotte voor het Personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium voor vlot verleende hulp.

INHOUD.

| | |
|-----------------|----|
| INLEIDING | 13 |
|-----------------|----|

HOOFDSTUK I.

Ons Uitgangsmateriaal.

| | |
|---|----|
| I. <i>Zuivering van Nitrobenzol</i> | 15 |
| II. <i>De Smeltpunten van Nitrobenzol, in de literatuur vermeld</i> | 19 |

HOOFDSTUK II.

Metingen der Dichtheid.

| | |
|---|----|
| I. <i>Apparatuur en Methodiek.</i> | |
| A. Apparatuur | 22 |
| B. Het Vullen van een Dilatometer | 23 |
| C. Het Ijken van een Dilatometer | 25 |
| D. Uitvoering van een reeks Metingen der Dichtheid | 30 |
| II. <i>Definitieve Metingen der Dichtheid.</i> | |
| A. Zuiver Nitrobenzol | 32 |
| B. Waterhoudend Nitrobenzol | 35 |
| C. Invloed van Licht op de Dichtheid van zuiver Nitrobenzol | 36 |
| III. <i>Bepalingen der Dichtheid van Nitrobenzol door andere Auteurs.</i> | |
| A. Metingen van M. WOLFKE en J. MAZUR | 38 |
| B. Andere Metingen der Dichtheid van Nitrobenzol | 44 |

HOOFDSTUK III.

Metingen der Viskositeit.

| | |
|--|----|
| I. <i>Precisie-Viskosimetrie</i> | 49 |
| II. <i>Apparatuur en Methodiek.</i> | |
| A. Apparatuur | 53 |
| B. Uitvoering der Metingen | 55 |

| | |
|--|----|
| C. De Korrekties | 57 |
| D. Berekening van de absolute Viskositeit van Nitrobenzol. | 61 |
| III. <i>Definitieve Metingen der Viskositeit.</i> | |
| A. Zuiver Nitrobenzol | 63 |
| B. Invloed van Licht op de Viskositeit van zuiver Nitrobenzol | 66 |
| C. Waterhoudend Nitrobenzol | 67 |
| IV. <i>Bepalingen der Viskositeit van Nitrobenzol door andere Auteurs.</i> | 69 |

HOOFDSTUK IV.

Overzicht der verschillende Onderzoekingen omtrent Allotropie bij vloeibaar Nitrobenzol, Zwavelkoolstof en Ether.

| | |
|---|----|
| I. Allotropie bij vloeibaar Nitrobenzol? | 72 |
| II. Allotropie bij Zwavelkoolstof en Ether in vloeibare toestand? | 75 |
| SAMENVATTING | 77 |

INLEIDING.

Uit de resultaten der onderzoekingen, die M. WOLFKE en J. MAZUR ¹⁾ over de temperatuurafhankelijkheid van bepaalde fysiese grootheden van nitrobenzol, ethylether en zwavelkoolstof uitgevoerd hebben, trokken zij de konklusie, dat genoemde stoffen in vloeibare toestand allotropie vertonen, met overgangspunten, resp. bij $+ 9.5^{\circ}$, $- 105^{\circ}$ en $- 90^{\circ}$ C. Daar wij twijfelden aan de betrouwbaarheid der verkregen uitkomsten, welke immers voor de kennis van de vloeibare toestand van groot belang zijn, hebben wij de door hen verrichte metingen der dichtheid gecontroleerd met zorgvuldig gezuiverd nitrobenzol, welke stof wij gekozen hebben, omdat haar „overgangspunt” in een gemakkelijk toegankelijk temperatuurgebied zou liggen en haar fysiese eigenschappen daardoor met grote nauwkeurigheid kunnen worden gemeten.

Het lag voor de hand, eveneens de inwendige wrijving van deze stof als funktie van de temperatuur in het genoemde verband te bestuderen.

¹⁾ Nature **126**, 649, 684, 993 (1930);
127, 236, 270, 741, 893, 927 (1931);
128, 584, 673, 761, 871 (1931);
C. R. de la Soc. Pol. de Phys. V, 181, 201, 349, 357 (1931);
Acta physica polonica **1**, 47, 53, 63, 71 (1932).
Samengevat in:
Z. Physik **74**, 110 (1932).

HOOFDSTUK I.

Ons Uitgangsmateriaal.

I. Zuivering van Nitrobenzol.

De belangrijke onderlinge verschillen in de waarden, gevonden voor het smeltpunt van nitrobenzol, in de literatuur vermeld (zie pag. 19 e.v.), wijzen er op, dat deze stof moeilijk zuiver te verkrijgen is, wanneer we de grote afwijkingen niet geheel aan onnauwkeurigheden in de temperatuurmeting willen wijten. Aan de zuivering is door ons dan ook grote zorg besteed. Wij bereidden ons zuiver materiaal op twee verschillende wijzen. Een preparaat A werd uit een handelspreparaat gezuiverd, een tweede, B, uit zuiver benzol bereid.

Ons uitgangspunt ter verkrijging van A was een willekeurig preparaat uit de handel, verontreinigd met dinitrothiopheen (een alcoholiese oplossing van nitrobenzol kleurde zich, na toevoeging van een weinig KOH, rood)¹⁾ en water. Deze nitrobenzol smolt grotendeels tussen 5.3 en 5.4° C.

Om het grootste gedeelte van het water te verwijderen, kookten wij de nitrobenzol, volgens HANSEN²⁾, gedurende 5 minuten uit, waarbij de dampen weggezogen werden. Door deze bewerking steeg het smeltpunt tot 5.6—5.7° C.

Tegelijk was echter de kleur der vloeistof dieper geel geworden, zodat wij deze behandeling voortaan nalieten, uit vrees, dat eventueel gevormde polymerisatieproducten later moeilijker te verwijderen zouden zijn dan het water.

Door herhaalde gefractioneerde kristallisatie van ons uitgangspunt, verkregen wij uit 5 L. ongeveer 2 L. nitrobenzol met smeltpunt 5.75° C. (prep. a), welke wij bewaarden in een goed gesloten glazen fles, die achtereenvolgens met warm salpeterzuur, water, alcohol en ether gereinigd en met nitrobenzol uitgespoeld was. Uit de frakties met lager smeltpunt konden wij door uitvriezen niet vlot een grotere hoeveelheid met smeltpunt ongeveer 5.75° C. verkrijgen, waarom wij overgingen tot destillatie onder verminderde druk.

¹⁾ MEYER en STADLER, Ber. 17, 2778 (1884).

²⁾ Z. physik. Chem. 48, 593 (1904).

Het destilleer-apparaat sloot met glazen normaal-slijpstukken in elkaar; deze werden, om betere sluiting te krijgen, met nitrobenzol bevochtigd; wanneer dit niet voldoende was, bestreken wij de verbindingen met zaponlak. Tussen de gebruikte Hyvacpomp en de ontvanger was, behalve een gesloten manometer en een wasfles met gekoncentreerd zwavelzuur, een vat volgens DEWAR, gevuld met vloeibare lucht, geschakeld.

Het gelukte ons echter evenmin door destillatie met als zonder P_2O_5 als droogmiddel, nitrobenzol van een smeltpunt $5.75^\circ C.$ te verkrijgen.

Het preparaat a, dat na een week staan, bij $5.75^\circ C.$ (± 0.02) smolt (gemeten met een gecontroleerde normaalthermometer), vertoonde na 14 dagen langer bewaren, een konstant smeltpunt niet meer, evenmin als een deel ervan, dat een week lang met P_2O_5 in aanraking was geweest.

Het gelukte ons slechts eenmaal, door een destillatie bij 2 tot 3 mm. Hg-druk, waarbij strengere voorzorgen werden getroffen, om vocht uit te sluiten, een hoeveelheid nitrobenzol te verkrijgen, welke konstant bij $5.77^\circ C.$ (± 0.02) smolt (preparaat b). Het destilleerapparaat was te voren zorgvuldig gedroogd met alcohol en ether, vervolgens onder flinke verhitting op de vrije vlam leeggezogen. Tijdens het afkoelen werd het toestel met lucht, die achtereenvolgens een wasfles met gekoncentreerd zwavelzuur, alsmede een droogtoeren (P_2O_5) passeerde, gevuld. Het smeltpunt was gemeten in dezelfde kolf, waarin de nitrobenzol was opgevangen. Het preparaat bewaarden wij in het donker, onder een glazen klok in tegenwoordigheid van gekoncentreerd zwavelzuur. Een maand later was het smeltpunt echter veranderd. Daarom vervingen wij in het vervolg het zwavelzuur door P_2O_5 en evakueerden bovendien de klok.

Nog trachtten wij een preparaat met smeltpunt 5.6 tot $5.7^\circ C.$ te verbeteren, door met H_2SO_4 en P_2O_5 gedroogde lucht gedurende 18 uur door de vloeistof te leiden. Het smeltpunt daalde echter, hoogstwaarschijnlijk t.g.v. het opgeloste CO_2 , dat in hoge mate oplosbaar is in nitrobenzol¹⁾.

TURNER en POLLARD²⁾ slaagden er in het smeltpunt van hun nitrobenzolpreparaat $0.02^\circ C.$ te verhogen, door er 14 dagen lang droge, CO_2 vrije, lucht door te leiden. Bij gebruik van droge waterstof — deze lost weinig in nitrobenzol op³⁾ — verbeterde onze nitrobenzol echter ook niet merkbaar.

Nadat uit deze ervaringen voldoende gebleken was, dat meer zorg moet worden besteed, om de nitrobenzol tijdens de zuivering buiten aanraking met vochtige lucht te houden, veranderden wij de methode ter bepaling van het smeltpunt zodanig, dat voor en tijdens het vastworden van het

¹⁾ SEIDELL, Solubilities, 2e druk, 1919, pag. 234.

²⁾ J. Chem. Soc. 105, 1751 (1914).

³⁾ SEIDELL, Solubilities, 2e druk, 1919, pag. 321.

preparaat, droge waterstof door de vloeistof werd geleid. De thermometer, met welke wij voortaan onze smeltpunten nauwkeurig bepaalden, was een normaalinstrument volgens BECKMANN, welks aanwijzingen wij bij de temperatuur van smeltend ijs (0.00° C.) zorgvuldig bepaald hadden, en die in 0.01° verdeeld was (0.001° werden geschat). Werd hij niet gebruikt, dan bewaarden wij deze thermometer steeds in smeltend ijs. De nul-puntskontrôle, die eens per maand werd herhaald, geschiedde in een vat volgens DEWAR, gevuld met smeltend ijs, dat als volgt was verkregen: gedestilleerd water werd gedeeltelijk bevroren en het ijs, nadat een deel ervan gesmolten was, fijn geschaafd en met vers smeltwater gemengd. De aanwijzing van het ijspunt bleef steeds binnen 0.01° C. dezelfde.

Wij vermeden voortaan aanraking van de nitrobenzol met (vochtige) lucht tijdens het vullen van het destilleerapparaat, door gebruik te maken van een zorgvuldig gedroogde hevel. Met behulp van met P_2O_5 gedroogde lucht persten wij de vloeistof in de destilleerkolf of in het smeltpuntsapparaat.

Eer de lucht in het destilleerapparaat werd toegelaten, passeerde ze een wasfles met 50%ige loog, twee wasflessen met gekoncentreerd zwavelzuur en een droogtoren met P_2O_5 . Door herhaalde gefractioneerde destillatie van nitrobenzol met smeltpunt 5.65° C. ongeveer, slaagden wij erin een preparaat met konstant smeltpunt te verkrijgen, dat door een nieuwe destillatie niet veranderde.

Een grotere hoeveelheid (ongeveer 2 L.) onzuiver nitrobenzol (smp. $\pm 5.6^{\circ}$ C.), welke te voren meermalen gefractionneerd uitgevroren en daarna eveneens gefractionneerd gedestilleerd was, destilleerden wij nu bij ongeveer 2 mm. Hg-druk met P_2O_5 , onder vermindering van vochtopenning. Een deel van het destillaat persten wij d.m.v. scherp gedroogde lucht door de zijtubus in de eigenlijke smeltbuis E van een vriespuntbepalingsapparaat volgens BECKMANN (zie Fig. 2). Geruime tijd te voren hadden wij er een snelle stroom droge waterstof door buis K, die tot op de bodem van E reikte, ingeleid. Nadat de nitrobenzol in E voldoende afgekoeld was, brachten wij door de midden opening der kurk G, die de smeltbuis E afsloot, de thermometer volgens BECKMANN in de vloeistof. H is een roerder, bestaande uit een ronde, geperforeerde nikkelplaat, voorzien van een centrale opening, door welke de thermometer gleed bij het op en neer bewegen van de roerder, die aan een nikkelstaaf was bevestigd. De temperatuur van de badvloeistof M hielden wij steeds even boven 5° C. De nitrobenzol werd enkele hondersten graden onderkoeld; nadat de onderkoeling door snel roeren was opgeheven, steeg de temperatuur in de smeltbuis steeds 0.01 tot 0.02° C. boven de temperatuur, die na ongeveer 10 minuten bereikt werd en welke dan verder meer of minder konstant bleef. Was dit het geval, dan namen wij de smeltbuis E uit de huls P

en plaatsten haar direkt in smeltend ijs, waardoor een grote hoeveelheid nitrobenzol vast werd. Zodra de roerder nog maar juist kon worden bewogen, brachten wij de smeltbuis weer in P, waarna, onder gelijkmatig roeren, de temperatuur afgelezen werd. Na een half uur waarnemen smolten wij een deel der vaste massa door verwarmen met de hand op, waarna het stollingsproces opnieuw gevolgd werd. Zo kon een „gefraktioneerde” vriespuntsbepaling van de gehele vloeistof verricht worden in betrekkelijk korte tijd.

Na de eerste destillatie over P_2O_5 was het smeltpunt $5.72-5.74^\circ C.$, na een tweede $5.73-5.75^\circ C.$ Gedurende de nacht verbleef de nitrobenzol óf in de ontvanger van het destilleerapparaat, óf, naast P_2O_5 , onder een geëvakueerde klok in een goed gereinigde glazen fles.

Bij een derde destillatie over P_2O_5 vingen wij drie frakties op met smp. resp. 5.74 , 5.75 en $5.74^\circ C.$ Deze drie frakties mengden wij met een grotere hoeveelheid, welke smp. $5.75^\circ \pm 0.01 C.$ bedroeg, zodat wij ten slotte de beschikking kregen over ruim 1 L. gezuiverd nitrobenzol. Deze voorraad deden wij voor ongeveer driekwart gedeelte stollen (bij 5.76°), terwijl voortdurend droge waterstof ingeleid werd. De moederloog persten wij met behulp van een hevel af; de vaste massa werd voor een klein gedeelte gesmolten, waarna men ook dit afperste. Nadat van de overgebleven massa vast nitrobenzol (ongeveer 500 cc.) ± 50 cc. gesmolten was, bepaalden wij hiervan het smeltpunt. Dit bleek te zijn: $5.758^\circ \pm 0.008 C.$ Dit preparaat bewaarden wij in het donker, in glazen kolfjes van 50 cc., nadat de vloeistof nog eenmaal gedestilleerd was, ten einde de waterstof te verwijderen (preparaat A). Deze kolfjes waren zorgvuldig gereinigd en gedroogd. De laatste sporen vocht werden verwijderd door de geëvakueerde kolfjes op de vrije vlam te verhitten en ze vervolgens in droge lucht te laten afkoelen. De voorraadflesjes smolten wij dicht, terwijl ze met een droogbuis, die P_2O_5 bevatte, verbonden waren. Ze werden onmiddellijk voor het gebruik geopend.

Na 3 weken kontroleerden wij het smeltpunt; de nitrobenzol begon te kristalliseren bij $5.77^\circ C.$; het stolpunt daalde snel tot $5.76^\circ (5.759^\circ \pm 0.004 C.)$.

In een voorlopige mededeling ¹⁾ is $5.77^\circ C.$ als smeltpunt opgegeven. Dit is het beginsmeltpunt. Verzadigd met waterstof daalt het tot $5.76^\circ C.$

Wanneer, in hetgeen volgt, niet anders is vermeld, gelden genoemde smeltpunten voor nitrobenzol, verzadigd met droge waterstof.

Ons preparaat B bereidden wij uit zuivere benzol, op dezelfde wijze, waarop MASSON ²⁾ een preparaat verkreeg, dat bij $5.84^\circ \pm 0.05 C.$ smolt.

1 kg op P_2O_5 gedroogde benzol, p.a., voor molekulairgewichtsbepaling

¹⁾ COHEN en TE BOEKHORST, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35, 1016 (1932).

²⁾ Nature 128, 726 (1931).

(MERCK), waarin wij zwavelkoolstof en thiopheen niet konden aantonen, werd in waterstofatmosfeer gefractionneerd uitgevoren, waarbij wij ongeveer 500 gr. benzol met smp. $5.47^{\circ} \pm 0.02$ C. verkregen, in voldoende overeenstemming met de waarden in de nieuwere literatuur vermeld:

RICHARDS, CARVER en SCHUMB — 5.493° C. ± 0.007 — J. Am. Chem. Soc. **41**, 2019 (1919);

TIMMERMANS — 5.50° C. ± 0.05 — J. chim. phys. **23**, 747 (1926);

MASSON — 5.58° C. ± 0.05 — Nature **128**, 726 (1931);

MENZIES en LACOSS — 5.49° C. ± 0.02 — J. Phys. Chem. **36**, 1967 (1932).

4 Mol. van deze benzol nitreerden wij bij $40-50^{\circ}$ C. in 5 uur tijds met een mengsel van 550 cc. H_2SO_4 (s.g. 1.84), 210 cc. HNO_3 (s.g. 1.5) en 240 cc. water. Nadat de verkregen vloeistof gedurende een half uur op ongeveer 60° C. was verwarmd, scheidden wij de nitrobenzol af, wasten deze met verdunde loog en water en droogden vervolgens met $CaCl_2$ en P_2O_5 . Op dezelfde wijze werden nog 3 Mol. benzol verwerkt.

De beide verkregen preparaten destilleerden wij eerst afzonderlijk over P_2O_5 , daarna samen achtereenvolgens vier maal over vers P_2O_5 , onder vermindering van opneming van vocht. Na de eerste destillatie was het smp. reeds $5.73-5.75^{\circ}$ C., na de vierde 5.75° C., dezelfde als na de derde.

Door gefractionneerd uitvriezen verkregen wij uit het laatste destillaat een voorraad, die tussen 5.75 en 5.76° C. smolt. ($5.757^{\circ} \pm 0.006$ C.). Nadat deze vloeistof nogmaals gedestilleerd was, brachten wij haar evenals preparaat A in een aantal voorraadflesjes (Prep. B). Het smeltpunt der vloeistof in een dezer kolfjes was $5.76^{\circ} \pm 0.01$ C. (nauwkeuriger $5.756^{\circ} \pm 0.005$ C.). Beginsmeltpunt 5.77° C.

Zowel preparaat A als B waren dinitrothiopheenvrij.

II. De Smeltpunten van Nitrobenzol, in de literatuur vermeld.

Voor het smeltpunt van de door ons op twee verschillende wijzen verkregen zuivere nitrobenzol, hebben wij de waarde 5.76° C. ± 0.01 vastgelegd.

In de literatuur vindt men hiervoor de meest uiteenlopende waarden, zoals uit het volgende overzicht blijkt:

1. RAOULT — 5.28° C. — Ann. chim. phys. **2**, 66 (1884);
2. AMPOLA en CARLINFANTE — 3.84° C. — Gazz. chim. ital. **26**, 76 (1896);
3. LINEBARGER — 3.6° C. — Am. Chem. J. **18**, 437 (1896);
4. FRISWELL — 5° C. — J. Chem. Soc. **71**, 1010 (1897);
5. AUWERS — 6.0° C. — Z. physik. Chem. **30**, 300 (1899);
6. HANSEN — 5.7° C. — Z. physik. Chem. **48**, 593 (1904);

7. TAMMANN — 5.62—5.72° C. — *Kristall. und Schmelzen*, pag. 227 (1903);
8. J. MEYER — 5.82° C. \pm 0.02 — *Z. physik. Chem.* **72**, 225 (1910);
9. TSAKALOTOS en GUYE — 8.8° C. — *J. chim. phys.* **8**, 340 (1910);
10. TIMMERMANS — 8.70° C. — *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **19**, 562 (1910);
11. TURNER en POLLARD — 5.75° C. — *J. Chem. Soc.* **105**, 1751 (1914);
12. BÖESEKEN en VAN EERDEN — 5.60° C. — *Rec. trav. chim.* **33**, 301 (1914);
13. SWARTS — 5.67° C. \pm 0.05 — *Rec. trav. chim.* **33**, 281 (1914);
14. ROBERTS en BURY — 5.669° C. \pm 0.010 — *J. Chem. Soc.* **123**, 2037 (1923);
15. SIDGWICK en EWBank — 5.689° C. — *J. Chem. Soc.* **125**, 2268 (1923);
16. LINARD — 5.7° C. — *Bull. soc. chim. Belg.* **34**, 363 (1925);
17. FOOTE en LEOPOLD — 5.67° C. — *Am. J. Science* **11**, 42 (1926);
18. MASSON — 5.84° C. \pm 0.05 — *Nature* **128**, 726 (1931);
19. WOLFKE en MAZUR¹⁾ — 5.5° C. — *Z. Physik* **74**, 110 (1932);
20. MASSY, WARREN en WOLFENDEN — 5.77° C. \pm 0.02 — *J. Chem. Soc.* 91 (1932);
21. SMITS en GERDING — 5.85° C. — *Z. physik. Chem. (A)* **160**, 231 (1932);
22. MURAKAMI — 5.67° C. — *Bull. Chem. Soc. Japan* **7**, 216 (1932);
23. NEWTON FRIEND — 5.3° C. — *Nature* **129**, 471 (1932);
24. VAN ITTERBEEK — 5.70° C. \pm 0.02 — *Nature* **130**, 389 (1932); *Wis- en Natuurk. Tijdschr.* **6**, 135 (1932);
25. PIEKARA — 5.66° C. — *Nature* **130**, 93 (1932);
26. BRAUNE en GIERTZ — 5.79° C. — *Z. physik. Chem (A)* **161**, 389 (1932);
27. WELLM — 5.6—5.7° C. — *Z. physik. Chem. (B)* **19**, 113 (1932).

Van deze opgaven verdienen die onder 6, 8, 11, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 24 en 26 genoemd, een korte bespreking, hetzij omdat bijzonderheden omtrent zuivering, methode van werken of thermometrie medegedeeld worden, hetzij omdat de smeltpunten niet veel van de door ons bepaalde afwijken.

ad 6. Het preparaat van HANSEN was met CaCl_2 gedroogd. Dit is onvoldoende om een watervrij produkt te krijgen. De mogelijke fout in de thermometrie, evenals de gebruikte apparatuur ter bepaling van het smeltpunt is niet vermeld.

ad 8. J. MEYER volgde een onnauwkeurige methode, hetgeen reeds daaruit blijkt, dat zij bij benzol smeltpunten der frakties leverde, welke $\pm 0.05^\circ \text{C}$. van elkaar verschillen.

¹⁾ Vgl. blz. 42.

ad 14 en 15. De onder 14 en 15 genoemde auteurs hebben zeer nauwkeurige smeltpuntsbepalingen met zorgvuldig gezuiverd materiaal verricht.

ROBERTS en BURY schatten de nauwkeurigheid van hun cijfer op 0.01°C . SIDGWICK en EWBANK vermelden die niet. Als standaardtemperatuur gebruikten zij allen het smeltpunt van zuiver benzol. 5.493°C .¹⁾ Het is niet zeker, dat de door hen gezuiverde benzol inderdaad dit smeltpunt vertoonde, aangezien de door hen vermelde smeltpunten van nitrobenzol beslist te laag zijn.

ad 18. De door MASSON vermelde waarde is hoogstwaarschijnlijk te hoog, wanneer we bedenken, dat het door hem voor benzol gevonden smeltpunt, $5.58^{\circ}\text{C} \pm 0.05$, bijna 0.1° hoger is dan dat, hetwelk RICHARDS zeer nauwkeurig op $5.493^{\circ}\text{C} \pm 0.007$ heeft bepaald. MASSON is overigens de enige van de genoemde auteurs, die het smeltpunt in waterstofstroom heeft onderzocht.

ad 19. De door WOLFKE en MAZUR gegeven waarde is te laag; droging met CaCl_2 is onvoldoende.

ad 21. SMITS en GERDING vermelden noch de nauwkeurigheid hunner metingen, noch bijzonderheden over de gebruikte apparatuur.

ad 26. BRAUNE en GIERZ doen dit evenmin.

ad 24. Het door VAN ITTERBEEK gebruikte preparaat was afkomstig van het „Bureau International d'Etalons physico-chimiques” te Brussel en niet verder gezuiverd.

ad 11 en 20. De meest betrouwbare waarden voor het smeltpunt van nitrobenzol zijn die van TURNER en POLLARD (5.75°C) en die van MASSY c.s. ($5.77^{\circ}\text{C} \pm 0.02$). Zij allen hebben hun preparaat uit handelsnitrobenzol gezuiverd. Speciaal TURNER en POLLARD hebben hieraan grote zorg besteed. Deze delen echter niets mede over de nauwkeurigheid, met welke de bedoelde temperatuur is gemeten. De vermelde waarde is het hoogste waargenomen smeltpunt, bepaald in een apparaat volgens BECKMANN van het gesloten type, voorzien van een elektromagnetische roerder, van een herhaaldelijk uitgevroren en over P_2O_5 gedestilleerd preparaat van KAHLBAUM.

MASSY c.s. destilleerden een „zuiver” handelspreparaat twee maal over P_2O_5 bij 100°C . Het smeltpunt is gemeten met een gekorrigeerde normaalthermometer.

Daar de waarden, door TURNER en POLLARD en die door MASSY c.s. vermeld, goed met de onze overeenstemmen, is het te betreuren, dat zij niet ook hun materiaal op verschillende wijze hebben bereid. Hun cijfers zouden dan grotere betrouwbaarheid hebben verkregen.

¹⁾ RICHARDS c. s. J. Am. Chem. Soc. 41, 2019 (1919).

HOOFDSTUK II.

Metingen der Dichtheid.

I. *Apparatuur en Methodiek.*

A. Apparatuur.

Voor de dichtheidsmetingen maakten wij gebruik van twee dilatometers volgens ANDREAE¹⁾.

Deze hebben boven de pyknometers van SPRENGEL—OSTWALD—EYKMAN²⁾ het voordeel, dat men met één vloeistofvulling een groot aantal metingen bij verschillende temperaturen (ook bij zulke beneden die der omgeving) kan verrichten. De inwendige diameter van de kapillair (Fig. 1) moet men zodanig kiezen, dat het vullen vlot kan verlopen, maar de nauwkeurigheid der metingen niet te klein wordt.

Het volume van de bollen van onze dilatometers was ongeveer 35 cc., de inwendige diameter der kapillairen 2 mm. en hun lengte 10 cm. Zij waren verdeeld in millimeters, zodat het mogelijk was nog 1/10 millimeter te schatten. Bij deze afmetingen veroorzaakt een afleesfout van 0.1 mm. een verschil in de dichtheid (van nitrobenzol) van één eenheid in de vijfde decimaal, zoals een eenvoudige berekening doet zien. Wanneer men voor de kubieke uitzettingscoëfficiënt van nitrobenzol de waarde van TYRER³⁾ (0.00067 cc./graad) aanneemt, vindt men voor de stijging der vloeistof in de kapillair per graad temperatuurverhoging ongeveer 7.5 mm., zodat men, daar de kapillair 10 cm. lang is, over een traject van ruim 10 graden C. kan meten met eenzelfde vulling aan nitrobenzol.

Elke dilatometer was tijdens de metingen gesloten met een zorgvuldig ingeslepen glazen stop T (Fig. 1), terwijl bij het vullen een eveneens goed sluitende glazen stop D werd gebruikt, van twee kranen voorzien.

¹⁾ Z. physik. Chem. 82, 109 (1913).

²⁾ Rec. trav. chim. 13, 13 (1897).

³⁾ J. Chem. Soc. 105, 2534 (1914).

De metingen der dichtheid voerden wij uit in een thermostaat, welke wij, om zoveel mogelijk onafhankelijk te zijn van schommelingen in de temperatuur der omgeving, met een wollen deken bekleedden. Bij 20° C. hielden wij de temperatuur konstant met behulp van een thermoregulator volgens WI. OSTWALD, van ongeveer 300 cc. inhoud, gevuld met tetrachloorethaan. Tijdens de metingen tussen 20° C. en ongeveer 14° C. voerden wij door een koelspiraal, die zich naast een roerder in de thermostaat bevond, leidingwater, terwijl bij lagere temperatuur, deze met behulp van kleine stukjes ijs en ijswater uit de hand werd geregeld. De temperatuur van de thermostaat bepaalden wij, onder inachtneming van de nodige korrekties, met behulp van een normaal thermometer (verdeeld in 1/10 graden), die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg was onderzocht en waarvan wij van tijd tot tijd het ijspunt kontroleerden. De temperatuurschommelingen van het water in de thermostaat werden afgelezen op een thermometer volgens BECKMANN (verdeeld in 1/100 graden); deze bedroegen tijdens een meting zelden meer dan 0.01°.

De dilatometers waren omgeven door een rooster van metaalgaas, om te beletten, dat stukjes ijs tegen de instrumenten zouden stoten.

De wegingen voerden wij uit op een balans van BUNGE met spiegelaflezing, met behulp van gewichten, die volgens TH. W. RICHARDS¹⁾ waren gecontroleerd. De gewichten waren herleid op het luchtledig, waarbij werd gebruik gemaakt van Tabel 14 in LANDOLT—BÖRNSTEIN'S Physikalisch-Chemische Tabellen²⁾.

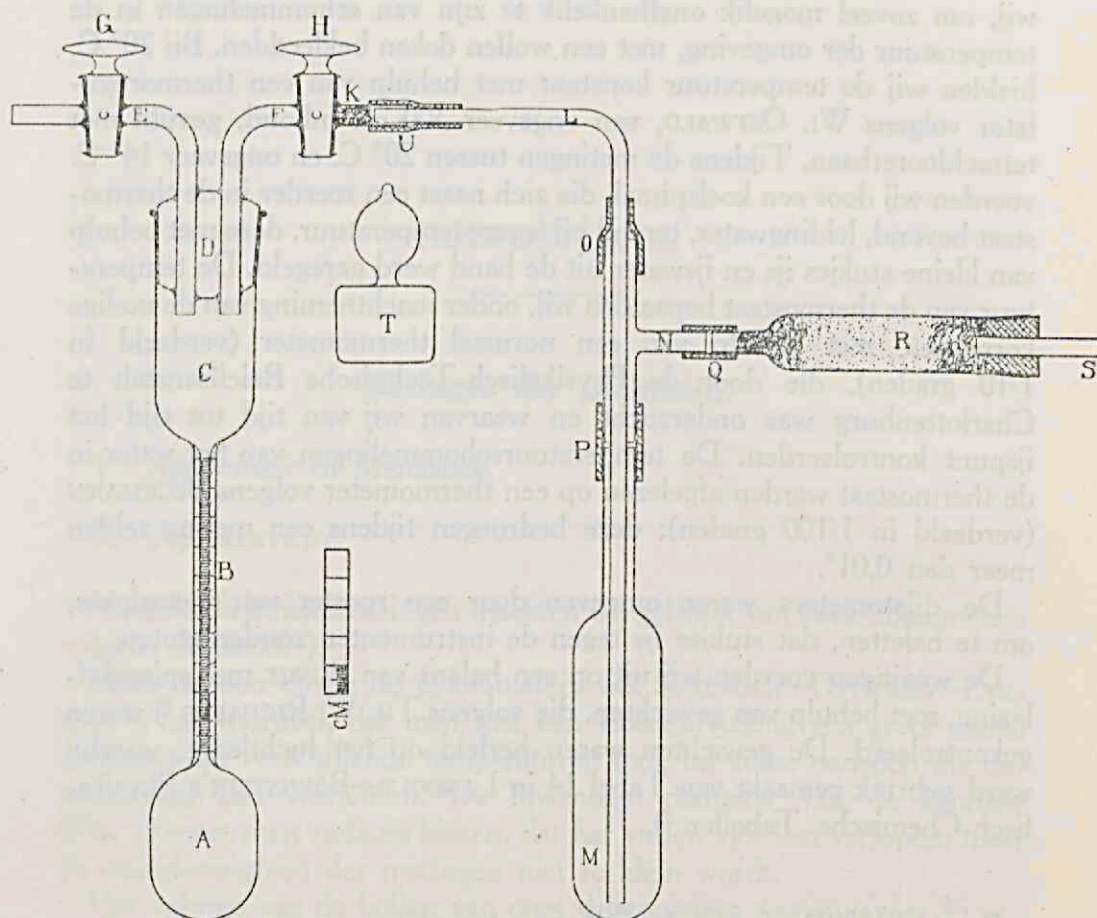
B. Het Vullen van de Dilatometer.

Aleer tot vullen van de dilatometer werd overgegaan, reinigden wij hem achtereenvolgens met alkaliese loog, gekoncentreerd zuiver salpeterzuur, water en gedestilleerd water en droogden hem daarna met alcohol en ether. Hij werd gesloten met de glazen stop D, (Fig. 1), met twee kranen, waarvan de een verbonden werd met een droogbuis, met fosforpentoxyd gevuld en de andere met een Cenco-Hyvac pomp. Tussen deze kraan en de pomp schakelden wij een wasfles met gekoncentreerd zwavelzuur, alsmede een lege fles, welke laatste moest verhinderen, dat spatjes zwavelzuur in de dilatometer zouden geraken. Door afwisselend sluiten en leegzuigen, verwijderden wij aldus de ether en vulden daarna de dilatometer met droge lucht. Dit proces werd herhaald tot het gewicht van de dilatometer, met gesloten stop T gewogen, konstant bleek.

¹⁾ Z. physik. Chem. 33, 605 (1900).

²⁾ Tabellen I, 5e druk, 1923, pag. 49.

Het vullen met nitrobenzol geschiedde als volgt (Fig. 1):



Figuur 1

Nadat de dilatometer, op de wijze, zoals in Fig. 1 is voorgesteld, met een voorraadmorfje M, met nitrobenzol gevuld, was verbonden, werd kraan H gesloten en het instrument geëvakuëerd. Vervolgens sloten wij kraan G en openden H. De lucht, die door de droogbuis R, met P_2O_5 gevuld, nu in het toestel stroomde, perste de nitrobenzol door buis L en F in de dilatometer. Bij K passeerde de vloeistof een wattenpropje, hetwelk diende, om eventuele stofjes tegen te houden. Was het instrument gevuld, dan sloten wij de kranen G en H.

Wij brachten de gevulde dilatometer in de thermostaat en wachtten tot ongeveer het temperatuurevenwicht bereikt was; dan werd het bovenste reservoir van binnen zo snel mogelijk met behulp van een doekje gedroogd, terwijl het instrument zich buiten de thermostaat bevond en na terugbrengen daarin de vloeistof met behulp van een kapillair op het verlangde niveau gebracht en de dilatometer met de glazen stop T gesloten.

C. Het Ijken van de Dilatometer.

Om het volume van de vloeistof in de dilatometer bij willekeurige standen der vloeistof in de kapillair en bij willekeurige temperaturen te kunnen berekenen, ijkten wij onze apparaten met uitgekookt, gedestilleerd water, zowel bij 20° C. als bij verschillende temperaturen tussen 0° en 20° C.

Voor dilatometer 1 zij de methode uitvoeriger beschreven:

Nadat het instrument, gevuld met water en gesloten met zijn stop, ongeveer 15 minuten in de thermostaat op 20.00° C. had gehangen, werd met behulp van een loupe, die ons in staat stelde nog 0.1 mm. af te lezen, de stand der vloeistof in de kapillair bepaald. Een volgende aflezing, steeds 10 minuten later verricht, verschilde ten hoogste 0.1 mm. met de vorige. Nu werd de dilatometer zorgvuldig afgedroogd en nadat hij een half uur in de balanskast had gestaan, gewogen. Controlebepalingen hadden ons tevoren overtuigd, dat gewichtsvermindering, zelfs na een verblijf van twee uur in de balanskast, niet plaats had.

Na het wegen brachten wij de dilatometer opnieuw in de thermostaat en verwijderden met een kapillair een weinig water. Na 15 minuten lazen wij de nieuwe stand af. Op deze wijze bepaalden wij het gewicht van de ijkvloeistof in dilatometer 1 bij 20.00° C. en bij 21 verschillende standen in de kapillair tussen 0 en 100 mm. Uit deze gewichten, op het luchtledig gekorrigeerd, berekenden wij door vermenigvuldiging met de faktor 1.001773 — het volume van 1 gram water van 20.00° C. ¹⁾ — het volume van de dilatometer bij de waargenomen standen der vloeistof.

De uitkomsten zijn verenigd in Tabel 1, waar in de eerste kolom de aflezingen op de kapillair, in de tweede de gewichten van het water, gereduceerd op het ledig, en in de derde de aldus gevonden volumina zijn vermeld.

Met behulp van de methode der kleinste kwadraten is uit de cijfers in de eerste en derde kolom de volgende vergelijking afgeleid:

$$(V_1)_{20.00^\circ} = 36.1497 + 0.0029374x + 0.0_s1838x^2 \dots (1),$$

waarin $(V_1)_{20.00^\circ}$ het volume in cc. van de dilatometer 1, tot de bijbehorende standen gevuld bij 20.00° C. en x de hoogte in mm. der vloeistof in de kapillair, voorstelt.

In hoever deze interpolatieformule de waarnemingen beschrijft, zien wij uit de cijfers in de laatste kolom van Tabel 1, die de verschillen aangeven tussen de gevonden en de berekende volumina.

Op dezelfde wijze werd het volume der vloeistof in de dilatometer bij een zestal temperaturen tussen 0° C. en 20° C. bepaald, waarbij bij elke temperatuur de vloeistof op twee of drie verschillende punten van

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen I, 5e druk, 1923, pag. 74.

TABEL I.

Volume van Dilatometer I bij verschillende aflezingen
op de kapillair bij 20.00° C.

| Aflezingen op de kapillair in mm. | Gewicht in gr. gekorr. op het ledig | Volume in cc. (gev.) | Volume in cc. (ber.) | Volume (gev.—ber.) × 10 ⁴ |
|---|---|-------------------------|-------------------------|--|
| 96.3 | 36.3858 | 36.4503 | 36.4496 | + 7 |
| 94.4 | 36.3783 | 36.4428 | 36.4433 | — 5 |
| 88.4 | 36.3590 | 36.4235 | 36.4237 | — 2 |
| 86.7 | 36.3537 | 36.4182 | 36.4182 | ± 0 |
| 79.4 | 36.3301 | 36.3945 | 36.3944 | + 1 |
| 75.7 | 36.3185 | 36.3829 | 36.3826 | + 3 |
| 74.0 | 36.3129 | 36.3773 | 36.3771 | + 2 |
| 66.0 | 36.2870 | 36.3513 | 36.3516 | — 3 |
| 63.8 | 36.2800 | 36.3443 | 36.3445 | — 2 |
| 54.0 | 36.2491 | 36.3134 | 36.3136 | — 2 |
| 47.0 | 36.2279 | 36.2921 | 36.2918 | + 3 |
| 39.7 | 36.2047 | 36.2690 | 36.2691 | — 1 |
| 38.4 | 36.2007 | 36.2649 | 36.2652 | — 3 |
| 34.1 | 36.1875 | 36.2517 | 36.2519 | — 2 |
| 28.0 | 36.1698 | 36.2339 | 36.2334 | + 5 |
| 26.8 | 36.1657 | 36.2298 | 36.2297 | + 1 |
| 25.0 | 36.1606 | 36.2247 | 36.2242 | + 5 |
| 16.0 | 36.1334 | 36.1975 | 36.1971 | + 4 |
| 15.2 | 36.1311 | 36.1951 | 36.1947 | + 4 |
| 6.8 | 36.1057 | 36.1696 | 36.1697 | — 1 |
| 3.1 | 36.0941 | 36.1581 | 36.1588 | — 7 |

de kapillair werd gebracht. De uitkomsten zijn in Tabel 2 samengevat, in de eerste, tweede en derde kolom.

Met behulp van vergelijking (1) berekenden wij het volume van de dilatometer bij 20.00° C. zowel gevuld tot de verdelingen op de kapillair, in Kolom 2 vermeld, als tot deelstreep 50. In de onderstelling, dat de volumeverandering van de kleine hoeveelheid vloeistof tussen de deelstrepen 0 en 50, resp. 100 en 50 bij een temperatuurverschil van 20° C. mag worden verwaarloosd, kan dan het volume van de dilatometer, tot deelstreep 50 gevuld, bij de temperaturen uit Kolom 1, Tabel I, gevonden worden.

TABEL 2.

Volume van Dilatometer I bij verschillende aflezingen op de kapillair en bij verschillende temperaturen.

| Temp. in C.° | Aflezingen op de kapillair in mm. | Vol. V_t (gev.) in cc. | Vol. V_t^{50} (ber.) in cc. | Vol. V_t^{50} (gem.) in cc. | Vol. V_t (ber.) in cc. | Vol. V_t (gev. - ber.) $\times 10^4$ |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--|
| 20.00 | — | — | 36.3011 | 36.3011 | — | — |
| 16.85 | 84.0 | 36.4062 | 36.2980 | — | 36.4058 | + 4 |
| — | 49.8 | 36.2958 | 36.2964 | 36.2972 | 36.2968 | — 10 |
| — | 4.3 | 36.1584 | 36.2972 | — | 36.1587 | — 3 |
| 13.95 | 92.3 | 36.4296 | 36.2943 | — | 36.4300 | — 4 |
| — | 45.9 | 36.2819 | 36.2947 | 36.2944 | 36.2819 | ± 0 |
| — | 3.0 | 36.1517 | 36.2943 | — | 36.1521 | — 4 |
| 11.94 | 79.3 | 36.3861 | 36.2931 | — | 36.3857 | + 4 |
| — | 50.6 | 36.2948 | 36.2929 | 36.2929 | 36.2946 | + 2 |
| — | 6.8 | 36.1614 | 36.2928 | — | 36.1613 | + 1 |
| 9.93 | 69.3 | 36.3514 | 36.2904 | — | 36.3518 | — 4 |
| — | 38.9 | 36.2564 | 36.2908 | 36.2905 | 36.2564 | ± 0 |
| — | 6.5 | 36.1581 | 36.2904 | — | 36.1585 | — 4 |
| 7.94 | 59.8 | 36.3194 | 36.2886 | — | 36.3197 | — 3 |
| — | 32.6 | 36.2353 | 36.2890 | 36.2887 | 36.2351 | + 2 |
| — | 5.4 | 36.1531 | 36.2886 | — | 36.1534 | — 3 |
| 5.95 | 53.7 | 36.2986 | 36.2869 | — | 36.2986 | ± 0 |
| — | 18.2 | 36.1905 | 36.2878 | 36.2871 | 36.1897 | + 8 |
| — | 3.4 | 36.1454 | 36.2867 | — | 36.1456 | — 2 |
| 4.15 | 47.6 | 36.2782 | 36.2856 | — | 36.2778 | + 4 |
| — | 1.7 | 36.1389 | 36.2853 | 36.2855 | 36.1388 | + 1 |

Zoals we later zullen zien, is deze onderstelling gerechtvaardigd. Een enkel voorbeeld moge de berekening verduidelijken.

Bij 16.85° C. en deelstreep 84.0 bedraagt het volume van de dilatometer volgens Kolom 3, Tabel 2:

36.4062 cc.

Bij 20.00° C. en deelstreep 84.0 is het volume volgens vergelijking (1):

36.4093 cc.

en bij deelstreep 50:

36.3011 cc.

Het volume van de vloeistof tussen deelstreep 84.0 en 50.0 bedraagt dan bij 20.00° C.

0.1082 cc.

Volgens onze onderstelling is dit bij 16.85° ook

0.1082 cc.

Voor het volume van de dilatometer bij 16.85° C. en deelstreep 50 vinden wij dan 36.2980 cc., welke waarde in Kolom 4, Tabel 2, is vermeld.

De gemiddelde waarden voor de zo gevonden volumina bij verschillende temperaturen zijn vermeld in Kolom 5 van Tabel 2.

Uit de cijfers in de eerste en vijfde Kolom van Tabel 2 berekenen wij met behulp van de methode der kleinste kwadraten een interpolatieformule van de volgende vorm:

$$(V_1)_{t^{\circ}}^{50} = 36.3006 - 0.00097 (20 - t) \dots\dots\dots (1a)$$

waarin $(V_1)_{t^{\circ}}^{50}$ het volume in cc. van de dilatometer 1, tot de deelstreep 50 bij t° C. gevuld, en t de temperatuur in C.° voorstelt.

In hoever deze berekende volumina overeenstemmen met de indirect gevondenene, blijkt uit Tabel 3, laatste Kolom.

TABEL 3.

Volume van Dilatometer 1 tot deelstreep 50 gevuld,
bij verschillende temperaturen.

| Temp. in C.° | Vol. (ind. gev.) in cc. | Vol. (ber.) in cc. | Vol. (gev.—ber.) × 10 ⁴ |
|--------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 20.00 | 36.3011 | 36.3006 | + 5 |
| 16.85 | 36.2972 | 36.2975 | — 3 |
| 13.95 | 36.2944 | 36.2947 | — 3 |
| 11.94 | 36.2929 | 36.2927 | + 2 |
| 9.93 | 36.2905 | 36.2908 | — 3 |
| 7.94 | 36.2887 | 36.2889 | — 2 |
| 5.95 | 36.2871 | 36.2869 | + 2 |
| 4.15 | 36.2855 | 63.2854 | + 1 |

Met behulp van vergelijking (1) en (1a) kunnen wij bij elke temperatuur en bij elke willekeurige aflezing op de kapillair het bijbehorende volume van de dilatometer berekenen.

Wanneer men b.v. dit volume bij 7.94° C. en deelstreep 32.6 wil weten, verloopt de berekening als volgt:

Het volume bedraagt bij 7.94° C. en deelstreep 50.0 volgens vergelijking (1a): 36.2889 cc. en tot deelstreep 32.6 volgens vergelijking (1): $36.2889 - 0.0029374(50.0 - 32.6) - 0.001838(50.0^2 - 32.6^2) = 36.2351$ cc., welke waarde goed overeenstemt met de gevonden waarde 36.2353 uit Kolom 3 van Tabel 2.

De op deze wijze berekende volumina zijn vermeld in Kolom 6, Tabel 2. De verschillen met de gevonden waarden in Kolom 3 gegeven, vindt men in Kolom 7.

De fout, die bij deze wijze van berekening is gemaakt ten gevolge van de op pag. 26 uitgesproken onderstelling, kunnen wij als volgt berekenen:

Het volume van de dilatometer tussen de deelstrepen 0 en 50, resp. 100 en 50, bedraagt bij 20° C. volgens (1) 0.1514 cc., resp. 0.1612 cc. Is het instrument tot deelstreep 50 gevuld, dan is zijn volume bij 20° C. volgens (2) 36.3006 cc. en bij 0° C.: 36.2812 cc. De volumevermindering bij afkoeling van 20° C. op 0° C. is 0.0194 cc. op een totaalvolume van 36.3006 cc. Ten gevolge van onze onderstelling maken wij dan een fout van

$$\frac{0.1612}{36.3006} \times 0.0194 \text{ cc.} = 0.00009 \text{ cc.,}$$

welke wij mogen verwaarlozen.

Op dezelfde wijze, als voor dilatometer 1 de beide vergelijkingen (1) en (1a) zijn verkregen, zijn voor dilatometer 2 de volgende interpolatieformules uit de waarnemingen afgeleid:

$$(V_2)_{20.00} = 34.6506 + 0.0033596 x + 0.00369 x^2 \dots\dots (2)$$

en

$$(V_2)_{t}^{50} = 34.8197 - 0.00090 (20 - t) \dots\dots\dots (2a),$$

waarin de letters de betekenis hebben, die op pag. 28 is vermeld.

De met behulp van deze twee vergelijkingen berekende volumina, bij verschillende aflezingen op de kapillair en bij de verschillende waargenomen temperaturen, zijn vermeld in Kolom 4, Tabel 4. De verschillen met de gevonden waarden in Kolom 3 aangegeven, vindt men in Kolom 5.

TABEL 4.

Volume van Dilatometer 2 bij verschillende aflezingen op de kapillair en bij verschillende temperaturen.

| Temp. in C. | Aflezingen op de kapillair in mm. | Vol. V_t (gev.) in cc. | Vol. V_t (ber.) in cc. | Vol. V_t (gev.—ber.) $\times 10^4$ |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 20.00 | 79.6 | 34.9205 | 34.9203 | + 2 |
| — | 28.2 | 34.7456 | 34.7456 | ± 0 |
| 16.95 | 60.3 | 34.8518 | 34.8520 | — 2 |
| — | 22.0 | 34.7219 | 34.7221 | — 2 |
| 13.94 | 64.0 | 34.8623 | 34.8618 | + 5 |
| — | 18.1 | 34.7058 | 34.7062 | — 4 |
| 11.94 | 62.0 | 34.8539 | 34.8533 | + 6 |
| — | 16.0 | 34.6969 | 34.6975 | — 6 |
| 9.93 | 60.5 | 34.8458 | 34.8463 | — 5 |
| — | 14.5 | 34.6909 | 34.6905 | + 4 |
| 7.94 | 59.6 | 34.8417 | 34.8414 | + 3 |
| — | 13.6 | 34.6848 | 34.6856 | — 8 |
| 5.94 | 59.1 | 34.8382 | 34.8379 | + 3 |
| — | 13.2 | 34.6824 | 34.6826 | — 2 |
| 3.95 | 59.5 | 34.8375 | 34.8374 | + 1 |
| — | 13.5 | 34.6816 | 34.6817 | — 1 |

D. Uitvoering van een reeks Metingen der Dichtheid.

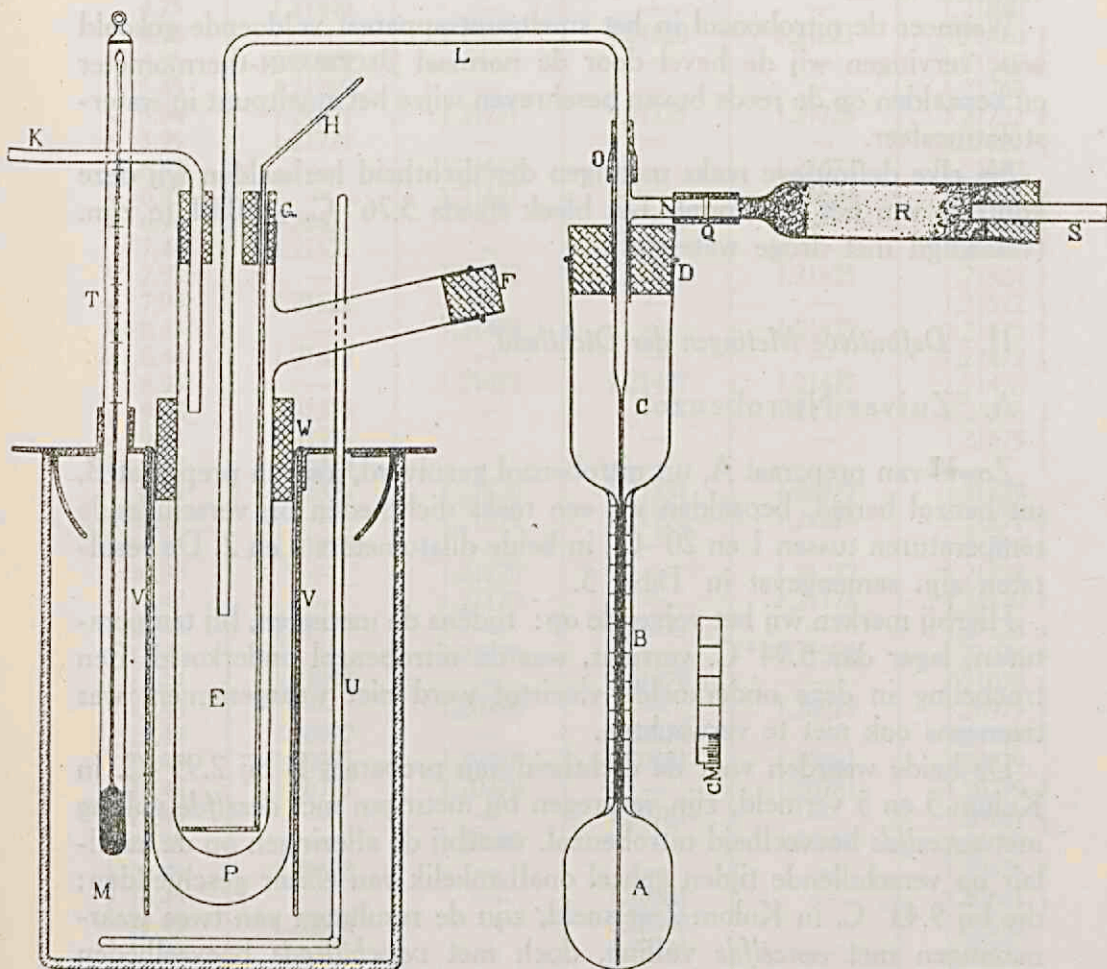
Nadat de dilatometer op de wijze, als op blz. 23 werd vermeld, was gereinigd en gedroogd, brachten wij hem in de balanskast en bepaalden een half uur later zijn gewicht, nadat hij met zijn glazen stop was gesloten. Daarna brachten wij, op de wijze, als op blz. 24 is vermeld, het nitrobenzol uit een der voorraadflesjes in het toestel en plaatsten deze in de thermostaat. Was het temperatuurevenwicht bereikt en de stand van de vloeistof afgelezen, dan verwijderde men de dilatometer uit het bad, droogde hem zorgvuldig af, nadat hij ongeveer op kamertemperatuur was gekomen en plaatste hem weer in de balanskast. Ook hier werd een gewichtsverandering, zelfs na een verblijf van 2 uur niet geconstateerd.

Vervolgens verlaagden wij de temperatuur van de thermostaat ongeveer 1°C . en lazen de stand van de nitrobenzol in de kapillair opnieuw af, nadat wij de dilatometer in het bad hadden teruggebracht. Op

deze wijze kon over een temperatuurinterval van ongeveer 10 graden gemeten worden met dezelfde hoeveelheid vloeistof.

Steeds werd begonnen met de metingen beneden 10° C., omdat hierna slechts nodig was een weinig nitrobenzol met behulp van een kapillair uit de dilatometer te verwijderen, wilde men bij de temperaturen tussen 10° en 20° C. meten. De gewichten van de nitrobenzol werden steeds op het luchtledig herleid. Met behulp van de vergelijkingen (1) en (1a) voor dilatometer 1, (2) en (2a) voor dilatometer 2, berekenden wij het volume van de dilatometer bij elke waargenomen stand in de kapillair en bij elke temperatuur, waarna direkt de dichtheid van de nitrobenzol bij de gemeten temperaturen, t.o.v. water van 4° C., kon worden gevonden.

Na afloop van een reeks metingen tussen 0° en 20° C. werd de vloeistof uit de dilatometer in een smeltpuntsapparaat volgens BECKMANN overgeperst, met behulp van de apparatuur in Fig. 2 afgebeeld.



Figuur 2

De glazen stop van de dilatometer was vervangen door een kurk D, waarin een tweemaal omgebogen glazen hevel L stak, waarvan het ene einde vernauwd was, opdat hij door de kapillair B van de dilatometer gebracht kon worden. Door deze hevel persten wij de nitrobenzol in de smeltbuis E, d. m. v. droge lucht, welke te voren de met P_2O_5 gevulde buis R passeerde.

Deze binnenbuis E droogden wij tevoren met alcohol en ether, daarna werd de zijtubus met een kurk gesloten en deze buis boven de vlam van een BUNSEN-brander flink verhit, om de waterdamp zoveel mogelijk te verwijderen.

Gedurende het afkoelen van deze buis leidden wij tot op de bodem waterstof, die achtereenvolgens twee wasflessen met gekoncentreerd zwavelzuur en een droogtoeren met P_2O_5 op glaswol passeerde; gedurende de meting leidden wij waterstof in, tot even boven de oppervlakte der vloeistof in E.

Wanneer de nitrobenzol in het smeltpuntsapparaat voldoende gekoeld was, vervingen wij de hevel door de normaal BECKMANN-thermometer en bepaalden op de reeds boven beschreven wijze het smeltpunt in waterstofatmosfeer.

Na elke definitieve reeks metingen der dichtheid herhaalden wij deze controle van het smeltpunt. Dit bleek steeds $5.76^\circ C. \pm 0.01$ te zijn. (verzadigd met droge waterstof).

II. *Definitieve Metingen der Dichtheid.*

A. Zuiver Nitrobenzol.

Zowel van preparaat A, uit nitrobenzol gezuiverd, als van preparaat B, uit benzol bereid, bepaalden wij een reeks dichtheden bij verschillende temperaturen tussen 1 en $20^\circ C.$, in beide dilatometers 1 en 2. De resultaten zijn samengevat in Tabel 5.

Hierbij merken wij het volgende op: tijdens de metingen, bij temperaturen, lager dan $5.94^\circ C.$ verricht, was de nitrobenzol onderkoeld. Een troebeling in deze onderkoelde vloeistof werd niet waargenomen, was trouwens ook niet te verwachten.

De beide waarden voor de dichtheid van preparaat B bij $2.95^\circ C.$ in Kolom 3 en 5 vermeld, zijn verkregen bij metingen met *dezelfde* vulling met *eenzelfde* hoeveelheid nitrobenzol, waarbij de aflezingen op de kapillair op verschillende tijden geheel onafhankelijk van elkaar geschieden; die bij $9.43^\circ C.$ in Kolom 2 vermeld, zijn de resultaten van twee waarnemingen met *eenzelfde* vulling, doch met *verschillende* hoeveelheden nitrobenzol.

TABEL 5.

Dichtheid van Nitrobenzol tusschen 1 en 20 C.°

| Temp. in C.° | D ₄ ^{t°} met Dilatometer 1 | | D ₄ ^{t°} met Dilatometer 2 | | D ₄ ^{t°} (gemiddeld) |
|-----------------|---|---------|---|---------|---|
| | Prep. A | Prep. B | Prep. A | Prep. B | |
| 1.36 | 1.22175 | — | — | — | 1.22175 |
| 2.35 | 1.22077 | 1.22076 | — | 1.22074 | 1.22076 |
| } 2.95 | 1.22019 | 1.22017 | — | 1.22015 | 1.22017 |
| } 2.95 | — | 1.22018 | — | 1.22014 | |
| 3.54 | 1.21959 | — | — | — | 1.21959 |
| } 3.94 | — | 1.21919 | — | 1.21919 | 1.21919 |
| } 3.95 | 1.21920 | — | 1.21920 | — | 1.21920 |
| 4.44 | — | 1.21868 | — | 1.21870 | 1.21869 |
| 4.75 | 1.21840 | — | — | — | 1.21840 |
| } 4.94 | — | 1.21818 | 1.21820 | 1.21821 | 1.21820 |
| } 4.95 | 1.21819 | — | — | — | 1.21819 |
| 5.45 | 1.21769 | — | — | — | 1.21769 |
| } 5.94 | 1.21721 | 1.21721 | 1.21723 | 1.21723 | 1.21722 |
| } 5.95 | 1.21721 | — | — | — | 1.21721 |
| 6.43 | — | 1.21671 | — | 1.21672 | 1.21672 |
| } 6.93 | — | 1.21621 | — | 1.21624 | 1.21623 |
| } 6.94 | 1.21621 | — | 1.21624 | — | 1.21623 |
| 7.44 | 1.21571 | — | — | — | 1.21571 |
| } 7.93 | — | 1.21522 | 1.21526 | 1.21525 | 1.21524 |
| } 7.94 | 1.21522 | — | — | — | 1.21522 |
| } 8.43 | — | 1.21475 | — | 1.21475 | 1.21475 |
| } 8.44 | 1.21472 | — | — | — | 1.21472 |
| 8.93 | — | 1.21425 | 1.21427 | 1.21427 | 1.21426 |
| } 9.42 | 1.21375 | — | — | 1.21375 | 1.21375 |
| } 9.43 | 1.21375 | — | — | — | 1.21375 |
| } 9.43 | 1.21374 | — | — | — | — |
| 9.93 | 1.21325 | 1.21326 | 1.21331 | 1.21327 | 1.21327 |
| } 10.42 | — | 1.21279 | 1.21276 | 1.21276 | 1.21277 |
| } 10.43 | 1.21278 | — | — | — | 1.21278 |
| 10.92 | — | 1.21229 | — | 1.21227 | 1.21228 |
| } 11.42 | — | 1.21179 | — | 1.21178 | 1.21179 |
| } 11.43 | 1.21179 | — | 1.21177 | — | 1.21178 |
| 12.43 | — | 1.21078 | — | 1.21078 | 1.21078 |
| } 12.44 | 1.21078 | — | 1.21079 | — | 1.21079 |
| } 13.43 | — | 1.20978 | — | 1.20979 | 1.20979 |
| } 13.44 | 1.20977 | — | 1.20979 | — | 1.20978 |
| 14.44 | 1.20875 | 1.20878 | 1.20881 | 1.20881 | 1.20879 |
| } 15.44 | 1.20777 | 1.20778 | — | 1.20781 | 1.20779 |
| } 15.45 | — | — | 1.20781 | — | 1.20781 |
| 16.35 | — | 1.20689 | — | 1.20691 | 1.20690 |
| } 16.44 | 1.20678 | — | — | — | 1.20678 |
| } 16.45 | — | — | 1.20681 | — | 1.20681 |
| 17.45 | 1.20580 | — | 1.20583 | — | 1.20582 |
| 19.96 | — | — | 1.20336 | — | 1.20336 |

TABEL 6.

Specifiek Volume van Nitrobenzol tusschen 1 en 20 C.°

| Temp. in C.° | Spec. Vol. v (gev.) | Spec. Vol. v (ber.) | v (gev.—ber.) × 10 ⁵ |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 1.36 | 0.81850 | 0.81850 | ± 0 |
| 2.35 | 0.81916 | 0.81916 | ± 0 |
| 2.95 | 0.81956 | 0.81955 | + 1 |
| 3.54 | 0.81995 | 0.81995 | ± 0 |
| 3.94 | 0.82022 | 0.82021 | + 1 |
| 3.95 | 0.82021 | 0.82022 | — 1 |
| 4.44 | 0.82055 | 0.82055 | ± 0 |
| 4.75 | 0.82075 | 0.82076 | — 1 |
| 4.94 | 0.82088 | 0.82088 | ± 0 |
| 4.95 | 0.82089 | 0.82089 | ± 0 |
| 5.45 | 0.82123 | 0.82122 | + 1 |
| 5.94 | 0.82154 | 0.82155 | — 1 |
| 5.95 | 0.82155 | 0.82156 | — 1 |
| 6.43 | 0.82188 | 0.82188 | ± 0 |
| 6.93 | 0.82222 | 0.82221 | + 1 |
| 6.94 | 0.82221 | 0.82222 | — 1 |
| 7.44 | 0.82256 | 0.82256 | ± 0 |
| 7.93 | 0.82288 | 0.82288 | ± 0 |
| 7.94 | 0.82290 | 0.82289 | + 1 |
| 8.43 | 0.82321 | 0.82322 | — 1 |
| 8.44 | 0.82323 | 0.82323 | ± 0 |
| 8.93 | 0.82354 | 0.82356 | — 2 |
| 9.42 | 0.82389 | 0.82388 | + 1 |
| 9.43 | 0.82389 | 0.82389 | ± 0 |
| 9.93 | 0.82422 | 0.82423 | — 1 |
| 10.42 | 0.82456 | 0.82456 | ± 0 |
| 10.43 | 0.82455 | 0.82456 | — 1 |
| 10.92 | 0.82489 | 0.82489 | ± 0 |
| 11.42 | 0.82523 | 0.82523 | ± 0 |
| 11.43 | 0.82523 | 0.82524 | — 1 |
| 12.43 | 0.82591 | 0.82590 | + 1 |
| 12.44 | 0.82591 | 0.82590 | + 1 |
| 13.43 | 0.82659 | 0.82659 | ± 0 |
| 13.44 | 0.82660 | 0.82660 | ± 0 |
| 14.44 | 0.82727 | 0.82727 | ± 0 |
| 15.44 | 0.82796 | 0.82795 | + 1 |
| 15.45 | 0.82794 | 0.82796 | — 2 |
| 16.35 | 0.82857 | 0.82857 | ± 0 |
| 16.44 | 0.82865 | 0.82863 | + 2 |
| 16.45 | 0.82863 | 0.82864 | — 1 |
| 17.45 | 0.82931 | 0.82931 | ± 0 |
| 19.96 | 0.83101 | 0.83102 | — 1 |

De laatste Kolom van Tabel 5 bevat de gemiddelde waarden der dichtheden van zuiver nitrobenzol, bij de verschillende temperaturen in Kolom 1 vermeld. De waarden, behorende bij temperaturen, welke slechts 0.01° C. verschillen, zijn, evenals die temperaturen zelf, met een akkolade samengevat, waardoor het overzicht aan duidelijkheid wint.

Zoals men ziet, bedragen de onderlinge afwijkingen der onafhankelijk van elkaar bij eenzelfde temperatuur uitgevoerde bepalingen, slechts enkele eenheden der vijfde decimaal.

De reciproke waarden der dichtheden — de specifieke volumina — bij de waargenomen temperaturen vindt men aangegeven in Kolom 2 van Tabel 6.

Uit deze cijfers is met behulp van de methode der kleinste kwadraten de volgende interpolatieformule afgeleid: ¹⁾

$$v_t = 0.81759^3 + 0.0,6634 t + 0.0,48 t^2 \dots \dots \dots (3),$$

waarin v_t het specifiek volume van zuiver nitrobenzol bij t° en t de temperatuur in C° . voorstelt.

Dat deze vergelijking de waarnemingen uitstekend beschrijft, zien we in Kolom 4 van Tabel 6, die de verschillen aangeeft tussen de gevonden en de berekende specifieke volumina.

Een knik in de specifiek volume- (dus ook dichtheids-) temperatuurkromme, zoals M. WOLFKE en J. MAZUR ²⁾ gevonden hebben, treedt niet op.

B. Waterhoudend Nitrobenzol.

Daar de smeltpunten van onze zuivere nitrobenzolpreparaten — 5.76° C. — hoger waren dan die van het nitrobenzol, waarmee WOLFKE en MAZUR ³⁾ hun metingen der dichtheid hebben uitgevoerd — 5.5° C. —, voegden wij, in de onderstelling, dat hun preparaat niet watervrij is geweest, aan ons zuiver nitrobenzol water toe, tot het smeltpunt gedaald was tot ongeveer 5.58° C., gemeten in (vochtige) lucht.

Met dit preparaat vulden wij één onzer dilatometers op de reeds beschreven wijze. Na afloop van een reeks metingen werd het smeltpunt van de nitrobenzol opnieuw gemeten; dit was afgenomen tot 5.51° C., gemeten in (vochtige) lucht.

Ook dit preparaat bleef bij onderkoeling volkomen helder.

De uitkomsten der metingen zijn opgenomen in Tabel 7.

Kolom 4 bevat de met vergelijking (3) berekende specifieke volumina van dit waterhoudende preparaat.

¹⁾ Het cijfer ³ in de eerste term na het = teken heeft geen andere betekenis dan die van een afrondingscijfer bij de berekening van v_t .

²⁾ Z. Physik, 74, 110 (1932).

³⁾ Nature 127, 893 (1931).

TABEL 7.

Dichtheid, resp. Specifiek Volume van waterhoudend Nitrobenzol met smeltpunt $\pm 5.55^\circ$ C. tusschen 4 en 17° C.

| Temp. in $C.^\circ$ | D_4^{20} gev. | Spec. Vol. v gev. | Spec. Vol. v ber. met (3) | v (gev. - ber.) $\times 10^5$ | Spec. Vol. v ber. met (4) | v (gev. - ber.) $\times 10^5$ |
|---------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 3.95 | 1.21893 | 0.82039 | 0.82022 | + 17 | 0.82041 | - 2 |
| 4.94 | 1.21794 | 0.82106 | 0.82088 | + 18 | 0.82107 | - 1 |
| 5.94 | 1.21693 | 0.82174 | 0.82155 | + 19 | 0.82174 | ± 0 |
| 6.94 | 1.21594 | 0.82241 | 0.82222 | + 19 | 0.82241 | ± 0 |
| 7.94 | 1.21495 | 0.82308 | 0.82289 | + 19 | 0.82308 | ± 0 |
| 8.43 | 1.21447 | 0.82340 | 0.82322 | + 18 | 0.82341 | - 1 |
| 8.93 | 1.21398 | 0.82374 | 0.82356 | + 18 | 0.82375 | - 1 |
| 9.43 | 1.21349 | 0.82407 | 0.82389 | + 18 | 0.82408 | - 1 |
| 9.93 | 1.12300 | 0.82440 | 0.82423 | + 17 | 0.82442 | - 2 |
| 11.43 | 1.21150 | 0.82542 | 0.82524 | + 18 | 0.82543 | - 1 |
| 12.44 | 1.21047 | 0.82613 | 0.82592 | + 19 | 0.82611 | + 2 |
| 13.44 | 1.20950 | 0.82679 | 0.82660 | + 19 | 0.82679 | ± 0 |
| 14.45 | 1.20849 | 0.82748 | 0.82729 | + 19 | 0.82748 | ± 0 |
| 15.45 | 1.20751 | 0.82815 | 0.82796 | + 19 | 0.82815 | ± 0 |
| 16.45 | 1.20651 | 0.82884 | 0.82864 | + 20 | 0.82883 | + 1 |
| 16.94 | 1.20603 | 0.82917 | 0.82897 | + 20 | 0.82916 | + 1 |

In Kolom 5 ziet men, dat de afwijkingen van de gevonden waarden bij alle temperaturen ongeveer even groot zijn, zodat men met vergelijking

$$v_t = 0.81778^3 + 0.0_36634 t + 0.0_848 t^2 \dots\dots\dots (4),$$

welke met (3) slechts in de konstante verschilt, — dus door een kromme, welke aan de door (3) gegevene evenwijdig loopt — de waarnemingen goed kan beschrijven, zoals Kolom 7 doet zien.

Ook hier is van een knik in de specifiek volume- temperatuurkromme niet sprake.

C. Invloed van Licht op de Dichtheid van zuiver Nitrobenzol.

Om een indruk te krijgen van de mate, waarin licht de door ons onderzochte fysies-chemiese eigenschappen van nitrobenzol beïnvloedde,

voerden wij een reeks bepalingen der dichtheid uit aan een preparaat, dat in een dichtgesmolten glazen kolfje gedurende twee maanden aan het daglicht blootgesteld was geweest. (April—Junie 1932). Het smeltpunt bleek binnen de waarnemingsfouten onveranderd te zijn: $5.76^{\circ} \text{C.} \pm 0.01$ (in waterstof). De kleur was duidelijk dieper geel, dan die van het in het donker bewaarde preparaat.

Tabel 8 bevat de resultaten der aan dit preparaat uitgevoerde metingen. Zoals we in de laatste Kolom zien, zijn de afwijkingen tussen de gevonden en de met vergelijking (3) berekende specifieke volumina alle naar dezelfde kant gericht en doorgaans enkele eenheden der vijfde decimaal negatief groter, dan die in Kolom 4 van Tabel 6.

TABEL 8.

Dichtheid, resp. Spec. Volume van Nitrobenzol, dat gedurende twee maanden (April—Junie 1932) aan het licht blootgesteld was geweest, tussen 4 en 20°C.

| Temp. in C.° | Dichtheid D_4° | Spec. Volume v gev. | Spec. Volume v ber. met (3) | $\frac{v}{\text{gev.} - \text{ber.}}$ $\times 10^5$ |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------------|--|
| 3.95 | 1.21927 | 0.82016 | 0.82022 | — 6 |
| 4.94 | 1.21827 | 0.82084 | 0.82088 | — 4 |
| 5.94 | 1.21727 | 0.82151 | 0.82155 | — 4 |
| 6.94 | 1.21626 | 0.82219 | 0.82222 | — 3 |
| 7.93 | 1.21527 | 0.82286 | 0.82288 | — 2 |
| 8.93 | 1.21429 | 0.82353 | 0.82356 | — 3 |
| 9.93 | 1.21330 | 0.82420 | 0.82423 | — 3 |
| 10.42 | 1.21279 | 0.82455 | 0.82456 | — 1 |
| 11.43 | 1.21180 | 0.82522 | 0.82524 | — 2 |
| 12.44 | 1.21081 | 0.82589 | 0.82592 | — 3 |
| 13.44 | 1.20981 | 0.82658 | 0.82660 | — 2 |
| 14.44 | 1.20881 | 0.82726 | 0.82728 | — 2 |
| 15.45 | 1.20781 | 0.82794 | 0.82796 | — 2 |
| 16.45 | 1.20682 | 0.82862 | 0.82864 | — 2 |
| 17.45 | 1.20583 | 0.82930 | 0.82932 | — 2 |
| 19.96 | 1.20338 | 0.83099 | 0.83102 | — 3 |

Met enige voorzichtigheid — omdat de verschillen zo gering zijn — kunnen wij dus besluiten, dat de dichtheid van dit preparaat, dat aan het

licht blootgesteld was geweest, iets groter is, dan die van het zuivere, in het donker bewaarde. Dit vindt misschien zijn oorzaak in de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid polymerisatieprodukten, welke eveneens voor de diepere kleur verantwoordelijk kan zijn.

III. Bepalingen der Dichtheid van Nitrobenzol door andere Auteurs.

A. Metingen van M. WOLFKE en J. MAZUR.

Terwijl wij nu de bepalingen der dichtheid van M. WOLFKE en J. MAZUR aan een nadere beschouwing onderwerpen, stellen wij de bespreking van hun overige metingen, uit welke zij tot allotropie bij vloeistoffen menen te mogen besluiten, tot later uit, evenals een overzicht der door andere onderzoekers naar aanleiding van W. en M.'s bevindingen, uitgevoerde onderzoekingen.

Ter vergelijking met de door ons gevonden dichtheden, hebben wij in Tabel 9 in de tweede Kolom de door W. en M.¹⁾ gevonden waarden bij de in de eerste Kolom vermelde temperaturen aangegeven en in de derde Kolom de door ons met behulp van verg. (3) berekende dichtheden bij diezelfde temperaturen.

Bij het beoordelen van de overeenstemming van resultaten van verschillende onderzoekers moet men bedenken, dat einduitkomsten, verkregen door metingen, bij welke dezelfde instrumenten gebruikt worden

TABEL 9.

Dichtheid van Nitrobenzol.

| Temp. in C.° | $D_4^{t^\circ}$ volgens W. en M. | $D_4^{t^\circ}$ ber. met verg. (3) | $D_4^{t^\circ}$ ber. met verg. (4) |
|--------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 6.43 | 1.2413 | 1.21672 | 1.21644 |
| 7.16 | 1.2351 | 1.21600 | 1.21572 |
| 8.54 | 1.2246 | 1.21463 | 1.21435 |
| 9.02 | 1.2205 | 1.21416 | 1.21388 |
| 9.40 | 1.2173 | 1.21378 | 1.21350 |
| 9.60 | 1.2145 | 1.21358 | 1.21330 |
| 10.76 | 1.2130 | 1.21244 | 1.21216 |
| 15.72 | 1.2075 | 1.20753 | 1.20725 |
| 19.65 | 1.2033 | 1.20364 | 1.20337 |

¹⁾ Z. Physik. 74, 110 (1932).

en eenzelfde nauwkeurigheid is bereikt, nog verschillen kunnen vertonen, t.g.v. de persoonlijke fout van de experimentator.

Daarbij kan een eventuele systematische fout in de temperatuurmeting komen, als gevolg van begrensde nauwkeurigheid van de controle der temperatuurschaal van de gebruikte thermometers door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt, welke zeker $\pm 0.01^\circ \text{C}$. kan bedragen. Dit beïnvloedt de dichtheid van nitrobenzol in de vijfde decimaal.

Om deze redenen beschouwen wij de met behulp van verg. (3) berekende specifieke volumina en dichtheden in absolute zin nauwkeurig tot op enkele eenheden der vijfde decimaal.

De door WOLFKE en MAZUR voor hun metingen der dichtheid gebruikte apparatuur laat, wat afmetingen aangaat, een nauwkeurigheid in de dichtheid toe van ongeveer 0.1% . Een eventuele systematische fout in de temperatuurmeting van $\pm 0.01^\circ \text{C}$. speelt dan geen rol.

Zoals we zien, is bij de hoogste twee temperaturen, in Tabel 9 vermeld, de afwijking tussen de door M. WOLFKE en J. MAZUR en door ons gemeten dichtheden, niet belangrijk; naarmate de temperaturen lager zijn, worden de verschillen groter, zodat beneden 9°C . reeds afwijkingen in de tweede decimaal voorkomen.

Bij het vastleggen der afhankelijkheid tussen dichtheid en temperatuur in een grafiek door WOLFKE en MAZUR, komen twee rechten voor de dag, welke verlengden elkaar bij ongeveer 9.6°C . snijden. Deze temperatuur beschouwen zij, mede op grond van hun metingen van diëlektricitetskonstante en soortelijke warmte, aan nitrobenzol uitgevoerd, als overgangspunt van een vloeistofmodifikatie in een andere.

Dat het trekken van een besluit uit een reeks metingen aan de hand van een grafiese voorstelling der uitkomsten dier metingen niet steeds betrouwbaar is, bewijzen wel de mededelingen van MENZIES en LACOSS¹⁾, die tot het bestaan van een overgangspunt in vloeibaar benzol besluiten, op grond van het feit, dat de door verschillende onderzoekers gemeten fysiese eigenschappen van deze stof, in hun temperatuurafhankelijkheid niet door één enkele rechte kunnen worden voorgesteld. Daarvoor zijn in het temperatuurinterval, $0-80^\circ \text{C}$. twee rechten nodig, die elkaar bij $\pm 40^\circ \text{C}$. snijden.

Berekent men uit het getallenmateriaal dier verschillende waarnemers interpolatieformules, dan blijft van het overgangspunt niets over.

Om die reden hebben wij uit de volledige reeks dichtheidsbepalingen, welke J. MAZUR in een voorlopige publikatie²⁾ geeft, — de dichtheden in de uitvoerige mededeling³⁾ van M. WOLFKE en J. MAZUR vermeld,

¹⁾ Proc. Nat. Acad. Sci. 18, 144 (1932).

²⁾ Acta physica polonica 1, 53 (1932).

³⁾ Z. Physik 74, 110 (1932).

vormen slechts een gedeelte van het experimentele materiaal —, de beide volgende vergelijkingen (5a) en (5b) berekend, welke het verband aangeven tussen dichtheid en temperatuur, resp. boven 10.76 (5a) en beneden 9.40° C. (5b):

$$D = 1.2126^5 - 0.00105 (t - 10.76) \dots\dots\dots (5a)$$

$$D = 1.2407^3 - 0.00788 (t - 6.43) \dots\dots\dots (5b)$$

(Tussen 9.40 en 10.76° C. liggen de door WOLFKE en MAZUR gevonden dichtheden volgens hun eigen zeggen, onregelmatig ¹⁾; deze zijn daarom bij de berekening der interpolatieformules niet gebruikt.)

TABEL 10a.

Dichtheid van Nitrobenzol bij verschillende temperaturen volgens M. WOLFKE en J. MAZUR.

| Temp. in C.° | D ₄ ^o gev. | D ₄ ^o ber. met (5a) | D ₄ ^o (gev.—ber.) × 10 ³ |
|--------------|----------------------------------|---|--|
| *9.60 | 1.2145 | 1.2139 | + 6 |
| *9.72 | 1.2121 | 1.2137 | — 16 |
| *9.91 | 1.2103 | 1.2135 | — 32 |
| *10.16 | 1.2089 | 1.2133 | — 44 |
| 10.76 | 1.2130 | 1.2127 | + 3 |
| 12.86 | 1.2105 | 1.2104 | + 1 |
| 13.21 | 1.2097 | 1.2101 | — 4 |
| 13.57 | 1.2096 | 1.2097 | — 1 |
| 13.82 | 1.2095 | 1.2094 | + 1 |
| 14.13 | 1.2092 | 1.2091 | + 1 |
| 15.52 | 1.2076 | 1.2077 | — 1 |
| 15.72 | 1.2075 | 1.2074 | + 1 |
| 16.64 | 1.2063 | 1.2065 | — 2 |
| 17.51 | 1.2057 | 1.2056 | + 1 |
| 17.87 | 1.2050 | 1.2052 | — 2 |
| 19.65 | 1.2033 | 1.2033 | ± 0 |
| 19.67 | 1.2032 | 1.2033 | — 1 |
| 20.00 | 1.2030 | 1.2030 | ± 0 |
| 23.91 | 1.1989 | 1.1988 | + 1 |
| 30.01 | 1.1925 | 1.1924 | + 1 |

¹⁾ Z. Physik 74, 110 (1932); speciaal pag. 120.

Tabel 10b.

Dichtheid van Nitrobenzol bij verschillende temperaturen volgens
M. WOLFKE en J. MAZUR.

| Temp. in C.° | $D_4^{1^\circ}$ gev. | $D_4^{1^\circ}$ ber. met (5b) | $D_4^{1^\circ}$ (gev.—ber.) $\times 10^3$ |
|--------------|----------------------|-------------------------------|--|
| 6.43 | 1.2413 | 1.2407 | + 6 |
| 7.06 | 1.2359 | 1.2358 | + 1 |
| 7.15 | 1.2352 | 1.2352 | + 1 |
| 7.16 | 1.2351 | 1.2350 | + 1 |
| 7.41 | 1.2314 | 1.2330 | — 16 |
| 7.71 | 1.2304 | 1.2306 | — 2 |
| 8.54 | 1.2446 | 1.2241 | + 5 |
| 8.89 | 1.2221 | 1.2213 | + 8 |
| 8.93 | 1.2216 | 1.2210 | + 6 |
| 9.02 | 1.2205 | 1.2203 | + 2 |
| 9.12 | 1.2193 | 1.2195 | — 2 |
| 9.18 | 1.2188 | 1.2191 | — 3 |
| 9.26 | 1.2177 | 1.2184 | — 7 |
| 9.40 | 1.2173 | 1.2173 | \pm 0 |
| *9.60 | 1.2145 | 1.2157 | — 12 |
| *9.72 | 1.2121 | 1.2148 | — 27 |
| *9.91 | 1.2103 | 1.2133 | — 30 |
| *10.16 | 1.2089 | 1.2113 | — 24 |

Men kan de dichtheid-temperatuurlijn in het temperatuur-interval 6.43 tot 30.01° C. door twee rechten voorstellen, die elkaar bij 9.87° C. (M. WOLFKE en J. MAZUR: 9.6° C.) snijden. Boven 10.76° C. is de temperatuurcoëfficiënt der dichtheid: 0.00105 (WOLFKE en MAZUR: 0.0011), beneden 9.40° C. 0.00788 (WOLFKE en MAZUR: 0.0087).

Het verloop der door ons gevonden dichtheden met de temperatuur blijkt uit de waarde van $\frac{dv}{dt}$, de verandering van het specifieke volume met de temperatuur, welke grootte volgens vergelijking (3) afhankelijk van de temperatuur is. De gemiddelde waarde tussen 0 en 20° C. bedraagt 0.000673 cc./graad; het verschil met de uit vergelijking (5a) berekende waarde 0.000720, is gering vergeleken met de uit (5b) berekende: 0.005217 cc./graad.

In Tabel 10a zijn de met vergelijking (5a), in Tabel 10b de met (5b) berekende dichtheden naast de gevonden waarden aangegeven.

Bij de met * aangegeven temperaturen liggen de dichtheden onregelmatig; dit blijkt duidelijk uit de afwijkingen tussen gevonden en berekende waarden, in Kolom 4 vermeld.

Tevens zien wij, dat in het algemeen die verschillen bij temperaturen beneden 9.26° C. groter zijn dan bij die boven 10.76° C. Daar WOLFKE en MAZUR niet verschillende bepalingen bij dezelfde temperatuur vermelden, kan niet worden uitgemaakt, of dit toevallige afwijkingen zijn, misschien als gevolg van onjuiste temperatuurmeting, of dat de oorzaak te zoeken is in de samenstelling van de vloeistof zelve. Immers, dat de nitrobenzol, die WOLFKE en MAZUR voor hun metingen gebruikt hebben, niet aan hoge eisen, wat zuiverheid aangaat, voldeed, blijkt uit het door hen vermelde smeltpunt.

In hun uitvoerige mededeling geven genoemde onderzoekers een smeltpunt niet aan; zij delen slechts mede, dat dit lag tussen 5.50 en 6.01° C. ¹⁾

Hoe weinig scherp zij het smeltpunt van het door hen onderzochte preparaat definiëren, blijkt wel uit het volgende:

In een voorlopige mededeling ²⁾ wordt als definitief smeltpunt 5.5° C. genoemd, terwijl er nadrukkelijk op wordt gewezen, dat hun preparaat bij 5.7° C. duidelijk vloeibaar is.

In een derde publikatie ³⁾ deelt J. MAZUR mede, dat het smeltpunt bij 5.5° C. lag en het preparaat bij 5.6° C. duidelijk gesmolten was. Uit een latere mededeling van M. WOLFKE en S. ZIEMECKI ⁴⁾ krijgt men de indruk, dat het preparaat reeds bij 5.8° C. vast werd.

Wanneer wij, volgens deze opgaven, als waarschijnlijk smeltpunt van hun nitrobenzolpreparaat 5.5° C. aannemen, is dit belangrijk lager, dan de door ons vastgelegde waarde 5.76° C. ± 0.01 (in waterstof).

Dat de brekingsindex van hun materiaal gedurende hun metingen onveranderd gelijk bleef aan de in de Tabellen van LANDOLT—BÖRNSTEIN opgegeven waarde, is een bewijs voor de juiste wijze van bewaren van het nitrobenzol (in toegesmolten bolletjes), maar zegt niets omtrent de zuiverheid van de stof; men vergelijkte het in LANDOLT—BÖRNSTEIN vermelde smeltpunt van nitrobenzol:

8.70° C. ⁵⁾

Aan de hand der gegevens uit de literatuur omtrent de smeltpuntsverlaging van nitrobenzol, ten gevolge van opgelost water, afkomstig

¹⁾ Z. Physik **74**, 110 (1932); speciaal pag. 119.

²⁾ Nature **127**, 893 (1931).

³⁾ Acta physica polonica **1**, 53 (1932).

⁴⁾ Acta physica polonica **1**, 271 (1932).

⁵⁾ Physikalisch-Chemische Tabellen I, 5e druk, 1923, pag. 373.

van TURNER en POLLARD ¹⁾, SIDGWICK en EWBANK ²⁾, ROBERTS en BURY ³⁾ en SMITS en GERDING ⁴⁾ berekenen wij voor de verzadigingsconcentratie aan water in het nitrobenzol-watermengsel bij het smeltpunt de waarde 0.13 gewichtsprocent.

(Hierbij is aangenomen, dat het opgeloste water niet geassocieerd is).

Uit het smeltpunt van ons zuivere nitrobenzol en van een met water verzadigd preparaat (5.3° C.), berekenen wij voor de oplosbaarheid ongeveer 0.12 gewichtsprocent. Dit preparaat werd bij onderkoeling troebel, ten gevolge van afgescheiden water.

In de onderstelling, dat het door M. WOLFKE en J. MAZUR voor hun bepalingen der dichtheid gebruikte materiaal als verontreiniging water bevatte, berekenen wij de hoeveelheid, die daarvan aanwezig was, op 0.05 gewichts %, dus op hetzelfde bedrag als in het door ons opzettelijk met water bevochtigde nitrobenzol.

In Kolom 4 van Tabel 9 zijn de met interpolatieformule (4) voor dit mengsel berekende dichtheden bij de in Kolom 1 aangegeven temperaturen vermeld, waardoor een vergelijking der dichtheden van preparaten met ongeveer hetzelfde smeltpunt mogelijk is. De verschillen zijn ook nu, in het bijzonder bij de lage temperaturen, groot.

Omtrent de oorzaak van deze belangrijke afwijkingen laat zich niets zeggen. De wijze van temperatuurregeling, zoals die door M. WOLFKE en J. MAZUR bij hun metingen der dichtheid is gevolgd, is niet vrij van bedenkingen; het blijft zeer de vraag, of de vloeistof in de dilatometer snel genoeg de temperatuur van het omringende bad aannam, daar genoemde onderzoekers een regelmatige temperatuursverhoging van de koelvloeistof van 2° C. per uur noemen.

Een fout in de temperatuurmeting van enkele tienden graden C., beïnvloedt de dichtheid van nitrobenzol in de 4e decimaal, zodat hierdoor de verschillen niet verklaard kunnen worden.

De wijze van bereiding van het door WOLFKE en MAZUR gebruikte nitrobenzol sluit echter de mogelijkheid niet uit, dat naast water een andere stof als verontreiniging aanwezig is geweest. Of de voor de bereiding van het nitrobenzol gebruikte benzol thiopheen vrij was, is niet vermeld. Het is dan niet onmogelijk, dat hun materiaal een „agent minéralisateur” bevat heeft, dat de vorming van een tweede modifikatie van het vloeibare nitrobenzol kan hebben begunstigd. Te meer dringt zich dan de vraag op, of aan de door WOLFKE en MAZUR als „unregelmässig liegend” genoemde punten werkelijke betekenis gehecht kan worden.

¹⁾ J. Chem. Soc. **105**, 1751 (1914).

²⁾ J. Chem. Soc. **125**, 2268 (1925).

³⁾ J. Chem. Soc. **123**, 2037 (1923).

⁴⁾ Z. physik. Chem. (A) **160**, 231 (1932).

B. Andere Metingen der Dichtheid van Nitrobenzol.

Gezien het feit, dat in de literatuur zoveel verschillende waarden voor het smeltpunt van nitrobenzol voorkomen (vgl. blz. 19), behoeven we ons niet te verwonderen, wanneer we eveneens zeer uitéénlopende waarden voor de dichtheid aantreffen.

Deze zijn vermeld in de Tabellen 11 en 12. De eerste bevat de dichtheden, gevonden door die onderzoekers, welke hun experimenten hebben uitgevoerd met de bedoeling, het bestaan van de „knik” in de dichtheid-

TABEL 11.

Dichtheid van Nitrobenzol bij verschillende Temperaturen.

| Naam van de onderzoeker | Dichtheid gev. | Dichtheid $D_4^{20^\circ}$ ber. met (3) | Bijzonderheden |
|--|---|---|-------------------------------------|
| MASSY, WARREN en WOLFENDEN ¹⁾ | $D_4^{6.03^\circ}$: 1.2170 | 1.21712 | Smp. $5.77^\circ \pm 0.02$ C. |
| | $D_4^{14.02^\circ}$: 1.2097 | 1.20921 | $\frac{dv}{dt} = 0.0,621$ cc./graad |
| MURAKAMI ²⁾ | $D_4^{20^\circ}$: 1.2030 | 1.20329 | Smp. 5.67° C. |
| NEWTON FRIEND ³⁾ | $D^{6.6^\circ}$: 1.2168 (in lucht) | 1.21656 | Smp. 5.3° C. |
| | $D^{15.4^\circ}$: 1.2082 (in lucht) | 1.20785 | $\frac{dv}{dt} = 0.0,671$ cc./graad |
| BRAUNE en GIERTZ ⁴⁾ | $D^{5.6^\circ}$: 1.2173 | 1.21755 | Smp. 5.63° C. |
| | $D^{20.0^\circ}$: 1.2035 | 1.20329 | $\frac{dv}{dt} = 0.0,654$ cc./graad |
| | $D^{5.8^\circ}$: 1.2163 | 1.21736 | 0.2% water |
| WELLM ⁵⁾ | $D^{18.1^\circ}$: 1.2038 | 1.20517 | $\frac{dv}{dt} = 0.0,690$ cc./graad |
| | $D^{4.90^\circ}$: 1.2179 | 1.21824 | Smp. $5.6-5.7^\circ$ C. |
| | $D^{19.80^\circ}$: 1.2035 | 1.20349 | $\frac{dv}{dt} = 0.0,659$ cc./graad |

¹⁾ J. Chem. Soc. 91 (1932).²⁾ Bull. Chem. Soc. Japan 7, 216 (1932).³⁾ Nature 129, 471 (1932).⁴⁾ Z. physik. Chem. (A) 161, 389 (1932).⁵⁾ Z. physik. Chem. (B) 19, 113 (1932).

temperatuurlijn, door M. WOLFKE en J. MAZUR gevonden, te controleren.

Tabel 12 bevat de waarden der dichtheid van nitrobenzol, door vroegere waarnemers gevonden.

In de tweede Kolom van Tabel 11 zijn de dichtheden, door de in de eerste Kolom genoemde onderzoekers gevonden, vermeld en in de derde de door ons, met behulp van vergelijking (3) berekende waarden. In de laatste Kolom is, behalve het smeltpunt van het gebruikte preparaat, de waarde van $\frac{dv}{dt}$, de temperatuurcoëfficiënt van het specifiek volume, aangegeven.

Slechts NEWTON FRIEND berekent uit zijn gevonden dichtheden een interpolatieformule (van lineaire aard). De overige onderzoekers geven het verband tussen dichtheid en temperatuur alleen in een grafiek, als een rechte lijn, weer.

Deze lineaire afhankelijkheid der dichtheid van de temperatuur is een gevolg van de geringe nauwkeurigheid der uitgevoerde metingen. Wanneer wij uit onze gevonden dichtheden bij de verschillende temperaturen een eerste graads vergelijking opstellen tussen specifiek volume en temperatuur van de volgende vorm:

$$v_t = 0.81755^9 + 0.0_36728 t,$$

bedragen de afwijkingen tussen de gevonden en de berekende waarden slechts enkele eenheden der 5e decimaal. Deze verschillen vertonen echter een duidelijke gang.

Uit bovenstaande vergelijking berekenen wij voor $\frac{dv}{dt}$ de waarde 0.0₃6728 cc./graad, welke kan dienen ter vergelijking met de in Tabel 11, Kolom 4, vermelde.

Wanneer men de smeltpunten der gebruikte preparaten vergelijkt met de door ons gevondene, $5.76^\circ \text{ C.} \pm 0.01$ (in waterstofatmosfeer), maakt het door MASSY c.s. onderzochte preparaat de meest gunstige indruk, wat zuiverheid aangaat. Ook aan de temperatuurmeting hebben zij de nodige zorg besteed. De gebruikte pyknometer liet een nauwkeurigheid bij het bepalen der dichtheid toe van enkele eenheden van de 5e decimaal, welke precisie zij echter niet bereikt hebben. Toch bedragen de afwijkingen met door ons gevonden waarden enige eenheden van de 4e decimaal.

MURAKAMI vermeldt niets naders omtrent zijn apparatuur.

Wanneer wij het smeltpunt van het door NEWTON FRIEND gebruikte nitrobenzol (5.3° C.) vergelijken met de door ons op blz. 43 vermelde waarde voor een met water verzadigd preparaat (5.3° C.), verwachten wij niet ver gaande overeenstemming van de door hem gevonden dichtheden

met de onze, aan een zuiver preparaat bepaalde. Bij omrekening van de door hem (in lucht) gevonden waarden der dichtheid vinden wij de waarden $D_{4^{\circ}}^{6.6^{\circ}} = 1.2165$ en $D_{4^{\circ}}^{15.4^{\circ}} = 1.2079$, waarden, die opmerkelijk goed overeenkomen met de onze; de waarde van $\frac{dv}{dt}$ vertoont eveneens slechts geringe afwijking met de boven door ons berekende (gemiddelde) (0.0,673 cc./graad).

De door BRAUNE en GIERTZ aan hun met CaCl_2 gedroogd nitrobenzol gemeten dichtheden, evenals de door WELLM bepaalde, verschillen in de 4e decimaal van onze waarnemingen.

TABEL 12.

Dichtheid van Nitrobenzol bij verschillende Temperaturen.

| Naam van de onderzoeker | Dichtheid gev. | Dichtheid $D_{4^{\circ}}^{\circ}$ ber. met (3) |
|--------------------------------------|---|---|
| BRÜHL ¹⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} : 1.2039$ | 1.20329 |
| PERKIN ²⁾ | $D_{4^{\circ}}^{4^{\circ}} : 1.2190$ | 1.21914 |
| | $D_{4^{\circ}}^{10^{\circ}} : 1.2128$ | 1.21320 |
| | $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} : 1.2031$ | 1.20329 |
| ARNDT ³⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20.0^{\circ}} : 1.20328$ | 1.20329 |
| G. W. A. KAHLBAUM ⁴⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20.0^{\circ}} : 1.20328$ | 1.20329 |
| FALK ⁵⁾ | $D_{4^{\circ}}^{18.1^{\circ}} : 1.2047$ | 1.20517 |
| WALDEN ⁶⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} : 1.2024$ | 1.20329 |
| DRUCKER en KASSEL ⁷⁾ | $D^{10^{\circ}} : 1.2125$ | 1.21320 |
| TYRER ⁸⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20.00^{\circ}} : 1.20323$ | 1.20329 |
| BRAMLEY ⁹⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} : 1.2021$ | 1.20329 |
| BRAND en KRAUTZ ¹⁰⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} : 1.2033$ | 1.20329 |
| DI CARLI ¹¹⁾ | $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} : 1.2032$ | 1.20329 |

¹⁾ Z. physik. Chem. 16, 193 (1895).

²⁾ J. Chem. Soc. 69, 1025 (1896).

³⁾ Diss. Basel 1897.

⁴⁾ Z. physik. Chem 26, 577 (1898).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 31, 806 (1909).

⁶⁾ Z. physik. Chem. 65, 129 (1909).

⁷⁾ Z. physik. Chem. 76, 367 (1911).

⁸⁾ J. Chem. Soc. 105, 2534 (1914).

⁹⁾ J. Chem. Soc. 109, 10 (1916).

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. 115, 143 (1927).

¹¹⁾ Gazz. chim. ital. 59, 502 (1929).

Eerstgenoemden bestudeerden bovendien een preparaat, waaraan 0.2% water was toegevoegd. Zij vermelden niet, of dit is uitgedrukt in gewichts- dan wel in volume-procenten. In het eerste geval is hun preparaat stellig aan water oververzadigd, in het tweede verzadigd. De dichtheid vinden zij belangrijk lager dan die van het gezuiverde preparaat; een knik in de dichtheid-temperatuurlijn treedt, evenals dit bij onze metingen aan een waterhoudend preparaat het geval was, *niet* op.

De onderzoekers, in Tabel 12 genoemd, hebben allen slechts bij één of twee temperaturen tussen 0 en 20° C. de dichtheid van nitrobenzol bepaald, zodat hun cijfers alleen als vergelijkingsmateriaal kunnen dienen.

Die, welke TYRER geeft, verdienen in het bijzonder onze aandacht. Noch op zijn thermometrie, noch op de door hem uitgevoerde bepalingen zelf, valt iets aan te merken. Wel is waar, geeft hij het smeltpunt van zijn materiaal niet op, maar aan de zuivering daarvan is de nodige zorg besteed:

“All the liquids used were highly purified. They were generally fractionally distilled or frozen, and, where possible, they were dried over phosphoric oxide. The fractionation was continued until a liquid of constant boiling point was obtained, and the density was unchanged by further distillation”¹⁾.

TYRER heeft, naast de in Tabel 12 vermelde dichtheid bij 20.00° C., de specifieke volumina tussen 12.95° en 60° C. gemeten, met behulp van een pyknometer volgens SPRENGEL, onder uitsluiting van vochtige lucht. Uit de gevonden specifieke volumina bij de verschillende waargenomen temperaturen in dit interval, berekende hij de volgende interpolatieformule:

$$v_t = 0.82634^3 + 0.0_367665 (t - 13) + 0.0_6162 (t - 13)^2.$$

Ter vergelijking zijn de verschillende waarden voor dichtheid en specifiek volume in Tabel 13 verenigd:

TABEL 13.

| | | gev. (TYRER) | ber. (TYRER) | ber. met (3) |
|--------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Dichtheid | $D_{4^{20.00^{\circ}}}$ | 1.20323 | 1.20324 | 1.20329 |
| Spec. Volume | $V_{12.95^{\circ}}$ | 0.82631 | 0.82631 | 0.82636 |
| | $V_{21.25^{\circ}}$ | 0.83198 | 0.83194 | 0.83191 |

¹⁾ J. Chem. Soc. 105, 2534 (1914); speciaal pag. 2538.

In alle drie gevallen bestaat er dus een zeer goede overeenstemming tussen de door TYRER en door ons bepaalde dichtheden (specifieke volumina).

De enige onderzoekers, behalve TYRER, die hun dichtheden in 5 decimalen nauwkeurig vermelden, zijn ARNDT en G. W. A. KAHLBAUM. Beider cijfers voor D_4^{20} zijn identiek. Hoogstwaarschijnlijk heeft KAHLBAUM de waarde, door ARNDT bepaald, van deze overgenomen.

ARNDT gaf echter zijn temperaturen slechts in 0.1°C . aan en verwaarloosde bovendien bij het ijken van zijn pyknometer de uitzetting van het glas. Dit laatste veroorzaakt toevallig in de dichtheid bij 20°C . slechts een fout, die niet groter is, dan ten hoogste één eenheid in de 4e decimaal, waarschijnlijk zelfs een, die slechts enkele eenheden in de 5e bedraagt. Ten gevolge van de onnauwkeurige temperatuurmeting, moet ARNDT de dichtheid als 1.2033 opgeven, in goede overeenstemming met de door ons gevondene 1.20329. De door ARNDT gebruikte nitrobenzol was meermalen in het vacuüm gedestilleerd, waarbij aanraking met vochtige lucht zoveel mogelijk was vermeden.

Aan de dichtheden, door BRÜHL, FALK, BRAMLEY, DRUCKER en KASSEL, WALDEN en DI CARLI bepaald, kan grote waarde niet gehecht worden, daar of de thermometrie, of de gebruikte apparatuur, of de zuiverheid van het gebruikte preparaat te wensen liet. Vaak ontbreken hieromtrent zelfs nadere aanwijzingen.

Uit de mededeling van PERKIN krijgt men de indruk, dat hij met de uitzetting van zijn glazen pyknometer (SPRENGEL) niet rekening heeft gehouden, hetgeen — daar deze bij ongeveer 4°C . geijkt werd — een belangrijke fout kan veroorzaken.

De dichtheid, door BRAND en KRAUTZ vermeld, welke zeer goed met de door ons bepaalde overeenkomt, is het resultaat van metingen aan nitrobenzol, dat op twee verschillende wijzen was verkregen. In beide gevallen werd de zuivering — door destillatie en kristallisatie — voortgezet, tot zowel de brekingsindex als de dichtheid binnen de grens der nauwkeurigheid van de gebruikte apparatuur dezelfde bleef. Zo leverde een preparaat, uit benzol bereid, ten slotte de waarde $D_4^{20} = 1.2033$, een gezuiverd handelspreparaat 1.2033.

Omtrent de gebruikte pyknometer, alsmede over de thermometrie delen zij echter niets mede.

HOOFDSTUK III.

Metingen der Viskositeit.

I. *Precisie-Viskosimetrie.*

De meest gebruikte methode om de wrijvingscoëfficiënt van een vloeistof in absolute maat te meten, is de transpiratiemethode¹⁾, waarbij een bekend volume vloeistof onder bekende uitwendige drukking door een kapillair van bekende afmetingen stroomt en de doorstromingssnelheid wordt gemeten.

Aan de nauwkeurige uitvoering van dergelijke absolute metingen zijn vele moeilijkheden verbonden²⁾. Om die reden stelt men zich meestal tevreden met het verrichten van relatieve metingen, waarbij een veel grotere precisie bereikt kan worden³⁾. Men herleidt dan deze relatieve waarden tot absolute door een vloeistof, welker absolute viskositeitscoëfficiënt nauwkeurig kan worden bepaald (water), als standaardvloeistof te kiezen.

Bij de uitvoering dezer metingen maakt men meestal gebruik van de viskosimeter volgens Wl. OSTWALD⁴⁾.

De gevolgde methode berust op de geldigheid van de formule van POISEUILLE:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 l V} \dots\dots\dots (6).$$

Hierin stelt η de absolute viskositeitscoëfficiënt voor en V het volume van de, in de tijd t door een kapillair met straal r en lengte l onder een (tijdelijk gemiddelde) drukking p gestroomde vloeistof.

Voorwaarden voor de geldigheid van deze wet zijn:

- a. Aan de wand is de vloeistof in rust, de stroomsnelheid dus nul.
- b. De stroomlijnen lopen binnen de gehele lengte der kapillair evenwijdig.

¹⁾ O.a. BINGHAM en WHITE, Z. physik. Chem. **80**, 670 (1912).
HOSKING o.a. Phil. Mag. [6] **18**, 260 (1909).
²⁾ APPLEBEY, J. Chem. Soc. **103**, 2167 (1913).
BINGHAM, J. Rheology **1**, 433 (1930).
³⁾ APPLEBEY, J. Chem. Soc. **97**, 2000 (1910).
WASHBURN en WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. **35**, 737 (1913).
H. R. BRUINS, Dissertatie Utrecht, 1922.
⁴⁾ OSTWALD—LUTHER—DRUCKER, Physiko-Chem. Messungen, 5e druk, Leipzig, 1931, pag. 307.

Bij relatieve metingen mag verg. (6) gebruikt worden in de eenvoudige vorm:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{p t}{p_0 t_0} \dots\dots\dots (7)$$

De grootheden, met de index nul voorzien, hebben betrekking op de standaardvloeistof.

Meestal wordt de wet van POISEUILLE gebruikt in de vorm:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{s t}{s_0 t_0} \dots\dots\dots (8),$$

waarin s voorstelt de dichtheid van de onderzochte vloeistof en s_0 die van water.

Wanneer beide vloeistoffen onder eigen hydrostatiese druk door de kapillair stromen, geldt de betrekking:

$$p = h g s \quad \text{en} \quad p_0 = h_0 g_0 s_0,$$

waarin h voorstelt de tijdelik gemiddelde hoogte der vloeistofkolom in de viskosimeter en g de versnelling der zwaartekracht.

Ten gevolge van de werking van oppervlaktespanningen wordt de effectieve druk echter niet zonder meer gegeven door bovenstaande betrekking; aan h moet een korrektie aangebracht worden, welke, wanneer de onderzochte vloeistof een van water verschillende oppervlaktespanning bezit, niet gelijk zal zijn aan die, waarmee h_0 gekorrigeerd moet worden. Aan de betrekking

$$\frac{p}{p_0} = \frac{h g s}{h_0 g_0 s_0},$$

wordt dan niet voldaan en men mag dan ook niet, zonder de nodige korrekties aan te brengen, verg. (8) toepassen.

Bij de bespreking van de omstandigheden, waarop bij de uitvoering van relatieve metingen gelet moet worden, beperken wij ons eerst tot die bij eenzelfde temperatuur.

Uit verg. (6) zien wij, dat, wanneer een bepaald volume vloeistof onder verschillende drukkingen p door een kapillair stroomt, voorwaarde voor de geldigheid van de wet van POISEUILLE is: $p t = \text{konstant}$.

Aan GRÜNEISEN ¹⁾ is echter gebleken, dat dit produkt bij grotere stroomnelheid groter wordt, dat dus de stroming niet meer regelmatig plaats heeft. De stroomlijnen lopen niet meer evenwijdig aan elkaar; hoogst-

¹⁾ Wiss. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905).

waarschijnlijk treden aan de uiteinden van de kapillair wervelingen op, die meer of minder diep naar binnen dringen.

Men kan de stroomsnelheid verminderen door *a.* de lengte van de kapillair te vergroten; *b.* de diameter te verminderen en *c.* de hydrostatiese druk, waaronder de vloeistof stroomt te verkleinen, dit laatste bv. door de beide viskosimeterbollen dichter bij elkaar te brengen.

GRÜNEISEN heeft een betrekking afgeleid, waaraan voldaan moet zijn, wil de afwijking van de wet van POISEUILLE minder dan 0.1% bedragen. Ze luidt als volgt:

$$w_{0.001} = 6.6 \times 10^{-6} \frac{\eta \times s_{10}}{\eta_{10} \times s \times d} \left(\frac{1}{d} - 4.5 \right)^{2.08} \dots\dots (9)$$

Hierin stelt $w_{0.001}$ die stroomsnelheid voor, bij welke de afwijking 0.1% bedraagt; η en s zijn de viscositeit, resp. dichtheid der onderzochte vloeistof; η_0 en s_0 diezelfde grootheden voor water van 10° C.

Men moet de afmetingen van de viskosimeter zodanig kiezen, dat bij alle metingen de stroomsnelheid blijft beneden de waarde van $w_{0.001}$ volgens (9) berekend, wil men een afwijking van 0.1% vermijden.

Belangrijk is, dat men de kapillair aan de uiteinden geleidelik wijder laat worden. Plotselinge overgangen veroorzaken onregelmatige stroming. Men moet de diameter van de kapillair niet te klein maken, daar men dan veel hinder ondervindt van steeds onvermijdelijke stofjes, die de kapillair gedeeltelijk verstoppem en zodoende regelmatige afvloeijing verhinderen.

Zoals bij vergelijking van formule (6) en (8) blijkt, moeten de grootheden, r , l , V , g en h zowel tijdens de metingen aan de onderzochte vloeistof, als tijdens die aan water, dezelfde waarde bezitten. Dit is bij metingen met hetzelfde instrument bij éénzelfde temperatuur steeds het geval.

Ten gevolge van oppervlaktespanningen geeft gelijkheid van hydrostatiese druk h geen waarborg voor gelijkheid van effectieve druk p . De kapillaire krachten zullen de vloeistof in de kleine viskosimeterbol omhoog trachten te trekken, waardoor de werkelijke druk verlaagd wordt. Deze drukcorrectie is evenredig met de oppervlaktespanning van de vloeistof en afhankelijk van de afmetingen van de viskosimeter. De grootte van deze correctie kan experimenteel worden bepaald, als het verschil tussen de werkelijke p , die manometries gemeten wordt en het (tijdelijk gemiddelde) hoogteverschil h van de beide vloeistofoppervlakken in de viskosimeter.

Op de grootte van de effectieve druk zijn nog andere, toevallige, factoren van invloed:

De opstelling van de viskosimeter moet steeds dezelfde zijn. Een bepaalde afwijking uit de normale stand heeft de geringste verandering in

de gemiddelde druk ten gevolge, wanneer de beide viskosimeterbollen vertikaal boven elkaar zijn geplaatst ¹⁾.

Bij het meten moet steeds eenzelfde volume vloeistof in de viskosimeter gebracht worden. Maakt men de diameter van de benedenste bol voldoende groot en de vertikale afstand der beide bollen niet te klein, dan mogen de afwijkingen, die t.g.v. niet steeds identieke vulling in de grootte van de druk optreden, verwaarloosd worden.

Ten slotte moet men de nodige aandacht besteden aan het vermijden van toevallige fouten in temperatuur- en tijdmeting. De doorstromingstijd van water moet men herhaaldelijk kontroleren ²⁾.

Wil men de relatieve viskositeit van een vloeistof bij verschillende temperaturen t.o.v. elkaar meten, dan kan men eveneens de betrekking (8) gebruiken. Nu moeten echter meer korrekties aangebracht worden.

WASHBURN en WILLIAMS ²⁾ hebben met een kwartsviskosimeter de viskositeit van water bij 0°, 18° en 50° C. ten opzichte van die bij 25° C. nauwkeurig bepaald. De afmetingen van hun apparaat bleven prakties onveranderd ten gevolge van de zo geringe uitzettingscoëfficiënt van kwarts. Zij behoefden slechts korrekties aan te brengen voor de verandering van de oppervlaktetspanning van water met de temperatuur en voor die van de effectieve druk, als gevolg van de uitzetting (inkrimping) der vloeistof in de grote viskosimeterbol, waardoor het hoogteverschil verkleind (vergroot) wordt.

Is de viskosimeter niet van kwarts, doch van glas vervaardigd, dan moet rekening worden gehouden met de uitzetting van het glas. Zoals we uit betrekking (6) zien, wordt de correctie t.g.v. verandering van de straal der kapillair juist gekompenseerd door die t.g.v. verandering in haar lengte en door de volumeverandering van de kleine viskosimeterbol. De faktor $\frac{\pi r^4}{lV}$ blijft dus bij de verschillende temperaturen onveranderd.

De correctie, welke aan h moet worden aangebracht als gevolg van de volumeverandering van de vloeistof in de viskosimeter bij metingen bij verschillende temperaturen, behoort feitelijk berekend te worden uit het verschil in uitzetting tussen vloeistof en glas; daar de laatste klein is t.o.v. die van de vloeistof, mag ze verwaarloosd worden.

Een verandering van de lengte der kapillair, waardoor h beïnvloed kan worden, valt meestal buiten de nauwkeurigheid der proeven.

Bij de door ons uitgevoerde metingen hebben wij de verlangde precisie op 0.05% gesteld.

¹⁾ H. G. DE JONG, Dissertatie Utrecht, 1921.

²⁾ WASHBURN en WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 35, 737 (1913).

II. Apparatuur en Methodiek.

A. Apparatuur.

De viskositeitsmetingen werden uitgevoerd met een viskosimeter volgens WI. OSTWALD ¹⁾, van glas vervaardigd (Fig. 3). De doorstromingstijd der onderzochte vloeistoffen varieerde tussen 310 en 720 sekonden. Bij de vervaardiging werd zorg gedragen, dat de kapillair geleidelijk in de wijdere buis overging, waarbij de merkstreep op de verwijding was aangebracht. Wanneer men deze op de kapillair zelve etst, wordt het lastig, het juiste tijdstip waar te nemen, waarop de vloeistof het merkteken passeert.

De lengte der kapillair bedroeg 15.5 cm.; de straal van de grote „bol”, horizontaal gemeten, 4 cm. en vertikaal 3 cm.; de vertikale afstand tussen de beide „bol”-middelpunten was 14 cm. Het volume van de kleine „bol” bedroeg ongeveer 1.8 cc.

De diameter der kapillair bepaalden wij door uitwegen met kwik: in de kapillair brachten wij een kwikdruppel, welks lengte wij nauwkeurig bepaalden op verschillende plaatsen in de kapillair. Uit twee onafhankelijk van elkaar uitgevoerde metingen vonden wij voor de diameter 0.0413 en 0.0414 cm.

Bij deze afmetingen van de viskosimeter is de grenssnelheid van water bij 20° C., waarbij de afwijking van de wet van POISEUILLE 0.1% bedraagt, volgens de formule van GRÜNEISEN:

$$w_{0.001} = 6.6 \times 10^{-6} \frac{\eta_{20} \times s_{10}}{\eta_{10} \times s_{20} \times d} \left(\frac{1}{d} - 4.5 \right)^{2.08} = 26.9 \text{ cm./sek.}$$

Hierin zijn de volgende waarden voor viskositeit, resp. dichtheid van water gebruikt:

$$\begin{aligned} \eta_{20^\circ} &= 0.01006 \text{ } ^2); & \eta_{10^\circ} &= 0.01311 \text{ } ^2) \\ s_{20^\circ} &= 0.9971 & ; & s_{10^\circ} = 0.9985 \text{ (in lucht).} \end{aligned}$$

De werkelijke stroomsnelheid van water kunnen wij berekenen uit de volgende betrekking:

$$w_{\text{gev.}} = \frac{V}{\pi r^2 t} \quad (V = \text{doorgestroomd volume vloeistof})$$

of, daar

$$\begin{aligned} \eta_{20^\circ} &= \frac{h g s_{20} \pi r^4 t}{8 l V} \text{ is,} \\ w_{\text{gev.}} &= \frac{h g s_{20} r^2}{8 l \eta_{20}}. \end{aligned}$$

¹⁾ OSTWALD—LUTHER—DRUCKER, Physiko-Chem. Messungen, 5e druk, Leipzig, 1931, pag. 307.

²⁾ HOSKING, Phil. Mag. [6] 18, 260 (1909).

Men vindt de waarde 4.7 cm./sek., waaruit volgt, dat de afwijking van de wet van POISEUILLE ver beneden 0.1% blijft.

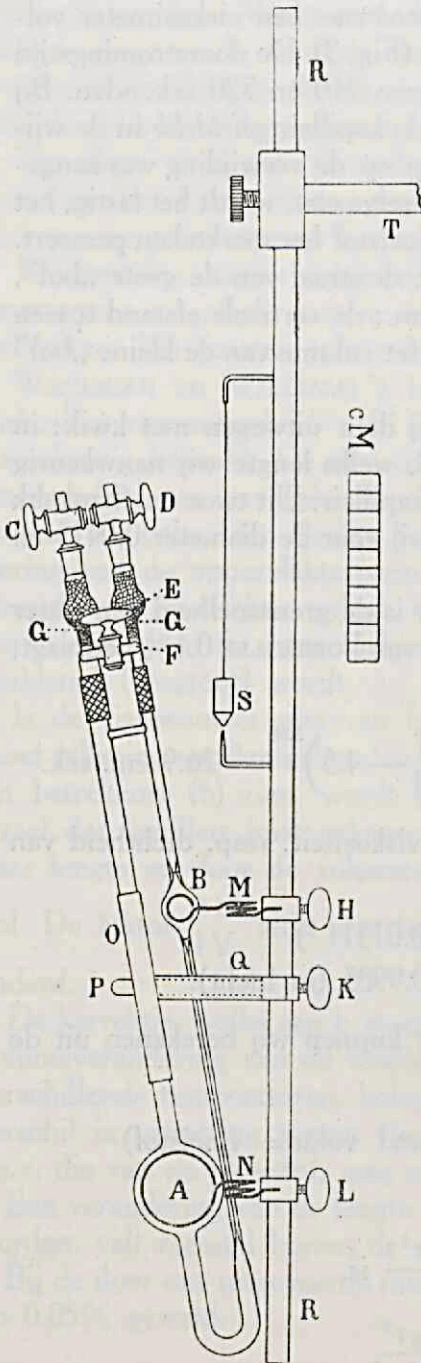
Daar water c.p. een grotere stroomsnelheid bezit dan nitrobenzol, zal bij onze metingen aan deze vloeistof met nog groter nauwkeurigheid aan genoemde wet voldaan zijn.

Tijdens de metingen aan nitrobenzol was de viskosimeter afgesloten met een droogapparaatje (afgebeeld in Fig. 3), gevuld met P_2O_5 . Wattenproppen verhinderden, dat P_2O_5 in het toestel geraakte.

Bij de metingen aan water sloten wij beide benen van de viskosimeter losjes met een wattenpropje.

Om zekerheid te hebben, dat ons apparaat steeds dezelfde stand innam tijdens de metingen, klemden wij het in een speciaal daartoe vervaardigd statief¹⁾ (Fig. 3). Aan de staaf R was een horizontale arm T bevestigd, welke door middel van een glijdend stuk langs de ijzeren staaf R op en neer geschoven en gedraaid kan worden. De ijzeren grondplaat, die met de staaf één geheel vormt, klemden wij met zware schroeven op de werktafel vast. De beide „bollen” A en B van de viskosimeter werden door de veren N en M, welke middelpunten boven elkaar liggen, op dezelfde plaats gehouden. Het wijde been werd vastgeklemd tussen twee brede repen koper, welke door middel van schroef K langs het statief bewogen konden worden.

Tijdens de gehele duur van het viskosimetries onderzoek hielden de schroeven H, K en L onveranderd dezelfde stand.



Figuur 3

¹⁾ H. G. DE JONG, Dissertatie Utrecht, 1921.

Bij deze wijze van bevestiging neemt de viskosimeter steeds dezelfde plaats t.o.v. de staaf R in. De vertikale stand van het statief kontroleerden wij met het schietlood S.

Ten slotte brachten wij het statief steeds op dezelfde plaats in de thermostaat.

Daar de motor, die de roerders in deze laatste in beweging hield, op dezelfde werktafel was geplaatst als het statief, dat de viskosimeter droeg, was de opstelling niet absoluut trilvrij. Door kontrolemetingen aan water, waarbij wij die trillingen kunstmatig versterkten en verzwakten, overtuigden wij ons, dat deze invloed op de doorstromingstijd niet uitoefende.

Het volume van de door ons gebruikte pipet (19.036 cc.) was zó gekozen, dat de grote viskosimeterbol ongeveer tot halve hoogte werd gevuld. Eventuele veranderingen in het gepipetteerde vloeistofvolume hebben in dat geval de geringste invloed op de hoogte van de vloeistofkolom in de viskosimeter.

De doorstromingstijd maten wij met een stopwatch, welker schaal in 0.2 sekonden was verdeeld. Het instrument was voorzien van een z.g. „splitting index” en werd eerst gebruikt een kwartier, nadat het was opgewonden.

Voor de bijzonderheden omtrent thermostaat en temperatuurregeling, zie blz. 23.

De temperatuur kon binnen 0.01° C. konstant worden gehouden. Bij 20° C. waren de temperatuurschommelingen geringer, daar hier een regulator werd gebruikt.

Een lamp achter de thermostaat opgesteld, bevorderde de nauwkeurige waarneming van het ogenblik, waarop de vloeistof de merkstrepen passeerde.

B. Uitvoering der Metingen.

Aleer met de metingen aan nitrobenzol werd begonnen, maten wij de doorstromingssnelheid van water bij 20.00° C., welke temperatuur wij als standaardtemperatuur kozen.

Nadat een weinig alcohol in de viskosimeter was gebracht, voegden wij gekoncentreerd zuiver salpeterzuur toe. Onder warmteontwikkeling vormen zich zware bruine dampen van NO_2 , waardoor een grondige reiniging van het instrument bereikt wordt. Vervolgens lieten wij het enige tijd, met warm salpeterzuur gevuld, staan. Daarna spoelden wij achtereenvolgens met gedestilleerd water, absolute alcohol en absolute ether. Ter verwijdering van de ether persten wij lucht, die vooraf een met P_2O_5 gevulde en met watten afgesloten droogbuis passeerde, onder voorzichtige verwarming van de viskosimeter, door het instrument.

De bij de reiniging gebruikte vloeistoffen filtreerden wij vooraf door een gehard filter.

Het gedestilleerde water, waarmee wij de viskosimeter vervolgens vulden, was uitgekookt en tweemaal gefiltreerd. De gebruikte pipet was met salpeterzuur gereinigd en met gedestilleerd water gespoeld.

Twintig minuten, nadat de viskosimeter in de thermostaat was gebracht, begonnen wij onze waarnemingen.

De doorstromingstijd van water bepaalden wij in verschillende vullingen vóór de aanvang van de gehele reeks waarnemingen aan nitrobenzol. Tijdens deze metingen zelve en na afloop ervan, maten wij deze tijd opnieuw.

De volgende getallen geven een indruk van de onderlinge overeenstemming der gevonden tijden, in sekonden (de eerste doorvloeïngstijd telden wij nooit mede):

| | | | |
|--------------|-----------------------------|---------|--------|
| 1e vulling: | 309.4, 309.6, 309.6, 309.8. | gemidd. | 309.6. |
| 2e „ : | 309.5, 309.3, 309.5, 309.6. | „ | 309.5. |
| 3e „ : | 309.4, 309.7, 309.6, 309.6. | „ | 309.6. |
| tussentijds: | 309.7, 309.6, 309.6. | „ | 309.6. |
| na afloop: | 309.5, 309.8, 309.7, 309.6. | „ | 309.7. |

Het vullen van de viskosimeter met nitrobenzol geschiedde, onder uitsluiting van vochtige lucht, op de volgende wijze:

Om de uitvloeiopening der pipet, welke boven gesloten was met een droogbuis, met P_2O_5 gevuld, bevestigden wij een hulsje van gehard filterpapier, dat op zijn plaats werd gehouden d.m.v. een kort stukje rubberslang, welke de pipet verbond met een langere buis. Deze droeg aan het benedeneinde eveneens een dergelijk hulsje, dat met een dun koperdraadje om de buis was gebonden. Dit apparaat bevestigden wij met het geopende voorraadmorfje met nitrobenzol, met behulp van een T-vormige glazen buis, zodanig, dat de lange buis in de vloeistof reikte. Door aanzuigen van droge lucht werd dan de pipet met droge, dubbelgefiltreerde nitrobenzol gevuld. Onmiddellijk na de vulling van de viskosimeter, sloten wij deze weer met het droogapparaatje en brachten het toestel in de thermostaat.

Na twintig minuten begonnen wij met de meting der doorvloeïngstijden. Kontrôlebepalingen, met water uitgevoerd, overtuigden ons, dat deze tijden niet beïnvloed werden door de aanwezigheid van de nauwe boring in de kraan F van het droogapparaatje.

Wanneer de doorstromingstijden onderling slechts 0.1 sekonde of minder verschilden, verrichtten wij gewoonlijk drie waarnemingen, anders verscheidene bij eenzelfde temperatuur.

Vervolgens verlaagden wij de temperatuur van de thermostaat en maten, twintig minuten nadat deze konstant was geworden, de doorvloeïngstijd opnieuw. Op deze wijze werden met dezelfde vulling, tussen 20° en 3° C. ongeveer, een reeks waarnemingen uitgevoerd. Traden grote verschillen in t op, dan leegden wij de viskosimeter en vulden hem, na grondige reiniging opnieuw.

Tabel 14 bevat de waargenomen doorstromingstijden bij de hoogste en de laagste drie temperaturen, bij welke met de eerste nitrobenzolvulling werd gemeten.

TABEL 14.

| Temp. in C.° | Doorstromingstijd t in sek. | t gemidd. |
|--------------|---|-----------|
| 20.00 | 514.4, 514.5, 514.6, 514.5, 514.5, 514.5 | 514.5 |
| 17.95 | 533.8, 534.0, 534.0, 533.3, 533.5, 533.7 | 533.7 |
| 15.95 | 553.9, 553.9, 553.9 | 553.9 |
| 5.94 | 678.0, 678.3, 678.2, 678.2 | 678.2 |
| 4.94 | 693.2, 693.2, 693.0, 693.1 | 693.1 |
| 3.94 | 708.0, 707.9, 708.8, 708.7, 708.6, 708.8, 708.1 | 708.4 |

Het smeltpunt van de nitrobenzol werd na afloop van de gehele reeks viskositeitsmetingen bepaald. Dit bedroeg 5.76° C. ± 0.01 (in waterstof-atmosfeer).

C. De Korrekties.

1. De belangrijkste korrektie, wat grootte aangaat, die aan de doorstromingstijd aangebracht werd, is die t.g.v. kapillaire krachten. De effectieve druk, waaronder de vloeistoffen in een gegeven instrument stromen, is bij nitrobenzol verschillend van die bij water, omdat de oppervlaktespanningen dezer beide vloeistoffen niet gelijk zijn.

Wanneer de (tijdelijk gemiddelde) effectieve druk p wordt genoemd, het hoogteverschil h, de dichtheid der vloeistof, resp. van lucht s en λ, de oppervlaktespanning γ, geldt de betrekking:

$$p = h(s - \lambda) - k\gamma.$$

k is een konstante van de viskosimeter, welke wij bepaalden uit metingen van p en h bij 20° C. aan water.

Indien kapillaire krachten niet optraden, zou

$$p = h (s - \lambda) \text{ zijn.}$$

De werkzame drukking wordt dus verkleind in de verhouding

$$\frac{h (s - \lambda) - k\gamma}{h (s - \lambda)},$$

waardoor de doorvloeïngstijd in diezelfde mate vergroot wordt. Het bedrag δ_1 , waarmee de tijd t gekorrigeerd moet worden, is nu:

$$\delta_1 = - \frac{k \gamma t}{h (s - \lambda)} \text{ (uitgedrukt in sek.)}$$

De meting van de grootheden p en h geschiedde op de volgende wijze: Nadat de viskosimeter was gevuld en in de thermostaat gebracht, verbonden wij het nauwe been d.m.v. een dikwandige rubberslang met een open watermanometer; de diameter der benen bedroeg ruim 2 cm. Tussen viskosimeter en manometer was een driewegkraan geschakeld, die ons in staat stelde, de viskosimeter naar willekeur met de manometer of met een zuiginrichting te verbinden.

De vloeistof in de viskosimeter regelden wij achtereenvolgens, zowel op de beide merktekens, die bij de kleine bol waren aangebracht, als op verschillende plaatsen tussen deze in.

Het duurde gewoonlijk een uur, vóór er evenwicht was ingetreden tussen de hydrostatiese druk in de manometer en die in de viskosimeter, t.g.v. de aanwezigheid van de nauwe kapillair.

Met behulp van een kathetometer, die onbeweeglijk was opgesteld, lazen wij de volgende standen af:

- a. die van de vloeistof in de kleine viskosimeterbol, òp of tussen de beide merken;
- b. die der vloeistof in de grote viskosimeterbol en
- c. het hoogteverschil van het water in de manometer (waarbij de temperatuur werd genoteerd).

Het verschil tussen a en b leert ons het hoogteverschil h (uitgedrukt in cm. water van 20° C.) van de vloeistof in de viskosimeter; c geeft ons de grootte van de effectieve drukking p (uitgedrukt in cm. water van 4° C.), bij de verschillende standen a van het water in de kleine bol.

Daar we het tijdelijk gemiddelde van p en h moesten berekenen, maten wij vervolgens met de stopwatch de tijden, waarop de vloeistof de onder a genoemde standen passeerde.

De drukkingen p en h zetten wij in twee grafieken als ordinaten tegen de tijd als abscis af. Hieruit bepaalden wij de waarde van de tijdelijk gemiddelde druk p op 13.96 cm. water van 4° C. en die van het tijdelijk gemiddelde hoogteverschil h op 14.24 cm. water van 20° C.

Uit de betrekking $p = h (s - \lambda) - k\gamma$ berekenen wij dan voor k de waarde 3.24, waarbij gebruik is gemaakt van de volgende gegevens:

$$s = 0.9982.$$

$$\lambda = 0.0012.$$

$$\gamma = 0.074 \text{ gr./cm. }^1).$$

De grootte van de correctie δ_1 , die bij θ° C. aan de gevonden doorstromingstijd moet worden aangebracht, vindt men nu volgens:

$$\delta_1 = - \frac{k}{h} \frac{\gamma_\theta}{(s - \lambda)_\theta} t.$$

$\frac{k}{h}$ bezit de konstante waarde 0.226, wanneer γ in gr./cm. is uitgedrukt.

γ_θ , de oppervlaktespanning der onderzochte vloeistof bij de temperatuur θ° , berekenen wij met behulp van de volgende gegevens:

γ van water ¹⁾):

$$\gamma_{20.00^\circ} = 0.074 \text{ gr./cm.}$$

toeneming per graad temperatuurverlaging:

$$0.00016 \text{ gr./cm.}$$

γ van nitrobenzol: ²⁾

$$\gamma_{20.00^\circ} = 0.0439 \text{ gr./cm.}$$

toeneming per graad temperatuurverlaging:

$$0.00009 \text{ gr./cm.}$$

$(s - \lambda)_\theta$ stelt voor de dichtheid van de gemeten vloeistof in lucht bij θ° C.

De maximale waarde van δ_1 bedraagt bij onze viskositeitsmetingen ongeveer 1.7%.

Op het belang van deze correctie wordt doorgaans te weinig gelet.

2. Wanneer steeds in de viskosimeter eenzelfde volume vloeistof van 20° C. gebracht wordt, neemt deze bij temperaturen der meting lager dan 20° C. een geringere ruimte in, t.g.v. inkrimping van het glas en van de vloeistof zelve.

¹⁾ JAEGER, Z. anorg. allgem. Chem. **101**, 1 (1917);
MOSER, Ann. Phys. (4) **82**, 993 (1927).

²⁾ JAEGER, Z. anorg. allgem. Chem. **101**, 1 (1917).

Hierdoor wordt de hydrostatiese druk vergroot.

De volumeverandering van het glas verwaarlozen wij t.o.v. die van de vloeistof.

Stelt V het volume bij 20°C. der vloeistof in de viskosimeter voor, R de straal van de grote viskosimeterbol, h de gemiddelde vloeistofhoogte bij 20°C. en ΔV de volumeverandering bij afkoeling der vloeistof van 20° op $\theta^\circ \text{C.}$, dan bedraagt de toeneming van h , t.g.v. deze afkoeling:

$$\frac{-\Delta V}{\pi R^2}.$$

De bij $\theta^\circ \text{C.}$ waargenomen doorstromingstijd t moet dus vermeerderd worden met een bedrag

$$\delta_2 = - \frac{\Delta V}{\pi R^2 h} t \text{ (uitgedrukt in sek.)}$$

Daar $-\Delta V = \frac{\Delta v}{v} V$, als v voorstelt het spec. volume der vloeistof bij 20.00°C. en Δv de toeneming ervan bij verwarming van θ° tot 20°C. , kan men ook schrijven:

$$\delta_2 = + \frac{\Delta v V}{v \pi R^2 h} t = 0.106 \times \frac{\Delta v}{v} \times t.$$

De waarde 0.106 is bepaald met behulp van de volgende gegevens:

$$V = 19.04 \text{ cc.}$$

$$R = 2 \text{ cm.}$$

$$h = 14.24 \text{ cm.}$$

Om deze correctie klein te houden hebben wij R groot gekozen.

δ_2 bedraagt bij onze metingen ten hoogste 0.1% van de gemeten doorstromingstijd.

3. Bij de vulling van de viskosimeter moet men zorg dragen, dat de temperatuur der pipet en die van de gepipetteerde vloeistof 20°C. is, opdat steeds hetzelfde volume V (van 20°C.) aanwezig is. Om de fout te verkleinen, welke optreedt, indien aan deze voorwaarde niet is voldaan, kozen wij de diameter van de benedenste bol groot, 4 cm. Daar de temperatuur der werkkamer nooit belangrijk van 20°C. afweek, mocht de correctie voor de volumeverandering van het glas der pipet verwaarloosd worden. De te pipetteren vloeistof brachten wij eerst op ongeveer 20°C. ; een temperatuurverschil van 2°C. veroorzaakt een afwijking van 0.01% in de doorstromingstijd, zoals een eenvoudige berekening doet zien. Deze afwijking is niet van belang.

4. Water en nitrobenzol vloeien op verschillende wijze uit een pipet. Om het verschil in het uitgestroomd volume te bepalen, wogen wij (bij 18° C.) zowel van water als van nitrobenzol drie pipetvullingen. Als gemiddeld verschil in volume vonden wij 0.11%, hetgeen overeenkomt met een verschil in doorstromingstijd van 0.012%. Dit mogen wij verwaarlozen.

5. Ten gevolge van de verkorting van de glazen kapillair bij temperatuurverlaging, zal de hydrostatiese druk verkleind en dientengevolge de doorstromingstijd vergroot worden. De kleine korrekcie, waarmee de waargenomen tijd verminderd moet worden, valt echter binnen de proeffouten.

De laagste temperatuur, bij welke de viskositeit door ons is gemeten, bedraagt 3° C., de lengte der kapillair ongeveer 15 cm. Berekenen we, met een lineaire uitzettingskoefficiënt van glas 0.000009, de maximale procentuele fout, die in de doorstromingstijd kan optreden, dan vinden we daarvoor

$$17 \times 0.000009 \times 100 = 0.015\%,$$

welke wij verwaarloosden.

6. Bij de berekening der viskositeiten der onderzochte vloeistoffen moeten de dichtheden in lucht in rekening gebracht worden. Wanneer s de dichtheid in vakuo voorstelt en λ de dichtheid van lucht, geeft $s - \lambda$ de gezochte dichtheid in lucht aan. De korrekcies, welke wij bij de berekening der viskositeiten, aanbrachten, zijn de onder 1, 2 en 6 genoemde.

D. Berekening van de absolute Viskositeit van Nitrobenzol.

Zoals we op blz. 52 gezien hebben, kunnen wij, onder inachtneming van de nodige korrekcies bij het meten van de relatieve viskositeiten van nitrobenzol bij verschillende temperaturen t.o.v. elkaar, gebruik maken van de betrekking $\frac{\eta_{\theta}}{\eta_{20}} = \frac{s_{\theta} t_{\theta}}{s_{20} t_{20}}$, waarin η_{θ} voorstelt de viskositeit van nitrobenzol bij bepaalde temperatuur θ , betrokken op die van dezelfde vloeistof bij 20° C. (onze standaardtemperatuur).

s_{θ} en t_{θ} zijn de dichtheid der vloeistof in lucht, resp. de gekorrigeerde doorvloeijingstijd bij θ° C.; s_{20} en t_{20} diezelfde grootheden bij 20° C.

Bepaalt men nu tevens bij 20° C. de inwendige wrijving van nitrobenzol t.o.v. die van water bij diezelfde temperatuur, dan kan men, door substitutie van de absolute viskositeit van water bij 20° C., ook voor nitrobenzol de absolute waarden bij alle onderzochte temperaturen berekenen.

Ter verduideliking berekenen wij de absolute viskositeit van nitrobenzol bij 3.94° C. De waargenomen doorstromingstijd van nitrobenzol bij 3.94° C. is 708.4 sek. (blz. 57).

De grootte der korrekcie δ_1 bedraagt (blz. 59) bij 3.94° C.:

$$- 0.226 \times \frac{\gamma_\theta}{(s - \lambda)_\theta} t = - \frac{0.226 \times 0.0453 \times 708.4}{1.21792} = - 6.0 \text{ sek.}$$

$$\gamma_\theta = 0.0453 \text{ gr./cm.}$$

$$t = 708.4 \text{ sek.}$$

$$s_\theta = 1.21919 \text{ (ber. uit verg. 3 blz. 35).}$$

$$\lambda_\theta = 0.00127.$$

De grootte der korrekcie δ_2 bedraagt bij 3.94° C. (blz. 60).

$$+ 0.106 \times \frac{\Delta v}{v} \times t = + \frac{0.106 \times 0.01082 \times 708.4}{0.83103} = 1.0 \text{ sek.}$$

$$v_{3.94^\circ} = 0.82021 \quad (\text{ber. met verg. (3) blz. 35}).$$

$$v = v_{20.00^\circ} = 0.83103 \quad (\text{idem})$$

$$\Delta v = + 0.01082$$

$$t = 708.4 \text{ sek.}$$

De gekorrigeerde doorstromingstijd van nitrobenzol bij 3.94° C. is dan 703.4 sek.

De dichtheid in lucht bedraagt 1.21792.

De ongekorrigeerde doorstromingstijd van nitrobenzol bij 20.00° C. bedraagt 514.5 sek. $\delta_1 = - 4.2$ en $\delta_2 = \pm 0$ sek. De gekorrigeerde tijd is dan 510.3 sek.

De dichtheid in lucht is 1.20212.

De verhouding tussen de viskositeiten van nitrobenzol bij 3.94° en 20.00° C. is:

$$\frac{703.4 \times 1.21792}{510.3 \times 1.20212} = 1.3965.$$

De ongekorrigeerde doorstromingstijd van water bij 20.00° C. bedraagt 309.6 sek. De korrekcie $\delta_1 = - 5.2$ en $\delta_2 = \pm 0$ sek. De gekorrigeerde doorvloeïngstijd is nu 304.4 sek.

De dichtheid in lucht is 0.99703.

Nemen we voor de absolute viskositeit van water bij 20.00° C. de waarde 0.01006 ¹⁾, dan berekenen wij voor de absolute viskositeit van nitrobenzol bij 20.00° C.:

$$[\eta]_{20.00^\circ} = \frac{510.3 \times 1.20212}{304.4 \times 0.99703} \times 0.01006 = 0.02033^4.$$

De absolute viskositeit van nitrobenzol bij 3.94° C. bedraagt dan

$$[\eta]_{3.94^\circ} = 1.3965 \times 0.02033^4 = 0.02839^7$$

en de fluïditeit

$$\phi_{3.94^\circ} = \frac{1}{[\eta]_{3.94^\circ}} = 35.22.$$

In werkelijkheid zijn, zowel bij 20.00° als bij 3.94° C. verschillende doorvloeïngstijden gemeten met verschillende vullingen van de beide nitrobenzolpreparaten A en B.

Bij de definitieve berekening van η en ϕ hebben wij van die verschillende doorvloeïngstijden het gemiddelde genomen. Ten gevolge hiervan wijkt de uitkomst, in het volgende hoofdstuk vermeld, van de boven berekende waarde enigszins af.

III. *Definitieve Metingen der Viskositeit.*

A. Zuiver Nitrobenzol.

De viskositeit hebben wij bij verschillende temperaturen tussen 3 en 20° C. bepaald.

Van preparaat A, uit handelsnitrobenzol gezuiverd, zijn met drie verschillende vullingen, van B, dat uit benzol was bereid, slechts met één vulling de doorstromingstijden waargenomen. Deze tijden zijn vermeld in Kolom 2, 3, 4 en 5 van Tabel 15; de laatste Kolom bevat de gemiddelden van deze tijden (De doorstromingstijden, behorende bij temperaturen, die slechts 0.01° C. verschillen, zijn, evenals die temperaturen zelf, met akkolades samengevat).

Tabel 16 bevat de viskositeiten van zuiver nitrobenzol (η) bij verschillende temperaturen, betrokken op die van deze vloeistof bij 20.00° C. als eenheid.

¹⁾ Hosking, Phil. Mag. (6) 18, 260 (1909).

Tabel 17 geeft in Kolom 2 de absolute viskositeit van nitrobenzol, berekend met die van water bij 20.00° C. (0.01006)¹⁾ als eenheid, bij de temperaturen, vermeld in Kolom 1.

TABEL 15.

| Temp. in C.° | Doorstromingstijd t in sek. | | | | |
|--------------|-----------------------------|-------|---------|-------|-----------|
| | Prep. A | | Prep. B | | t gemidd. |
| 2.95 | — | 724.8 | — | — | 724.8 |
| 3.94 | 708.4 | 708.6 | 708.7 | 708.7 | 708.6 |
| 4.94 | 693.1 | 693.1 | — | 693.1 | 693.1 |
| { 5.93 | 678.4 } | — | — | 678.2 | 678.3 } |
| { 5.94 | 678.2 } | 678.1 | — | — | 678.2 } |
| { 6.93 | — | 664.0 | 664.0 | 663.7 | 663.9 } |
| { 6.94 | 663.8 | — | — | — | 663.8 } |
| 7.93 | 649.2 | 649.2 | 649.5 | 649.6 | 649.4 |
| { 8.92 | — | — | 636.3 | 636.4 | 636.4 } |
| { 8.93 | 636.1 | — | — | — | 636.1 } |
| 9.42 | 630.2 | — | — | 630.0 | 630.1 |
| 9.92 | 622.6 | — | — | 622.9 | 622.8 |
| 10.92 | — | — | 611.0 | 610.8 | 610.9 |
| 11.93 | 598.6 | — | — | 598.7 | 598.7 |
| { 12.93 | — | — | 587.5 | 587.2 | 587.4 } |
| { 12.94 | 587.2 | — | — | — | 587.2 } |
| 13.94 | 575.1 | — | — | 575.2 | 575.2 |
| 14.94 | — | — | 564.8 | 564.8 | 564.8 |
| 15.95 | 553.9 | — | 554.1 | — | 554.0 |
| 16.95 | — | — | — | 544.0 | 544.0 |
| 17.95 | 533.7 | — | 533.9 | — | 533.8 |
| 20.00 | 514.5 | 514.6 | 514.7 | 514.5 | 514.6 |

Kolom 3 bevat de reciproke waarden hiervan, de waarden der fluiditeit. Uit deze cijfers is met behulp van de methode der kleinste kwadraten, de volgende interpolatieformule²⁾ berekend:

$$\phi_{\theta} = 31.98^{\circ} + 0.80348 \theta + 0.002742 \theta^2 \dots \dots \dots (10),$$

waarin ϕ_{θ} de fluiditeit bij de temperatuur θ (in C.°) voorstelt.

¹⁾ Hosking, Phil. Mag. (6) 18, 260 (1909).

²⁾ Het cijfer ° in de eerste term na het = teken heeft slechts betekenis als afrondingscijfer bij de berekening van ϕ_{θ} .

De nauwkeurigheid, waarmee de door ons gevonden fluïditeiten bij de met behulp van vergelijking (10) berekende aansluiten, blijkt uit de laatste Kolom van Tabel 17.

Uit de vorm dezer interpolatieformule zien wij, dat, evenmin als bij de dichtheidsmetingen, van een knik in de viskositeit-temperatuurlijn tussen 3 en 20° C. sprake is.

TABEL 16.

Viskositeit van zuiver Nitrobenzol bij verschillende temperaturen ($\eta_{20^\circ} = 1$).

| Temp. in C.° | t ongekorr. | Korr. δ_1 | Korr. δ_2 | t gekorr. | Dichtheid in lucht | η ($\eta_{20^\circ} = 1$) |
|-----------------|----------------|---------------------|---------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 2.95 | 724.8 | — 6.0 | + 1.0 | 719.8 | 1.21890 | 1.4299 |
| 3.94 | 708.6 | — 6.0 | + 1.0 | 703.6 | 1.21792 | 1.3967 |
| 4.94 | 693.1 | — 5.9 | + 0.9 | 688.1 | 1.21693 | 1.3648 |
| 5.94 | 678.2 | — 5.7 | + 0.8 | 673.3 | 1.21596 | 1.3344 |
| 6.93 | 663.9 | — 5.6 | + 0.8 | 659.1 | 1.21498 | 1.3052 |
| 7.93 | 649.4 | — 5.4 | + 0.7 | 644.7 | 1.21398 | 1.2756 |
| 8.92 | 636.3 | — 5.3 | + 0.6 | 631.6 | 1.21303 | 1.2487 |
| 9.42 | 630.1 | — 5.3 | + 0.6 | 625.4 | 1.21250 | 1.2359 |
| 9.92 | 622.8 | — 5.2 | + 0.5 | 618.1 | 1.21203 | 1.2209 |
| 10.92 | 610.9 | — 5.1 | + 0.5 | 606.3 | 1.21104 | 1.1967 |
| 11.93 | 598.7 | — 5.0 | + 0.4 | 594.1 | 1.21004 | 1.1717 |
| 12.93 | 587.3 | — 4.9 | + 0.4 | 582.8 | 1.20907 | 1.1485 |
| 13.94 | 575.2 | — 4.8 | + 0.3 | 570.7 | 1.20805 | 1.1237 |
| 14.94 | 564.8 | — 4.7 | + 0.3 | 560.4 | 1.20707 | 1.1025 |
| 15.95 | 554.0 | — 4.6 | + 0.2 | 549.6 | 1.20609 | 1.0804 |
| 16.95 | 544.0 | — 4.5 | + 0.1 | 539.6 | 1.20508 | 1.0598 |
| 17.95 | 533.8 | — 4.4 | + 0.1 | 529.5 | 1.20411 | 1.0392 |
| 20.00 | 514.6 | — 4.2 | ± 0 | 510.4 | 1.20212 | 1.0000 |

TABEL 17.

Viskositeit, resp. Fluïditeit van zuiver Nitrobenzol tussen 2.95 en 20.00° C.

| Temp. in C°. | $[\eta]$ gev. | ϕ gev. | ϕ ber. | ϕ gev.—ber. |
|--------------|------------------|----------------|----------------|---------------------|
| 2.95 | 0.02908 | 34.39 | 34.38 | + 0.01 |
| 3.94 | 0.02841 | 35.20 | 35.20 | ± 0 |
| 4.94 | 0.02776 | 36.03 | 36.03 | ± 0 |
| 5.94 | 0.02714 | 36.85 | 36.86 | — 0.01 |
| 6.93 | 0.02655 | 37.67 | 37.69 | — 0.02 |
| 7.93 | 0.02594 | 38.54 | 38.53 | + 0.01 |
| 8.92 | 0.02540 | 39.38 | 39.37 | + 0.01 |
| 9.42 | 0.02514 | 39.79 | 39.80 | — 0.01 |
| 9.92 | 0.02484 | 40.26 | 40.23 | + 0.03 |
| 10.92 | 0.02434 | 41.09 | 41.09 | ± 0 |
| 11.93 | 0.02383 | 41.96 | 41.96 | ± 0 |
| 12.93 | 0.02336 | 42.81 | 42.83 | — 0.02 |
| 13.94 | 0.02286 | 43.75 | 43.72 | + 0.03 |
| 14.94 | 0.02242 | 44.60 | 44.60 | ± 0 |
| 15.95 | 0.02197 | 45.51 | 45.50 | + 0.01 |
| 16.95 | 0.02155 | 46.40 | 46.39 | + 0.01 |
| 17.95 | 0.02114 | 47.31 | 47.30 | + 0.01 |
| 20.00 | 0.02034 | 49.17 | 49.16 | + 0.01 |

B. Invloed van Licht op de Viskositeit van zuiver Nitrobenzol.

In Kolom 5 en 6 van Tabel 18 zijn de viskositeit, resp. fluïditeit, vermeld van een preparaat zuiver nitrobenzol, dat gedurende drie maanden (Junie, Augustus, September 1932) aan het daglicht blootgesteld is geweest. Zoals uit de laatste Kolom van deze Tabel blijkt, zijn de verschillen met de volgens vergelijking (10) berekende waarden der fluïditeit, niet groter dan de proeffouten.

TABEL 18.

Viskositeit, resp. Fluiditeit van Nitrobenzol, dat gedurende 3 maanden (Junie—Sept. 1932) aan het licht blootgesteld is geweest (tussen 6 en 20° C.).

| Temp. in C°. | t gekorr. | s - λ | η (η _{20°} = 1) | [η] | φ gev. | φ ber. | φ gev.-ber. |
|--------------|-----------|---------|--------------------------|---------|--------|--------|-------------|
| 3.94 | 703.7 | 1.21801 | 1.3975 | 0.02841 | 35.20 | 35.20 | ± 0 |
| 4.94 | 688.2 | 1.21700 | 1.3656 | 0.02776 | 36.02 | 36.03 | - 0.01 |
| 5.93 | 673.4 | 1.21601 | 1.3351 | 0.02714 | 36.84 | 36.85 | - 0.01 |
| 6.93 | 658.9 | 1.21501 | 1.3053 | 0.02654 | 37.68 | 37.69 | - 0.01 |
| 7.93 | 645.0 | 1.21401 | 1.2767 | 0.02596 | 38.53 | 38.53 | ± 0 |
| 8.92 | 631.5 | 1.21305 | 1.2490 | 0.02539 | 39.38 | 39.37 | + 0.01 |
| 9.92 | 618.2 | 1.21206 | 1.2217 | 0.02484 | 40.26 | 40.23 | + 0.03 |
| 11.93 | 594.2 | 1.21006 | 1.1723 | 0.02383 | 41.96 | 41.96 | ± 0 |
| 12.93 | 583.3 | 1.20909 | 1.1499 | 0.02338 | 42.77 | 42.83 | - 0.06 |
| 14.94 | 560.2 | 1.20708 | 1.1025 | 0.02241 | 44.61 | 44.60 | + 0.01 |
| 16.95 | 539.4 | 1.20511 | 1.0599 | 0.02155 | 46.40 | 46.39 | + 0.01 |
| 20.00 | 510.2 | 1.20213 | 1.0000 | 0.02033 | 49.19 | 49.16 | + 0.03 |

C. Waterhoudend Nitrobenzol.

De uitkomsten der viskositeitsmetingen aan een waterhoudend preparaat — smeltpunt 5.57° C. in (vochtige) lucht bepaald — zijn in Tabel 19 samengevat.

De bij de berekening gebruikte dichtheden van dit preparaat zijn die (afgerond op 4 decimalen), welke in Kolom 2 van Tabel 7 zijn vermeld. De in Kolom 2 aangegeven doorstromingstijden zijn gemiddelden van de met twee verschillende vullingen bepaalde. Zoals we in de laatste Kolom zien, zijn bij alle waargenomen temperaturen de fluiditeiten van dit preparaat — dat ongeveer 0.05 gew. procent water bevat — kleiner, dan de voor zuiver nitrobenzol berekende.

De fluiditeit van dit vochtige nitrobenzol kunnen wij, in haar afhankelijkheid van de temperatuur met de volgende vergelijking beschrijven:

$$\phi_{\theta} = 31.92^{\theta} + 0.80348 \theta + 0.002742 \theta^2,$$

dus d.m.v. een kromme, welke met de door verg. (10) gegevene evenwijdig loopt.

Ook hier treedt een knik in de viskositeit-temperatuurkromme niet op.

TABEL 19.

Viskositeit, resp. Fluïditeit van waterhoudend Nitrobenzol met smeltpunt $\pm 5.57^\circ$ C. tussen 5 en 20° C.

| Temp. in $^\circ$ C. | t gekorr. | s - λ | η ($\eta_{20^\circ} = 1$) | $[\eta]$ | ϕ gev. | ϕ ber. met (10) | ϕ gev.-ber. |
|----------------------|-----------|---------------|----------------------------------|----------|-------------|----------------------|------------------|
| 4.94 | 689.1 | 1.2167 | 1.3658 | 0.02779 | 35.98 | 36.03 | — 0.05 |
| 5.94 | 674.3 | 1.2157 | 1.3354 | 0.02717 | 36.80 | 36.86 | — 0.06 |
| 6.94 | 660.2 | 1.2147 | 1.3064 | 0.02658 | 37.62 | 37.70 | — 0.08 |
| 7.94 | 646.2 | 1.2137 | 1.2776 | 0.02600 | 38.47 | 38.54 | — 0.07 |
| 8.93 | 632.9 | 1.2127 | 1.2503 | 0.02544 | 39.31 | 39.38 | — 0.07 |
| 9.93 | 620.1 | 1.2118 | 1.2240 | 0.02491 | 40.15 | 40.24 | — 0.09 |
| 10.94 | 606.8 | 1.2108 | 1.1969 | 0.02435 | 41.06 | 41.11 | — 0.05 |
| 11.94 | 595.2 | 1.2098 | 1.1730 | 0.02387 | 41.90 | 41.97 | — 0.07 |
| 12.94 | 583.9 | 1.2088 | 1.1498 | 0.02340 | 42.74 | 42.84 | — 0.10 |
| 13.94 | 571.8 | 1.2078 | 1.1250 | 0.02289 | 43.68 | 43.72 | — 0.04 |
| 16.95 | 540.0 | 1.2048 | 1.0598 | 0.02157 | 46.37 | 46.39 | — 0.02 |
| 20.00 | 510.8 | 1.2018 | 1.0000 | 0.02035 | 49.14 | 49.16 | — 0.02 |

TABEL 20.

| Biezonderheden | t (gecorr.) in sek. |
|---|---------------------|
| Zuiver nitrobenzol; smp. 5.76° C. | 510.4 |
| Waterhoudend nitrobenzol; smp. 5.57° C. Viskosimeter afgesloten met P_2O_5 droogbuis: | |
| 1e dag | 510.8 |
| 3e „ | 511.2 |
| 4e „ | 511.1 |
| 5e „ | 511.2 |
| P_2O_5 buis verwijderd: | |
| 5e „ | 511.3 |
| Vochtige lucht doorgesperst | |
| 6e „ | 510.2 |
| 7e „ | 509.9 |
| Vochtige lucht doorgesperst | |
| 7e „ | 509.4 |
| 2 uur later | 509.3 |

Hoewel water op zich zelf grotere fluïditeit bezit dan nitrobenzol, vertoont het mengsel een kleinere waarde, bij zeer geringe concentratie aan water. Om na te gaan, welke invloed toevoeging van meer water op de doorstromingstijd had, bepaalden wij deze bij 20.00° C. onder de in Tabel 20 aangegeven omstandigheden.

Afgezien van de onverklaarbare toeneming van de doorstromingstijd bij de waarnemingen op de eerste, resp. de derde dag, neemt deze tijd af, wanneer meer water opgenomen wordt.

Daar het niet op onze weg lag de viskositeit van een nitrobenzol-watermengsel in afhankelijkheid van de concentratie der componenten te bestuderen, zijn wij niet verder op dit verschijnsel ingegaan.

IV. *Bepalingen der Viskositeit van Nitrobenzol door andere Auteurs.*

Tijdens ons onderzoek hebben MASSY, WARREN en WOLFENDEN ¹⁾, WELLM ²⁾ en VAN ITTERBEEK ³⁾ eveneens viskositeitsmetingen met nitrobenzol tussen ongeveer 6 en 20° C. uitgevoerd.

Enkele van hun cijfers zijn in Tabel 21 vermeld. De derde Kolom bevat de waarden der door de in de eerste Kolom genoemde onderzoekers gevonden fluïditeit ⁴⁾, de vierde de door ons met behulp van verg. (10) berekende, bij dezelfde temperatuur.

In verband met de grote temperatuurcoëfficiënt der fluïditeit van nitrobenzol (2.5% per graad) en de nauwkeurigheid van onze metingen (ongeveer 0.05%), kan een overeenstemming van 0.1% met de waarden, door andere auteurs vermeld, nauweliks verwacht worden, ook al zouden deze met eenzelfde precisie gewerkt hebben.

Van ITTERBEEK maakte bij zijn relatieve metingen gebruik van de methode der draaiende schijf. Het logarithmies dekrement der draaiingen is evenredig met de viskositeitscoëfficiënt. In een grafiek zette hij de gevonden waarden van dit dekrement tegen de temperatuur der vloeistof uit. Bij zijn zuiver materiaal (smp. 5.70° C. \pm 0.02) vindt hij een rechte lijn, bij een waterhoudend preparaat (smp. 5.32° C. \pm 0.02) twee rechten, welke elkaar bij ongeveer 9.6° C. snijden. Daar VAN ITTERBEEK numerieke waarden niet mededeelt, kan niet worden uitgemaakt, of deze knik reëel is. Men kan door de gegeven punten der grafiek i.p.v. twee rechten even goed een flauw gebogen lijn trekken, waarmede dan de knik natuurlijk verdwijnt. (Vergel. blz. 39).

MASSY c.s., evenals WELLM, gebruikten een viskosimeter volgens W. OSTWALD. WELLM geeft een relatieve nauwkeurigheid op van 0.05%;

¹⁾ J. Chem. Soc. 91 (1932).

²⁾ Z. physik. Chem. (B) 19, 113 (1932).

³⁾ Nature 130, 389 (1932); Wis- en Natuurk. Tijdschr. 6, 135 (1932).

⁴⁾ Zo mogelijk, omgerekend met de door ons gebruikte standaardwaarde 0.01006.

TABEL 21.

Bepalingen der Fluiditeit van Nitrobenzol door andere Auteurs.

| Naam van de onderzoeker | Temp. in C.° | ϕ gev. | ϕ ber. | Biezonderheden |
|--|--------------|-----------------|-------------|---|
| MASSY, WARREN en WOLFENDEN ¹⁾ | 5.69 | 36.45 | 36.65 | Smp. 5.77° C. \pm 0.02 |
| | 19.94 | 48.88 | 49.10 | |
| WELLM ²⁾ | 4.92 | 36.76 | 36.01 | Smp. 5.6 — 5.7° C. |
| | 19.80 | 50.10 | 48.97 | |
| DRAPIER ³⁾ | 13.5 | 44.5 | 43.34 | gefractioneerde nitrobenzol van KAHLBAUM. |
| | 18.0 | 48.7 | 47.34 | |
| *DRUCKER en KASSEL ⁴⁾ | 5.0 | 37.08 | 36.07 | gefractioneerde nitrobenzol van KAHLBAUM. |
| | 10.0 | 41.6 | 40.30 | |
| *MUCHIN ⁵⁾ | 20.0 | { 49.64 49.9 | 49.16 | preparaat in „üblicher Weise gereinigt“ |
| BRAMLEY ⁶⁾ | 20.00 | 52.25 | 49.16 | |
| DUMMER ⁷⁾ | 10.0 | 41.3 | 40.30 | |
| | 20.0 | 50.5 | 49.16 | |
| BINGHAM, v. KLOOSTER en KLEINSPEHN ⁸⁾ | 10.0 | 39.86 | 40.30 | tweemaal gedestill. gedroogd labor. prep. |
| | 20.0 | 49.66 | 49.16 | |
| *DI CARLI ⁹⁾ | 3.0 | 32.30 | 34.42 | gefractioneerd prep. van KAHLBAUM. |
| | 20.0 | 46.36 | 49.16 | |

biezonderheden omtrent afmetingen van het instrument en eventueel aangebrachte korrektes ontbreken. Hij vindt bij alle onderzochte temperaturen een ongeveer 1 tot 2% hogere fluiditeit dan wij.

De cijfers van MASSY c.s. verdienen meer vertrouwen. De stroming der vloeistof in de door hen gebruikte viskosimeter volgde de wet van

¹⁾ J. Chem. Soc. 91 (1932).

²⁾ Z. physik. Chem. (B) 19, 113 (1932).

³⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 25, 621 (1911).

⁴⁾ Z. physik. Chem. 76, 367 (1911).

⁵⁾ Z. Elektrochem. 19, 819 (1914).

⁶⁾ J. Chem. Soc. 109, 10 (1916).

⁷⁾ Diss. FREIBURG (1919).

⁸⁾ J. Phys. Chem. 24, 1 (1920).

⁹⁾ Gazz. chim. ital. 59, 502 (1929).

De auteurs, wier namen met * zijn gemerkt, hebben de bij de berekening gebruikte standaardwaarde niet vermeld.

POISEUILLE. Dat zij de zo belangrijke kapillariteitskorrektie hebben aangebracht is niet zeker, doch wel waarschijnlijk, daar zij voor biezonderheden naar APPLEBEY'S ¹⁾ meedeling verwijzen, die bij zijn metingen hiermede rekening heeft gehouden. De in de viskosimeter, welke van een chloorcalciumdrooghuis was voorzien, gevulde nitrobenzol vertoonde evenwel niet een konstante doorstromingstijd. Deze nam af, naarmate de vloeistof langer in de viskosimeter gestaan had. Een dergelijk verschijnsel namen wij bij ons zuiver preparaat nooit waar. Zij zoeken de oorzaak in een langzame opneming van water en houden hiermee rekening, doordat zij aan de waargenomen tijden een korrektie aanbrenge, die des te groter was, naarmate de nitrobenzol langer gelegenheid heeft gehad vocht op te nemen. Of door opneming van water de fluiditeit vergroot of verkleind wordt, staat niet vast, in verband met het op blz. 69 meegedeelde. Dit doet enige onzekerheid ontstaan wat betreft de nauwkeurigheid der verkregen resultaten. Bij alle waargenomen temperaturen is de gevonden fluiditeit ongeveer 0.5% lager dan de door ons met behulp van verg. (10) berekende.

MASSY c.s., evenals VAN ITTERBEEK en WELLM, hebben een diskontinuiteit in de viskositeit-temperatuurlijn niet kunnen konstateren.

De overige in Tabel 21 vermelde waarden der fluiditeit hebben slechts in zover betekenis, als zij doen zien, hoe gering de waarde is, die men aan dergelijke metingen kan toekennen, indien de nodige voorzorgen bij hun uitvoering niet in acht zijn genomen. Hoewel zij alle zijn uitgevoerd, nadat GRÜNEISEN ²⁾ er op gewezen had, dat men niet elke willekeurige viskosimeter zonder meer voor betrouwbare metingen mag gebruiken, delen de bedoelde auteurs niets mede omtrent de afmetingen van hun instrumenten, waardoor het onzeker wordt of zij zonder meer de wet van POISEUILLE mochten toepassen. Dat dientengevolge verschillen van enkele procenten met de door ons bepaalde fluiditeiten optreden, baart dan ook niet verwondering, te minder, daar zij preparaten van ongedefinieerde zuiverheid hebben gebruikt.

¹⁾ J. Chem. Soc. **97**, 2000 (1910).

²⁾ Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt **4**, 151 (1905).

HOOFDSTUK IV.

Overzicht der verschillende Onderzoekingen omtrent Allotropie bij vloeibaar Nitrobenzol, Zwavelkoolstof en Ether.

I. Allotropie bij vloeibaar Nitrobenzol?

Behalve de dichtheid, hebben M. WOLFKE en J. MAZUR eveneens de diëlektriciteitskonstante en de brekingsindex van nitrobenzol in afhankelijkheid der temperatuur onderzocht ¹⁾.

Voor de brekingsindex worden cijfers niet door hen gegeven; zij delen slechts mede, dat bij het overgangspunt, tot welks bestaan zij op grond van hun overige metingen konkluderen, een diskontinuiteit in de brekingsindex-temperatuurlijn optrad.

De resultaten der metingen van de diëlektriciteitskonstante, tussen 0.02 en 30.01° C., geven zij in Tabel I op blz. 119 van hun verhandeling¹⁾. Omtrent de kromme, welke het verband aangeeft tussen ϵ (diëlekt. konstante) en T (temperatuur) schrijven zij (zie ook Fig. 5, pag. 120):

„Wir sehen, dass die Kurve, welche den Verlauf der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, zwei Unstetigkeiten aufweist. Ein kleiner Sprung S von ungefähr 0.4 liegt zwischen 5.50 und 6.01° C., d.h. beim Uebergang des Nitrobenzols aus dem festen in den flüssigen Zustand. Ein starkes, steil ansteigendes Maximum U der Dielektrizitätskonstante von sehr hohem Werte 38.153 befindet sich im flüssigen Gebiet des Nitrobenzols bei 9.6° C. Der Verlauf der Kurve vor und hinter dem Maximum U ist ganz verschieden.“

Ten slotte namen WOLFKE en MAZUR nog de verwarmingskromme van nitrobenzol op. Bij verwarmen van een preparaat, welks temperatuur met behulp van weerstandsthermometers werd gemeten, namen zij van het smeltpunt af een geregelde temperatuurstijging waar, totdat bij 9.5° C. de temperatuur gedurende zekere tijd konstant bleef, om vervolgens weer te stijgen, maar nu met een andere snelheid, dan beneden 9.5° C.

Op grond van deze uitkomsten komen zij tot de konklusie, dat vloeibaar nitrobenzol bij 9.6° C. een overgangspunt bezit. De toestand

¹⁾ Z. Physik. 74, 110 (1932).

boven de overgangstemperatuur noemen zij vloeibaar nitrobenzol I, die er beneden vloeibaar nitrobenzol II. De omzettingwarmte I—II berekenen zij op 0.14 kal./gram.

Behalve door ons, zijn hun uitkomsten door verscheidene andere onderzoekers gecontroleerd, aan preparaten van de meest uiteenlopende zuiverheid.

Naast de reeds besproken dichtheid¹⁾ en viscositeit²⁾ zijn diëlektricitetskonstante³⁾ en brekingsindex⁴⁾ nader onderzocht. Een verwarmingslijn⁵⁾ is bepaald door MASSY c.s. en MURAKAMI; THORNE en BAYLEY, evenals WOLFKE en ZIEMECKI hebben het RAMAN-spektrum⁶⁾, STEWART het RÖNTGEN-spektrum⁷⁾ van nitrobenzol opgenomen, bij temperaturen zowel boven als beneden het vermeende overgangspunt. Ten slotte heeft TROTTER het elektro-optiese KERR-effekt bestudeerd⁸⁾.

Alleen STEWART en TROTTER komen tot de konklusie, dat er met nitrobenzol tussen ongeveer 9 en 10° C. iets biezonders aan de hand zou kunnen zijn.

De vraag dringt zich op, of er, op grond dezer uiteenlopende resultaten, reden is tot het bestaan van allotropie bij vloeibaar nitrobenzol te besluiten.

DOBINSKY⁹⁾ tracht uit te maken, of de aanwezigheid van een verontreiniging in het gebruikte materiaal verantwoordelijk kan zijn voor het feit, dat vele onderzoekers een overgangspunt niet hebben gevonden. Hij komt tot het besluit, dat een verontreiniging, welke in de ene modifikatie beter oplost dan in de andere, het overgangspunt kan verschuiven beneden de temperatuur van het smeltpunt. Deze opvatting houdt niet stand, aangezien het door WOLFKE en MAZUR gebruikte preparaat allerm minst zuiverder was dan dat van anderen.

Bovendien zijn de knik in de dichtheid-temperatuurlijn en „het scherpe maximum” in de $\epsilon - T$ kromme geenszins kenmerkend voor een allotrope omzetting van een zuivere stof¹⁰⁾, waarbij immers de grootheden D en ϵ sprongsgewijs moeten veranderen: bij éénzelfde temperatuur behoren twee verschillende waarden.

¹⁾ blz. 38.

²⁾ blz. 69.

³⁾ PIEKARA, *Nature* **130**, 93 (1932); *Phys. Rev.* **42**, 448, 449 (1932);

BRAUNE en GIERTZ, *Z. physik. Chem. (A)* **161**, 389 (1932);

WELLM, *Z. physik. Chem. (B)* **19**, 113 (1932).

⁴⁾ MURAKAMI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **7**, 216 (1932);

NEWTON FRIEND, *Nature* **129**, 471 (1932);

WOLFKE en ZIEMECKI, *Acta physica polonica* **1**, 271 (1932).

⁵⁾ MASSY c. s., *J. Chem. Soc.* 91 (1932);

MURAKAMI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **7**, 216 (1932).

⁶⁾ THORNE en BAYLEY, *Phys. Rev.* **41**, 376 (1932);

WOLFKE en ZIEMECKI, *Acta physica polonica* **1**, 271 (1932).

⁷⁾ STEWART, *Phys. Rev.* **39**, 176 (1932).

⁸⁾ TROTTER, *Phys. Rev.* **40**, 1052 (1932).

⁹⁾ *Nature* **130**, 662 (1932).

¹⁰⁾ A. SMITS, *Z. physik. Chem. (A)* **160**, 225 (1932).

SMITS en GERDING ¹⁾ spreken de mening uit, dat het door WOLFKE en MAZUR gevonden verschijnsel te wijten zou zijn aan de aanwezigheid van water in het door deze gebruikte nitrobenzol. Zij zouden dan het binaire systeem nitrobenzol — water, met een bepaalde concentratie der componenten, onderzocht hebben. Het verloop der verwarmingslijn kan volgens hen op deze wijze misschien verklaard worden, de aanwezigheid van het maximum in de diëlektricieteitskonstante stellig niet.

Uit de door ons uitgevoerde dichtheids- en viskositeitsmetingen met waterhoudend nitrobenzol, evenals uit waarnemingen van BRAUNE en GIERTZ ²⁾ is echter voldoende gebleken, dat de aanwezigheid van water het verschijnsel niet te voorschijn kan roepen. SMITS en GERDING hebben nagelaten zelf de juistheid van hun eigen onderstelling te toetsen aan het experiment.

WOLFKE en MAZUR vatten de door hen onderstelde overgang der beide vloeistofmodifikaties op als gepaard gaande met een verandering in de bouw van het nitrobenzolvormule. Bij hun metingen der diëlektrische polarisatie P^3) treedt bij 9.5°C . een uitgesproken knik in de P — T kromme op. Deze knik kon door PIEKARA ⁴⁾ niet gereproduceerd worden. Evenmin vonden WELLM ⁵⁾ en BRAUNE en GIERTZ ⁶⁾ het scherpe maximum in de diëlektricieteitskonstante-temperatuurlijn bij 9.5°C . terug.

De temperatuurcoëfficiënt van de brekingsindex vertoont volgens MURAKAMI ⁷⁾, NEWTON FRIEND ⁸⁾, WOLFKE en ZIEMECKI ⁹⁾ evenmin een knik.

Uit het feit, dat de moleculaire polarisatie van nitrobenzol lineair met de temperatuur verandert, besluit PIEKARA, dat verandering in de grootte van het elektrisch moment van het molekuul niet optreedt. Een structuurverandering van het nitrobenzolvormule heeft niet plaats.

M. WOLFKE ¹⁰⁾ geeft toe, dat de verandering in de bouw van het molekuul niet diepgaand kan zijn, omdat het RAMAN-spektrum, bij een temperatuur, boven en beneden 9.5°C . opgenomen, verschillende lijnen niet doet zien. THORNE en BAYLEY ¹¹⁾ bevestigen deze negatieve resultaten.

Zoals reeds is opgemerkt, treedt volgens TROTTER ¹²⁾ een verandering in de KERR-konstante van nitrobenzol op tussen 9 en 10°C . ongeveer. Deze metingen zijn niet gemakkelijk uit te voeren; de meedeling is boven-

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) **160**, 231 (1932).

²⁾ Z. physik. Chem. (A) **161**, 389 (1932).

³⁾ Nature **128**, 584 (1931).

⁴⁾ Phys. Rev. **42**, 449 (1932).

⁵⁾ Z. physik. Chem. (B) **19**, 113 (1932).

⁶⁾ Z. physik. Chem. (A) **161**, 389 (1932).

⁷⁾ Bull. Chem. Soc. Japan **7**, 216 (1932).

⁸⁾ Nature **129**, 471 (1932).

⁹⁾ Acta physica polonica **1**, 271 (1932).

¹⁰⁾ WOLFKE en ZIEMECKI, Acta physica polonica **1**, 271 (1932).

¹¹⁾ Phys. Rev. **41**, 376 (1932).

¹²⁾ Phys. Rev. **40**, 1052 (1932).

dien in zeer vage bewoordingen gesteld, zodat we niet weten, of er veel betekenis aan gehecht kan worden.

De uitlating van STEWART¹⁾ over het verschil in röntgenbeeld van nitrobenzol, boven en beneden het vermeende overgangspunt opgenomen, moet volgens zijn partikuliere meedeling aan ons verklaard worden, niet door aan te nemen, dat er verschillende vloeibare modifikaties met een scherp overgangspunt optreden, maar in de zin van zijn „Cybotaxis” theorie. STEWART onderstelt, dat de molekulen — speciaal onsymmetrische — van een vloeistof invloed hebben op de oriëntatie van de naburige, waardoor in de vloeistof — bij temperaturen niet te ver boven het smeltpunt — de molekulen op bepaalde wijze gerangschikt worden. Zodoende ontstaan plaatsen met grotere en kleinere dichtheid, welke met de temperatuur geleidelik veranderen. STEWART kon bij de temperatuur van het vermeende overgangspunt van nitrobenzol duidelijke, abrupte veranderingen in deze molekuulgroeperingen waarnemen.

Deze experimenten en beschouwingen zijn nog te veel in hun beginstadium, dan dat er een definitieve konklusie uit zou mogen worden getrokken.

Op grond van de besproken metingen der meest verschillende fysies-chemiese eigenschappen, moet het bestaan van een verandering in de structuur van het nitrobenzolemolekuul ontkend worden. Een andere kwestie is, of niet het geleidelik actief worden der verschillende vrijheidsgraden van het zo gekompliceerde nitrobenzolemolekuul, bij temperaturen weinig hoger dan het smeltpunt, de oorzaak kan zijn van een mogelijke diskontinuiteit van enkele fysiese eigenschappen.²⁾

Gewoonlijk neemt men aan, dat bij de overgang van de vaste in de vloeibare toestand, de molekulen rotatiebeweging verkrijgen, naast de trillingsbeweging, die zij reeds in vaste toestand bezaten. Daar de molekulen elkaar beïnvloeden in hun beweging, is het denkbaar, dat zij, onmiddellijk nadat de vaste stof gesmolten is, nog niet de nodige kinetische energie verkregen hebben, die nodig is, om de rotatie te kunnen uitvoeren. Eerst wanneer een voldoende aantal molekulen bij hogere temperatuur vrijere beweging hebben verkregen, is het begrijpelijk, dat met het werkzaam worden van een rotatievrijheidsgraad, een toeneming der diëlektrische polarisatie en eventueel volumevergroting gepaard kan gaan.

II. Allotropie bij Zwavelkoolstof en Ether in vloeibare toestand?

Daar gebleken is, dat het overgangspunt, hetwelk WOLFKE en MAZUR bij zuiver, vloeibaar nitrobenzol meenden gevonden te hebben, niet be-

¹⁾ Phys. Rev. **39**, 176 (1932).

²⁾ Vgl. LOTHAR MEYER, Z. Physik **75**, 421 (1932);
VAN ITTERBEEK, Wis- en Natuurk. Tijdschr. **6**, 144 (1932).

staat, betwijfelen wij, of aan de door hen bij zwavelkoolstof (smp. -112° C.) en diethylether (smp. -117.3° C.) bij -90° , resp. -105° C. gevonden anomalieën reële betekenis toekomt ¹⁾.

De aanleiding tot de onderzoeken van WOLFKE en MAZUR is mede geweest het feit, dat ISNARDI ²⁾ zowel bij zwavelkoolstof, als bij ether een abnormale maximale waarde, bij -90° C., resp. -108° C., van de diëlektriciteitskonstante gevonden heeft. Deze uitkomsten zijn echter later door MATSUIKE ³⁾ weerlegd, wat zwavelkoolstof betreft; MURAKAMI ⁴⁾ kon in de verwarmingslijn van CS_2 , van het smeltpunt af opgenomen, bijzondere punten niet konstateren. Deze negatieve resultaten worden voor CS_2 bevestigd door de dichtheidsmetingen van KÖRBER ⁵⁾ en die van SEITZ, ALTHERTUM en LECHNER ⁶⁾.

Met ether zijn betrouwbare viskositeitsmetingen uitgevoerd door ARCHIBALD en URE ⁷⁾ en door MITSUKURI en TONOMURA ⁸⁾; evenmin als bij de metingen der dichtheid aan deze stof, door TAYLOR en SMITH ⁹⁾ en door SEITZ, ALTHERTUM en LECHNER ⁶⁾ vermeld, treedt een knik op in de kromme, welke de temperatuurafhankelijkheid van deze grootheden hier beschrijft.

Met deze uitkomsten is in overeenstemming de waarneming van BÄR ¹⁰⁾, die het RAMAN-spektrum van ether heeft opgenomen.

Samenvattend mag men besluiten, dat de aanwijzingen voor het bestaan van allotropie in de vloeibare toestand, ook bij zwavelkoolstof en ether, op zijn minst genomen, zeer zwak zijn. Een nader nauwkeurig onderzoek met zuivere preparaten is hier noodzakelijk.

¹⁾ Z. Physik. 74, 110 (1932).

²⁾ Z. Physik. 9, 153 (1922).

³⁾ Proc. Imp. Acad. Japan 5, 29 (1929).

⁴⁾ Bull. Chem. Soc. Japan 7, 216 (1932).

⁵⁾ Ann. Physik. (4) 37, 1014 (1912).

⁶⁾ Ann. Physik. (4) 49, 85 (1916).

⁷⁾ J. Chem. Soc. 130, 610 (1927).

⁸⁾ J. Chem. Soc. Japan 48, 338 (1927).

⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 2450 (1922).

¹⁰⁾ Helv. phys. acta IV, 366 (1932).

SAMENVATTING.

We hebben het smeltpunt van zuiver nitrobenzol, langs twee verschillende wegen bereid, bepaald op $5.76^{\circ} \text{ C.} \pm 0.01$ (in droge waterstof-atmosfeer).

Met deze vloeistof hebben wij dichtheids- en viskositeitsmetingen uitgevoerd tussen ongeveer 3° en 20° C.

Zowel de waarden der dichtheid als die der fluïditeit bij de verschillende temperaturen blijken te kunnen worden beschreven door twee interpolatieformules van kwadratische vorm. Van een diskontinuiteit in de temperatuurafhankelijkheid van de beide genoemde fysiese eigenschappen is, in het bedoelde interval, niet sprake.

Gebleken is, dat de oorzaak van de door M. WOLFKE en J. MAZUR gevonden anomalie in de dichtheid-temperatuurlijn, niet gezocht kan worden in de aanwezigheid van water in overigens zuiver nitrobenzol.

Mede op grond van de resultaten der metingen, door andere onderzoekers met nitrobenzol uitgevoerd, zijn wij tot de konklusie gekomen, dat het bewijs voor de realiteit van het door WOLFKE en MAZUR vermeende overgangspunt bij vloeibaar nitrobenzol niet geleverd is.

Het is noodzakelijk, de uitkomsten der metingen, door hen met ether en zwavelkoolstof verricht, op nieuw uit te voeren met materiaal, dat aan de hoge eisen van zuiverheid voldoet, welke bij onderzoekingen als deze gesteld moeten worden.

