Over de veranderlijkheid van het vries- en kookpunt der vochten

OVER DE VERANDERLIJKHEID

VAN HET

VRIES- EN KOOKPUNT DER VOCHTEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

NA MAGTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Mr. J. A. FRUIN,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE REGTSGELEERDE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

DOOR

SAMUEL REINIER JOHAN VAN SCHEVICHAVEN,

THEOL. DOCTOR,

GEBOREN TE HEUMEN (GELDERLAND),

TE VERDEDIGEN

OP WOENSDAG 10 JANUARIJ 1866, DES NAMIDDAGS TE 2 UREN.

SNEEK,
VAN DRUTEN & BLEEKER.
1866.

AAN MIJNE MOEDER.

Ik zou in mijnen pligt te kort schieten, wanneer ik niet met een enkel woord mijnen dank toebragt aan U allen, Hooggeleerde Heeren, Hoogleeraren in de Wis- en Natuurkundige Faculteit, wier uitmuntende lessen ik het voorregt had bij te wonen, wier welwillende tegemoetkoming ik steeds mogt ondervinden. Bij name dank ik U, Hooggeleerde VAN REES! *die mij met Uwe heldere voorlichting bij de bewerking van mijn proefschrift wel hebt willen ter zijde staan.*

Moge de Wis- en Natuurkundige Faculteit nog jaren lang een parel blijven aan de kroon van onze Alma Mater.

INHOUD.

INLEIDING.

De temperatuur, waarbij een ligchaam bestaat, heeft een grooten invloed op al zijne physische en chemische eigenschappen. Verandert de temperatuur, dan wordt in vele gevallen de wijze van bestaan des ligchaams opgeheven en een nieuw ligchaam treedt op met een ander voorkomen, met andere eigenschappen. Die overgangen kunnen op verschillende wijze plaats hebben. Een ligchaam kan in zijne bestanddeelen gescheiden worden, het kan zich met andere ligchamen verbinden, de onderlinge stand der deeltjes kan veranderd worden, d. i. het kan een anderen aggregatie-toestand aannemen. In het laatste geval zijn wij wel is waar gewoon het veranderde ligchaam niet als een ander aan te merken, maar de verandering is soms toch zoo ingrijpend, dat men dikwijls het veranderde ligchaam met een anderen naam bestempelt.

Sedert de mechanische theorie der warmte is gegrondvest, is men meer dan vroeger begonnen acht te geven op de physische veranderingen der ligchamen. Wanneer de warmte een bewegingsverschijnsel is, dan moet haar invloed ook door andere bewegingen gewijzigd kunnen worden. Als men nu bemerkt, dat de warmte in

sommige gevallen niet hare gewone uitwerking heeft, dan is men geneigd aan eene physische of wil men liever mechanische oorzaak dezer afwijking te denken. Vooral in den laatsten tijd zijn er eenige verschijnselen bekend geworden, waarbij het effect der warmte zeer eigenaardig gewijzigd wordt. De veranderlijkheid van het vries- en kookpunt der vochten, geeft duidelijk te kennen, dat die beide punten niet alleen functiën zijn van de temperatuur.

Ik had het voornemen opgevat in een eerste deel de gewigtigste ontdekkingen en proefnemingen bijeen te verzamelen, ten einde die in een tweede deel nader te bespreken en te verklaren. Het bleek mij echter al spoedig, dat dit tweede deel zeer schraal zou moeten uitvallen, niet omdat het aan stof zou ontbreken, maar omdat de aard der moleculaire krachten ons nog te onbekend is, om daarop welgegronde hypothesen te bouwen.

Ik heb daarom besloten dit tweede deel achterwege te laten en mij te bepalen bij hetgeen de proeven ons onmiddellijk doen kennen. Zoo er tijd en gelegenheid geweest ware, gaarne zou ik eenige nieuwe proeven genomen of ten minste eenige waarnemingen herhaald hebben, waartoe het behandelde onderwerp zeer uitlokt. Mijn tijd was echter zeer beperkt, terwijl van mij onafhankelijke omstandigheden mij gedwongen hebben, vele plannen te laten rusten.

---

§ 1.

INVLOED DER DRUKKING OP HET SMELTPUNT.

Door alle natuurkundigen was aangenomen, dat de smeltpunten der vaste ligchamen onveranderlijk zijn, toen J. Thomson in 1849 uit de mechanische theorie der warmte het gevolg afleidde, dat de uitwendige drukking daarop een hoewel kleinen, toch merkbaren invloed moet uitoefenen 1).

Deze ontdekking werd door zijn broeder W. Thomson proefondervindelijk bevestigd 2). Gebruik makende van een Oerstedschen toestel tot zamenpersing van water, welken hij met water en ijsstukken vulde, en waarin tevens een manometer en een ether-thermometer geplaatst waren, vond hij bij 8,1 en 16,8 atmosferen drukking eene daling van het smeltpunt van 0°,059 en 0°,129 C., terwijl de theorie 0°,061 en 0°,126 gaf.

Eene bevestiging op ruimere schaal is door Bunsen bij spermaceti en paraffine gegeven 3). Hij beves-

1) Transactions of Edinburgh, XIV, part 5.
Dublin Math. Journ. Nov. 1850.

2) Phil. Mag. (3) 37, p. 123.
Pogg. Ann. 81, S 163.

3) Pogg. Ann. 81, S 562.

tigde twee dikwandige, gelijke, met kwik gevulde glazen buizen benevens een gevoeligen thermometer, op eene plank. De buizen waren één voet lang en aan beide einden tot haarbuisjes uitgetrokken. Het onderste haarbuisje was evenwijdig aan de glazen buis naar boven gebogen, met de te onderzoeken stof gevuld en daarna gesloten. Het bovenste haarbuisje was 15—20 duim lang en bevatte in zijn bovenste gedeelte lucht. Bij den eenen toestel was het open, bij den anderen gesloten, zoodat het daarin bevatte luchtvolumen tot meting der drukking kon dienen. Dompelde men nu de buizen in water, welks temperatuur eenige graden hooger dan het smeltpunt der stof was, zoo ontstond in de geslotene buis eene drukking, welke, door den toestel meer of minder in het warme water te doen zinken, naar willekeur verhoogd of verlaagd kon worden. In de opene buis daarentegen bleef de drukking steeds onveranderd. Die proef leerde, dat bij langzame afkoeling van het water de stof in de geslotene buis vroeger, dus bij hoogere temperatuur, stolde dan in de andere. Met spermaceti werd gevonden:

Drukking in atmosferen.	Stollings temperatuur.
1	47°,7 C.
29	48,3
96	49,7
141	50,5
156	50,9

en met paraffine:

1	46°,3
85	48,9
100	49,9

In 1853 werd door Hopkins, Fairbairu en

Joule, in de Britsche associatie, verslag gedaan van een onderzoek over dit onderwerp, terwijl in het volgende jaar Hopkins de uitkomsten der door hem voortgezette proeven mededeelde 1). Daar glas voor sterke drukkingen te zwak bevonden werd, maakte hij gebruik van geelkoperen cilindrische buizen, waarin de stof gebragt werd. Om het oogenblik der smelting te kunnen waarnemen, was op de stof een ijzeren kogel gelegd, waarvan de aantrekking eene in zijne nabijheid geplaatste magneetnaald deed afwijken. Zoodra het smelten der stof den kogel toeliet te vallen, keerde de naald tot den evenwigtstoestand terug. De drukking werd uitgeoefend door een zuiger, waarop een lange hefboom werkte. De invloed der wrijving was vooraf bepaald en werd in rekening gebragt. In de onderstaande tabel zijn de verkregene uitkomsten aangegeven. Tot gemakkelijker vergelijking met de vorige opgaven, zijn de door den zuiger uitgeoefende drukkingen tot atmosferen, de temperaturen tot Celsius-graden herleid.

Drukking:	Smeltpunten:			
	Spermaceti.	Was.	Zwavel.	Stearine.
0	51°,1	64°,7	107°,2	67°,2
520	60,0	74,7	135,3	68,3
792	80,3	80,3	140,5	73,9

Bij vergelijking der medegedeelde uitkomsten doet zich eene bijzonderheid voor, die eene nadere verklaring vereischt. Door verhoogde drukking daalt het smeltpunt bij water, en rijst daarentegen bij de overige onderzochte stoffen. De theorie geeft hiervan echter voldoende rekenschap. De vergelijking, waardoor de invloed der druk-

1) Athenaeum 1854, p. 1207.

king op het smeltpunt wordt voorgesteld, is 1)

$$\frac{dt}{dp} = -\frac{A(a+t)(s-\sigma)}{r}$$

Hierin zijn dt en dp de gelijktijdige veranderingen der temperatuur en der drukking, $A = \frac{1}{423,5}$ het warmte-equivalent van de eenheid van arbeid, $a = 273$, t de temperatuur, s en σ de volumina van de gewigts-eenheden der stof in vasten en vloeibaren toestand, eindelijk r de smeltingswarmte. De meeste ligchamen krimpen bij het bevriezen in, waardoor $s < \sigma$ is. Bij deze is dus $\frac{dt}{dp}$ positief; verhoogde drukking doet het smeltpunt rijzen. Het tegendeel heeft plaats bij het water, dat zich bij het bevriezen uitzet, zoodat $s > \sigma$.

Het is bekend, dat dit niet alleen met water het geval is. Bij bismuth, gegoten ijzer en eenige andere stoffen heeft men deze bijzonderheid mede opgemerkt. Daar de volumen-veranderingen in zulk een naauw verband staan met de boven opgegeven theorie van Thomson, zullen wij daarover met een enkel woord spreken.

Hällström en Despretz 2) hebben de uitzetting van het water, boven en beneden 4°, naauwkeurig gemeten; hunne resultaten komen vrij wel overeen. Het punt van grootste digtheid wordt door Hällström bij 4°,108, door Despretz bij 4°,001 of bij 3°,98 opgegeven. De laatste vond verder, dat de uitzetting van 0° tot — 9° twaalf maal zooveel bedraagt als van 4° tot 0°.

---

1) Clausius, Pogg. Ann. 81, S 170.

2) Ann. de Ch. et de Ph. (2), 70.

Pogg. Ann. 62, S 284.

De volumen-tafelen van Hällström en Despretz volgen hier:

Volgens Hällström.		Volgens Despretz. Het volumen bij 4°=1.	
0°	1,000000	— 9°	1,0016311
1°	0,999950	— 8°	1,001373
2°	0,999916	— 5°	1,000698
3°	0,999894	— 2°	1,000307
3°,9	0,999888	0°	1,0001269 1)

Tegenover de uitzetting van het water bij afkoeling staat het verschijnsel, dat het ijs bij afkoeling inkrimpt.

Brunner 2) bepaalde de digtheid van het ijs bij lage temperaturen, door hydrostatische weging in terpentijn- of steenolie. Hij vond de digtheden, die van water bij 0° = 1 gesteld:

bij 0°	0,91800
— 5°	0,91856
— 10°	0,91912
— 15°	0,91968
— 20°	0,92025

De proeven van Struve 3) stemmen hiermede overeen 4). De onderzoekingen van G. A. Erman 5), over de volumen-veranderingen bij het zoogenaamde metaal van Rose (eene legering van 2 deelen bismuth, 1 deel lood en 1 deel tin) en bij het phosphorus, gaan wij voorbij, om nog kortelijk stil te staan bij sommige waarnemingen van H. Kopp 6). Deze bezigde bij zijne proeven

1) Vgl. Jamin: Cours de Phys. II, p. 45.

2) Pogg. Ann. 64, S 113.

3) Pogg. Ann. 66, S 298.

4) Vgl. ook Duvernoy. Pogg. Ann. 117, S 454.

5) Pogg, Ann. 7, S 557.

6) Ann. der Ch. und. Pharm., 93, S 128.

thermometrische toestellen met cilindrische vergaarbakken, waarin de stof gebragt was die moest onderzocht worden. Een daartoe geschikte vloeistof vulde de overige ruimte tot aan eene bepaalde hoogte der verdeelde buis. Met dezen toestel vond hij de volumen-verandering van zwavel als volgt, het volumen bij 0° = 1 gesteld zijnde:

bij 99°	1,0203	
„ 115°	1,0956	vast.
	1,1504	vloeibaar.
„ 140°	1,1636	
„ 160°	1,1741	

Het volumen van was, bij 64°, is:

1,1607 vast,
1,1656 vloeibaar.

Men had reeds vroeger opgemerkt, dat het stearine bij 53°,6 smelt en zich dan verandert in eene isomere modificatie, die weder hard wordt en haar smeltpunt bij 63° heeft. Kopp zag nu, in overeenstemming met deze waarneming, dat het volumen van stearine is:

bij 50°	1,0308	eerste modificatie.
	1,0076	tweede „
bij 60°	1,0759	vast.
	1,1293	gesmolten.

Merkwaardig is de opmerking, door Kopp in het midden gebragt, dat terwijl bij zwavel de groote toename van volumen, deels door de klimmende uitzetting bij hoogere temperatuur, deels door plotseling grooter worden van het volumen op den oogenblik van smelten veroorzaakt wordt, zich bij was alleen het eerste ver-

schijnsel vertoont, terwijl daarentegen de toename van volumen op den oogenblik van smelten gering is.

Grafische voorstellingen, zoo als die door Erman en Kopp zijn gegeven, zijn zeer geschikt om een overzigt over deze volumen-veranderingen te erlangen.

Deze proeven geven de verklaring aan de hand van de vermelde proeven van Bunsen en Hopkins. Alle waarnemingen leiden ons tot het besluit, dat bij constante drukking het smeltpunt volkomen vast is, zoodat ijs niet boven 0° kan verwarmd worden zonder te smelten, en dat door drukking het smeltpunt van de stoffen, die bij het vast worden inkrimpen, verhoogd, doch bij de stoffen, die bij het vast worden uitzetten, verlaagd wordt.

---

§ 2.

VERANDERLIJKHEID VAN HET VRIESPUNT VAN WATER EN ANDERE ONVERMENGDE VOCHTEN.

Kunnen wij het smeltpunt bij constante drukking standvastig noemen, dit is niet het geval met het vriespunt.

Fahrenheit was de eerste die deze opmerking maakte 1). Hij vulde een glazen bol, die met eene buis voorzien was, gedeeltelijk met water, verdreef de lucht door koking en smolt daarop de buis digt. Toen hij nu den bol in den winter gedurende eenige uren aan eene koude van 17° F. (— 9°,4 C.) had blootgesteld, vond hij

1) Phil. Transactions, 1724, no. 382, p. 78.

het water nog onbevroren. Na het afbreken van de punt der buis vertoonden zich echter dadelijk ijsnaalden in het water, hetgeen hij aan het toetreden der lucht toeschreef. Verdere proeven leerden hem echter, dat het water ook zonder verbreking der buis door schudding tot bevriezen kan gebragt worden. Latere waarnemers hebben het water nog bij lagere temperaturen vloeibaar gezien; Gay-Lussac bij — 12°, Despretz zelfs bij — 20°.

Wanneer het water, onder 0° afgekoeld, begint te bevriezen, rijst het dadelijk tot 0°. De oorzaak is gelegen in het vrij worden der smeltingswarmte. Hooger dan 0° kan de temperatuur echter niet rijzen, omdat dan het gevormde ijs weder smelten zou. Het woord vriespunt kan dus in twee verschillende beteekenissen opgevat worden. Het is, òf de temperatuur waarbij het vocht begint te bevriezen (en in dezen zin is het woord in het opschrift dezer paragraaf gebezigd), òf die, welke het vocht aanneemt zoodra de bevriezing begonnen is en behoudt zoo lang de bevriezing voortduurt. In de eerste beteekenis is het vriespunt veranderlijk, in de tweede is het vast en hetzelfde als het smeltpunt. Met het oog hierop geeft Despretz de volgende definitie van het vriespunt: „La température stationnaire et constante qui se produit quand le passage à l'état solide a commencé." 1).

Dufour 2) heeft ons een tal van proeven, die op dit onderwerp betrekking hebben, medegedeeld. Hij vond het noodig, dat men de vloeistof die men bestudeert, geheel

1) Comptes rendus, 1837, II, p. 19.

2) Archives des sc. Phys. et Nat., 10, p. 346; 11, p. 22 (1861).

omringt met eene andere vloeistof, om elke aanraking met een vast ligchaam te voorkomen. Zoo deed hij waterbollen zweven in een mengsel van chloroform en amandel-olie, en het gelukte hem sommige van deze bollen af te koelen tot op — 20°, voordat er bevriezing plaats had. Door verschillende middelen kan men de bevriezing eensklaps doen optreden. Aanraking met een vast ligchaam brengt somtijds, niet altijd, de verandering van staat te weeg, die echter dadelijk plaats grijpt zoodra men den waterbol met ijs aanraakt. De ontlading van eene leidsche flesch en van een galvanischen stroom doen dit echter niet — ten minste zelden; — de stroom van een inductie-machine van Rühmkorff is werkzamer. Dufour schrijft echter deze werking meer toe aan de mechanische schudding, dan aan de elektriciteit zelve.

Het smeltpunt van zwavel is 115°. Dufour bragt gesmolten zwavel in een oplossing van chloorzink, die gelijke digtheid had als de zwavel. Hij kon de zwavelbollen afkoelen tot op 70° en 50°, voordat ze vast werden en, wegens hunne vermeerderde digtheid, als gele opake massa's naar den bodem zakten. Door ze met een stuk zwavel of met een metalen draad aan te raken, bespoedigde men het vast worden, maar bij 50° behielden de bollen soms nog hun staat, wanneer ze een diameter hadden van 6 mm. Wanneer de diameter ½ mm. bedroeg, bleven ze soms vloeibaar tot op 6°. Op dezelfde wijze kan men gesmolten phosphorus, waarvan het smeltpunt bij 44° ligt, tot op 5°, ja tot op 0° afkoelen, voordat het vast wordt.

Naphtaline, waarvan het smeltpunt bij 79° is gelegen en waarvan de digtheid bijna gelijk is aan die van wa-

ter, bleef in warm water vloeibaar tot 55°. De diameter der bollen was 8 mm.

Uit bovenstaande proeven trekt Dufour het gemotiveerde besluit, dat alle vloeistoffen bij eene verschillende, maar voor iedere vloeistof constante temperatuur, de mogelijkheid tot vast worden bekomen, terwijl het werkelijk vast worden volgt bij eene temperatuur, die afhangt van den toestand, waarin het vocht verkeert, en van de drukking. Hij drukt dit aldus uit: „De bevriezing van eene vloeistof heeft plaats op verschillende temperatuur, afhangende van de physische conditiën waarin ze geplaatst is; deze temperatuur is gelijk of kleiner dan een maximum, dat afhangt van de natuur der vloeistof en van de drukking."

Dr. Berger, uit Frankfort, is tot het zelfde besluit gekomen als Dufour, maar heeft zijne proeven geheel anders ingerigt, en zich voor als nog alleen bij water bepaald 1). Hij maakte vrij aanzienlijke waterkogels op een porseleinen schaaltje, dat hij verscheidene malen met lampzwart had bedekt. Men kan ook het schaaltje slechts eens met lampzwart voorzien, maar moet dan de bollen bestrooijen met lycopodium-poeder.

Kleinere sferoïden verkreeg hij, door den binnenkant van een vel watten met water te bespuiten. Hij bevond nu dat de ingedompelde thermometer, in eene omgeving van — 14° tot — 16° C. en lager, vóór het bevriezen, nooit verder daalde dan tot 0°. Doch bij eene omgeving van — 5° tot — 10° werden de bollen afgekoeld van — 1° tot — 5°, voordat de bevriezing volgde. De temperatuur van het water, waarmede men de proef begon,

1) Pogg. Ann., 124, S 415.

was onverschillig mits boven 0°. Als het lycopodium-poeder of het lampzwart ergens door het water nat werd, bestond er meer neiging tot bevriezen.

Evenals Dufour zag hij kleinere bollen langer weêrstand bieden aan het vast worden, dan grootere. Als de bevriezing plaats had steeg de temperatuur tot 0°, soms langzaam, maar meestal snel.

Berger vond verder dat de beweging der lucht, blazen, het indompelen van, of zacht omroeren met ijzeren of glazen staven van eene temperatuur boven 0°, geen bijzonderen invloed uitoefenden op het vast worden. De genoemde staven hadden meer invloed, wanneer zij eene temperatuur hadden beneden 0°. Men ziet dus, dat Dufour in zijn mengsel van alkohol en amandel-olie de waterbollen verder kon afkoelen voordat ze vast werden, dan Berger in de lucht.

Dufour en Berger beiden hebben hunne proeven dienstbaar gemaakt tot verklaring der hagelvorming.

De eerste toonde door proeven aan, dat wanneer eene kleine vloeibare sfeer (3 à 5 mm.) bij eene lage temperatuur (— 6° à — 7°) in aanraking wordt gebragt met eene bevroren sfeer, men twee aan elkaâr gevroren maar zeer goed onderscheidbare sferen verkrijgt. Was de temperatuur hooger (— 2° à — 1°) en de vloeibare sfeer grooter, dan breidde deze laatste zich over de andere uit. Zoo doende verkreeg Dufour afwisselende lagen, evenals men ze bij hagelkorrels aantreft. Bragt hij een kristalletje sneeuw in aanraking met eene vloeibare sfeer van beneden 0°, dan geraakte het kristal binnen in den bol en de bevriezing had oogenblikkelijk plaats. Ook dit verschijnsel doet ons aan hagel denken.

Volgens de theorie van Dufour is het noodzakelijk, dat de waterbolletjes in den dampkring beneden 0° afgekoeld zijn, als de lagen zullen gevormd worden, die wij bij de meeste hagelkorrels waarnemen.

Berger noemt het aannemen van dit vereischte gewaagd. Door ruim water op een ijs-sferoïd te gieten, heeft hij ook hagelkorrels gemaakt. Nu neemt hij aan, dat de nevelvorming afhankelijk is van het bestaan van twee luchtstroomen (een kouden, neerdalenden en een warmen, opstijgenden stroom), die elkaâr in vertikale rigting ontmoeten 1). Volgens hem zou een ijsbolletje, ontstaan uit den elastischen damp in den kouden luchtstroom, overspringen in den warmen stroom, daar damp condenseren en aan zijne oppervlakte smelten, weer overspringen in den kouden stroom, en daar weer geheel bevroren worden. Het bolletje zou zóó een zeker aantal onderscheiden lagen bekomen. De oorspronkelijke ijsbolletjes zouden, als er geene inwendige oorzaak werkzaam is, ontstaan zijn, òf door de aanraking van de waterbolletjes met reeds voorhanden, misschien uit damp gevormde ijskristalletjes, òf door beweging. Wat de sneeuwkern aangaat, die men in sommige hagelkorrels vindt, het is volgens Berger niet noodig het bestaan van sneeuw daarbij aan te nemen, daar hij, bij eenvoudige bevriezing van watersferoïden, eene dergelijke kern zag ontstaan.

Beide theoriën verklaren de hagelvorming, maar voor dat men een beslissend oordeel kan uitspreken, moet nog menig ander duister vraagstuk worden opgelost.

---

1) Pogg, Ann., 118, S 456.

2) Pogg, Ann., 121, S 637.

Dr. Mohr 2) heeft zeer belangrijke mededeelingen gedaan omtrent ijsregen en „Rauhfrost." Een Rauhfrost, waargenomen aan de boorden van de Moezel (11 Febr. 1864), gaf hem gelegenheid om het maaksel der naalden naauwkeurig te bestuderen. De temperatuur was — 11° R. en elk naaldje zeer duidelijk gekristalliseerd. Hij trekt hieruit het besluit, dat de neveldeeltjes bij —11° R. nog vloeibaar zijn geweest en vindt het waarschijnlijk, dat de nevelblaasjes (?) tot 25° onder nul vloeibaar blijven. Om de mogelijkheid van zulk eene afkoeling aan te toonen, smolt hij fijne zwavel op een glazen plaat en koelde die af tot 80° onder het smeltpunt, voordat ze vast werd. Het aanraken met het fijnste stofje zwavel deed de zwaveldeeltjes oogenblikkelijk in harde, helgele sferoïden veranderen. Hoe fijner de zwavelstofjes zijn, hoe verder men ze kan afkoelen. Gesmolten phosphorus kon ook bij beneden het smeltpunt afkoelen.

Dat de afkoeling van het water beneden 0° ook bij zeer groote massa's kan plaats hebben, mag men opmaken uit de waarnemingen van Erman 2). Volgens hem zouden geheele lagen ijs van een groot meer in Siberië het voorkomen hebben van ver beneden het smeltpunt afgekoeld, en dan plotseling bevroren te zijn.

1) Reise um die Erde u. s. w. Histor. Abth. Vol. 2, S 175, 1835—1849.
Phil. Magg., 17, p. 405.

§ 3.

REGELATIE.

In het jaar 1850 deelde Faraday de waarneming mede, dat wanneer twee stukken ijs, die in eene omgeving boven 0° aan de oppervlakte vochtig geworden zijn, met elkander in aanraking gebragt worden, de dunne waterlaag tusschen beide dadelijk bevriest 1). Dat vochtige sneeuw tot een sneeuwbal kan worden zaamgedrukt, terwijl drooge, hard gevroren sneeuw dit niet toelaat, is een verschijnsel dat, volgens Faraday, geheel in overeenstemming is met het voorgaande. Nog merkt hij op, dat sommige vaste stoffen (b. v. flanel) ook aan eene oppervlakte van ijs vast vriezen, terwijl andere stoffen (b.v. goudblad) dit niet doen. John Tyndall deelde eenigen tijd later de volgende waarnemingen mede 2).

Op een der warmste dagen van de maand Julij 1858, toen de thermometer meer dan 80° F. in de schaduw, en meer dan 100° in de zon aanwees, zag hij voor een winkelraam een hoop ijsstukken staan. Het was van belang om te onderzoeken, of de stukken op de contactplaatsen verbonden waren. Als men het bovenste stuk ophief, kon men den geheelen hoop, bestaande uit verscheidene groote stukken, uit den schotel ligten. Bij deze hooge temperatuur waren dus de stukken op de contact-

1) Athenaeum, 1850, p. 640.

2) Phil. mag. (4), 15, p. 367.

plaatsen aaneen gevroren, hoewel al het ijs rondom die plaatsen was weggesmolten, somtijds tusschen de stukken kleine cilinders ijs overlatende.

Twee stukken ijs zullen, in water, dat zoo warm is, dat men er nog juist de hand in kan houden, aaneen vriezen en soms in het heete water aaneen gevroren blijven, totdat, even als in het voorgaande geval, het ijs rondom de punten van aanraking zoover is weggesmolten, dat de stukken nog slechts door kleine kolommen ijs verbonden zijn.

Het verschijnsel nu, dat een laagje water, als het geheel door ijs omringd is, bij eene temperatuur boven 0° bevriest, is door Tijndall *regelatie* genoemd.

De regelatie staat dus in verband met hetgeen wij in de tweede paragraaf behandelden; Faraday had daarop reeds de aandacht gevestigd. Zij geeft echter meer dan het daar vermelde aanleiding, om naar eene verklaring te zoeken, aangezien het verschijnsel minder zamengesteld is.

De proeven van verklaring zijn dan ook niet uitgebleven. Forbes 1) gaat uit van Person's meening, omtrent het graduee1 vloeibaar worden van ijs, dat ijs trapsgewijze latente warmte opneemt, te beginnen bij een punt dat merkbaar lager is dan 32° F. Hieruit leidt hij de stelling af, dat de temperatuur van water, dat reeds eenigen tijd met ijs in aanraking is geweest, een klein weinig hooger moet zijn dan 32°, terwijl de temperatuur van het ijs lager moet zijn.

Hij had geen gelegenheid om het eerste gedeelte dezer stelling te verifieren. Voor het tweede voert hij de

---

1) Phil. Mag. (4), 16, p. 544.

volgende proeven aan. Snel fijn gemaakt ijs, dat reeds lang op water had gedreven, of dagen lang in een dooijenden staat was gehouden, gaf eene temperatuur aan van 0°,3 F. onder het smeltpunt. Hij had een cilinder, die verscheidene duimen lang was, met water gevuld, in zijn as een thermometer geplaatst en dezen geheelen toestel laten bevriezen. Als men het ijs trapsgewijze ontdooide of den cilinder langen tijd in dooijend, fijn gemaakt ijs legde, dan stond de thermometer ongeveer op 0°,35 onder 32°.

Indien dit nu zoo is, dan moet er op de grens van het water en van het ijs een laagje zijn, dat gedeeltelijk water en gedeeltelijk ijs is. Dit laagje, dat men als physische oppervlakte van het ijs kan beschouwen, is „plastic" ijs of „viscid" water en heeft een zeer snelle verandering van de locale temperatuur te verduren. Ligchamen van verschillende temperatuur kunnen niet blijven bestaan zonder op elkaâr te werken. Het water moet warmte afgeven aan het ijs, maar deze doet een onbeduidenden dooi ontstaan aan de oppervlakte, die daarom afneemt, al is het water wat men noemt ijs-koud, dat is van eene temperatuur, die het water heeft als het in een ijsholte is besloten.

Als nu twee ijsstukken in contact worden gebragt bij eene temperatuur boven 32°, dan liggen daar tusschen twee laagjes van „viscid" water. Maar het evenwigt is verbroken. Die laagjes ontvangen dan uit het ijs wel koude, maar geen warmte; de warmte die ze hadden geven ze af aan de naastliggende ijslagen. Zij zullen dus overgaan in meer of minder volkomen ijs.

Hetzelfde zal plaats hebben als men een der twee stukken ijs door een slechten warmte geleider, b. v. een wollen

handschoen, vervangt. Het laagje aan de oppervlakte heeft aan ééne zijde kouder ijs, en aan de andere zijde kan het slecht geleidend ligchaam niet genoeg warmte aanvoeren, om het ijs vloeibaar te doen blijven. Forbes zag zelfs metalen aan ijs vast vriezen, als zij er door omringd waren, of als zij op eene andere wijze verhinderd werden te veel warmte door te laten.

Tegen deze theorie werden vele bedenkingen in het midden gebragt. Tyndall 1) vraagt: waarom Forbes in zijne boven vermelde proeven het ijs zoo spoedig fijn maakt. Geef het ijs tijd, zegt hij, dan zal de fijnste thermometer steeds 32° F aanwijzen. De vraag is niet of het ijs van binnen niet dikwijls eene eenigzins lagere temperatuur bezit, dan aan de wanden; dit zal niemand ontkennen. Maar de geheele theorie van Forbes valt, wanneer bewezen is, dat er ijs bestaan kan, dat eene temperatuur bezit van niet minder dan 32°.

Tegenover de tweede proef plaatst Tyndall eene andere, die hij met groote naauwkeurigheid heeft uitgevoerd 2). Hij bezigde een toestel van Harrison tot het maken van ijs en vond, door vijf thermometers op verschillende afstanden van de buitenste oppervlakte te plaatsen en de door kunstkoude verkregen ijsklomp daarna aan de gewone temperatuur bloot te stellen, dat alle thermometers na eenigen tijd 32° aanwezen. Dit ijs van 32° werd vervolgens nogmaals sterk afgekoeld, en daarna weer in de gewone temperatuur geplaatst. Na ongeveer twee dagen stonden de thermometers weer op 32°.

Nog brengt Tyndall het volgende in het midden

1) Phil. Mag. (4), 17, p. 92.
2) Phil. Mag. (4), 16, p. 347.

om te bewijzen, dat ijs zeer goed eene temperatuur van juist 32° kan hebben 1). Wanneer men van de oppervlakte van een stuk ijs (de „thawing surface") eenig ijs-poeder afschraapt, dan zal dit, ook volgens Forbes, eene temperatuur hebben van 32°. Door drukking kan men nu dit poeder zeer gemakkelijk in vast ijs veranderen, dat dan natuurlijk ook eene temperatuur heeft van 32°.

Veel ijs bevat somwijlen cellen, die gedeeltelijk met water zijn gevuld. Zoo als wij later zien zullen, ontstaat, volgens Tyndall, dit water door warmte, die door het ijs is aangevoerd. Nu kan ijs niet smelten, dan bij eene temperatuur van minstens 32°. Bij het ontstaan dier watercellen moet de temperatuur dus minstens 32° zijn geweest, en het ijs, dat de geleider van die temperatuur is geweest, kon op dien oogenblik ten minste geene lagere temperatuur bezitten 2).

Forbes liet zich niet uit het veld slaan. Om de temperatuur van het ijs te kennen, zegt hij 3), mag men, na het fijn stampen, geen tijd laten voorbij gaan, omdat anders elk deeltje ijs door water wordt omgeven, en men dan door een thermometer de temperatuur van het water, niet die van het ijs bepaalt.

Het is om dezelfde reden, dat poeder van ijs eene temperatuur van 32° aanwijst. In één woord, een thermometer kan niet de temperatuur van het ijs aannemen, tenzij dit ijs droog is.

Het effect van de drukking, waardoor Tyndall dat poeder tot vast ijs heeft gemaakt, is, dat al het volko-

1) t. a. pl. 17, p. 93.

2) Vgl. Phil. Mag. (4), 16, p. 347.

3) Phil. Mag. (4), 17, p. 197.

men water wordt uitgedrongen, terwijl meer of minder kneedbare laagjes water tusschen de ijsdeeltjes terug blijven. Deze deeltjes bezitten ieder hun magazijn van koude, en dit veroorzaakt de vastwording. Hij voegt er bij: „In this explanation I admit your (Tyndall's) view, that water is absolutely-frozen in the process; but I believe also in the cohesive aggregation or *welding* under pressure of surfaces of ice softened by imminent thaw, though not yet reduced to water." Alles hangt, volgens hem, te zamen met de leer, dat het ijs *trapsgewijze* latente warmte opslorpt.

Het komt ons voor dat in deze repliek de aanmerking van Tyndall op de proef van Forbes gelukkig bestreden is. Wij treffen er echter niets in aan tot weerlegging van de overige proeven van Tyndall, die toch de geheele theorie moeten omver werpen.

Het argument tegen de verklaring van Forbes, geput uit de watercellen, die somtijds in het ijs voorkomen, is ook door Thomson aangevoerd. Forbes schijnt te meenen, dat een klein stuk ijs in eene groote massa water gelegd, door den dooi aan de oppervlakte, langzamerhand moet verdwijnen, terwijl het, zoo lang het ijs blijft, eene temperatuur behoudt beneden 32°, maar, dat het binnenste van een klein weinig water, dat zich in eene groote massa ijs bevindt, zijn „dosis" latente warmte behouden, en dus eene temperatuur even boven 32° bezitten zal, ofschoon in het water dat het ijs raakt eene zeer langzame regelatie zal plaats hebben. Thomson 1) vraagt: waar blijft, in het eerste geval, de koude van het ijs en in het

1) Phil Mag. (4), 19, p. 393.

tweede, de warmte van het water? Forbes zelf beweert immers, dat ligchamen van verschillende temperatuur niet kunnen blijven bestaan, zonder op elkaar te werken. Indien de stelling waar ware, dan zou, als men een massa ijs in eene even groote massa water plaatste, het geheel na eenigen tijd in een staat van homogene kneedbaarheid (viscidity) moeten overgaan, hetgeen tegen de waarneming strijdt.

Hier is het zwakste punt van Forbes' hypothese. Ook Faraday 1) maakt hierop opmerkzaam. Het is, volgens dezen, eene physische onmogelijkheid, dat een mengsel van sneeuw en ijs, uren, ja dagen blijft bestaan zonder dat de temperatuur van het mengsel uniform wordt. En deze uniformiteit werpt de hypothese omver.

Eene andere verklaring der regelatie is door I. Thomson 2) in het midden gebragt. Hij zoekt die in het verschil van drukking dat de ijsdeeltjes ondervinden. Zijne meening is deze.

Indien op eene ijsmassa, die de temperatuur heeft van het smeltpunt, drukkingen worden aangewend, die den vorm trachten te veranderen, dan zal er eene aanhoudende opeenvolging van drukkingen op sommige deelen ontstaan. Deze deelen zullen vloeibaar worden, daar de drukking eene verlaging van het smeltpunt te weeg brengt, en dus koude ontwikkelen. Het voortgebragte water zal zich zóó verspreiden, dat daardoor vermindering van drukking ontstaat. Vervolgens zal er door de ontstane koude eene herbevriezing van het nu aan de drukking onttrokken water plaats hebben.

---

1) Phil. Mag. 17, p. 162 en 21, p. 146.

2) Phil. Mag. 19, p. 391 en 23, p. 407.

Het hoofddenkbeeld van Thomson is dus, dat „regelatie een gevolg is van de verlaging van het vriespunt bij de te zamen gedrukte deelen 1)." Aan te toonen, dat bij de regelatie die drukking niet bestaat, is hetzelfde als de theorie van Thomson te bestrijden.

Dit nu werd het eerst beproefd door Forbes 2). Hij hing twee stukken ijs, waarvan de oppervlakten zoo goed mogelijk vlak geslepen waren, en eene grootte hadden van 20 of meer vierkante duimen, op in een niet bewoonde kamer aan een glazen staaf, door twee openingen in de platen gestoken. De vlakken der platen waren dus vertikaal. De stukken werden in contact gebragt door twee zeer slappe stukken van een horologieveer. In anderhalf uur waren ze zoo stevig aaneen gevroren, dat verscheidene gedeelten van de platen, wanneer ze met geweld in stukken werden gebroken, vereenigd bleven. Ze waren even vast vereenigd, als bij eene andere proef, waarbij dergelijke platen door gewigten te zamen werden gedrukt. Zijn besluit is: „dat de uitwerking der drukking ter bevordering der regelatie voornamelijk of alleen toe te schrijven is aan de grootere oppervlakten van aanraking, verkregen door de naauwere aaneenvoeging."

Thomson vindt, dat deze proef niet tegen zijn gevoelen pleit. De drukking wordt hier, volgens hem, veroorzaakt door capillaire krachten. Hij meent, dat het waterlaagje tusschen de beide ijsstukken wordt opgehouden door capillaire spanning, en dat dit eene drukking heeft die minder is dan die eener atmosfeer. Daarom wor-

---

1) t. a. pl. p. 394.

2) Phil. Mag. 16, p. 545.

den de beide ijsplaten tegen elkaâr gedrukt door het overwigt van de uitwendige atmosferische drukking boven de inwendige drukking van het water en dit overwigt is vrij aanzienlijk. Indien b. v. het laagje één vierkante duim groot is, zullen de stukken zaamgedrukt worden door eene kracht voorgesteld door het gewigt van eene halve kubieke duim water. Het waterlaagje ondervindt dus eene drukking, minder dan die eener atmosfeer; het smeltpunt zal derhalve rijzen, zoodat, bij de temperatuur van het omringende ijs, bevriezing noodzakelijk is. Die bevriezing zal bevorderd worden door de koude, ontwikkeld bij het vloeibaar worden der ijsdeeltjes, hetgeen een gevolg is van de drukking. Bij het vastvriezen van een warme handschoen aan ijs, werkt de capillaire attractie evenzoo, maar directe drukking is hier stellig ook in het spel.

Faraday 1) heeft op eene zeer eenvoudige wijze uitgemaakt, dat hier van geene capillaire werking sprake kan zijn. Hij deed zijne proeven onder water en zag volkomen dezelfde verschijnselen plaats hebben. Moeijelijker is het om bij de proeven alle uitwendige drukking te vermijden. Faraday heeft dan ook niet anders aangetoond, dan dat de veranderingen van temperatuur en de drukking al te klein zijn, om hier in aanmerking te worden genomen. Om dit te bewijzen, maakte hij eene opening in ieder van twee stukken ijs, stak daardoor een wollen draad en bevestigde aan het einde van dien draad twee looden ballen. Alles geschiedde onder water. De stukken lagen dus als het ware voor anker. Als men nu

---

1) Phil. Mag. 21, p 146.

de stukken, die twee duim van elkaar stonden, in contact bragt, volgde oogenblikkelijk regelatie, niettegenstaande hier eene aanzienlijke kracht werkzaam was om ze van elkaâr te scheiden. Eene zeer geringe drukking had er natuurlijk plaats op den oogenblik, dat de stukken in contact werden gebragt. Als men de openingen in de hoeken aanbragt, stonden de stukken met eene der diagonalen loodregt in het water. Als men ze nu 45° om eene horizontale as draaide, zoodat de bovenranden, als er contact gegeven werd, horizontaal stonden, zag men, 36 uren nadat de regelatie had plaats gehad, niet de minste verandering van stand ten opzigte van elkander, ofschoon ieder stuk van het andere trachtte los te worden. Dit bewijst, dat drukking voor regelatie niet noodzakelijk is, evenmin als het bestaan van een voorwaarde als die van zachtheid of van een schuivend contact.

Verder draaide hij de stukken om hunne vertikale assen in tegenovergestelde rigting en bragt ze slechts even in contact. Regelatie volgde oogenblikkelijk, hoewel hier eene vrij groote wringkracht werkzaam was. Indien men nu door middel van een houten staafje de torsiekracht van het eene stuk wat te gemoet kwam, en dus die van het andere grooter maakte, zag men de aanvriezing aan het punt van contact nageven en de stukken zich ten opzigte van elkaar bewegen, zonder dat zij echter van elkander scheidden. Hield men een oogenblik op, dan waren ze aanstonds weer vast verbonden. Dit verschijnsel noemt Faraday „buigzame adhesie." Hier is volgens hem de drukking volkomen buiten gesloten.

In een toevoegsel aan het stuk, waarin hij de boven opgegeven proeven mededeelt, wijst hij nog op de volgende methode, om de verschijnselen der regelatie te onderzoeken. Men vormt eenige stukken of staven ijs, omstreeks een duim dik, en zorgt er voor, dat de randen rond en de bovenste oppervlakten convex zijn. Als men deze stukken bij de gewone temperatuur in water legt, dan zullen de middelste gedeelten der oppervlakten van de stukken alleen boven het water uitsteken, terwijl de afstand van het eene stuk tot het andere, gerekend langs het watervlak, te groot is om aan capillaire werkingen te doen denken. Deze stukken vertoonen regelatie, zelfs als men op een der stukken een plaatje was of spermaceti legt, waardoor dat stuk de geneigdheid verkrijgt om te zinken en zich dus van het andere af te scheiden. Ook hier kan niet van drukking sprake zijn.

Tyndall is het evenmin met Thomson eens 1). De bevriezing heeft plaats, zegt hij, zonder tusschenkomst van eene drukking die in rekening mag gebragt worden. Een zeer klein stukje ijs op een ander even klein stukje gelegd, vertoont regelatie. Een handdoek, waarin een stuk ijs van 32° is gerold, vriest aan het ijs vast. Een stuk flanel vriest er soms zoo stevig aan vast, dat eene groote kracht noodig is om het van het ijs te scheiden. Boomwol en haar doen evenzoo, zonder tusschenkomst van eenige drukking.

Thomson heeft getracht Faraday te weerleggen 1). Hij spreekt echter bijna alleen over de „buigzame adhesie" en weerlegt de hoofdaanmerkingen niet. Het is

1) Phil. Mag., 16, p. 350.

hem niet gelukt aan te toonen, dat voor regelatie drukking een noodzakelijk vereischte is.

De uiteenzetting, die Faraday van de regelatie geeft, is minder het terugbrengen der regelatie tot bekende verschijnselen, als het aannemen eener nieuwe experimentele wet. Zijn hoofddenkbeeld is het volgende 2).

In alle homogene ligchamen, die cohesie bezitten, d. i. die in vasten of in vloeibaren staat zijn, trachten de deeltjes, die omringd zijn door andere deeltjes van denzelfden staat, hun staat te behouden, al zijn zij ook onderworpen aan zulk eene stijging of daling van temperatuur, dat daardoor aanstonds de staat waarin zij verkeeren, veranderd zou worden, wanneer de deeltjes niet alzoo omringd waren. Dit is dan een bijzonder geval van de algemeene wet, dat de vaste of vloeibare toestand eens ligchaams, bij constante temperatuur, gewijzigd wordt door den toestand der ligchamen, waarmede het in aanraking is. Tyndall is het in de hoofdzaak met Faraday eens.

In den winter van 1864 was ik zelf in de gelegenheid een verschijnsel waar te nemen, dat stellig met de regelatie in verband staat. Bij eene temperatuur even boven 0° ontlastte zich, boven een bijna stilstaand water, een zware hagelbui. In een oogwenk was de geheele oppervlakte van het water bedekt met eene menigte ijsschollen, ter grootte van een tafelbord. Deze schollen waren zoo stevig, dat men ze met de hand uit het water kon nemen, zonder ze te breken.

1) Phil. Mag., 23, p. 409.
2) Phil. Mag., 17, p. 163.

§ 4.

VERDERE EIGENSCHAPPEN VAN HET IJS.

In den laatsten tijd is het ijs het onderwerp van menigvuldige onderzoekingen geweest. Het spreekt van zelf dat daardoor menige belangrijke eigenschap van dit merkwaardig ligchaam is aan het licht gekomen. Eenige eigenschappen, die op ons onderwerp betrekking hebben, willen wij hier mededeelen.

Absorptie van warmte bij keuze. In het reeds vermelde stuk van Tyndall 1) maakt hij de volgende proeven bekend.

Hij liet het zonlicht binnen in een stuk ijs vallen door een lens van 4 eng. dm. diameter, die een focaal afstand had van 10 ½ duim. De weg van de stralen kenmerkte zich door een groot aantal kleine lichtende puntjes. Het ijs, van boven gezien, vertoonde zesbladige bloemen, waarvan de kern een schitterend voorkomen had, terwijl de bladen duidelijk met water gevuld en dus dof waren 2). De grootste werking was op een duim afstands van de plaats waar de zonnestralen het eerst invielen, verder op werden de afstanden tusschen de bloemen grooter, en en het ijs daar tusschen bleef helder.

Nu moest er worden uitgemaakt wat de inhoud was

---

1) Phil. Mag., 16, p. 333.

2) Hun zigtbaarheid hangt af van het klein verschil in breekbaarheid tusschen ijs van 32° en water van de zelfde temperatuur.

der lichtende kernen, die oogenschijnlijk met lucht waren gevuld. Daartoe werd het ijs in warm water geplaatst. Op den oogenblik waarop de smelting de kernen bereikte, verdwenen deze en er steeg geen lucht op. Het is à priori ook wel duidelijk dat er bij de vorming der bloemen door smelting een luchtledig moet ontstaan.

Tyndall vond stukken Noorweegsch ijs met ronde, zeer dunne schijfjes, die er uitzagen als oogjes op kalfssoep. Ze hadden $^1/_{10}$ à $^1/_{100}$ duim diameter.

Het ontstaan van deze zesbladige bloemen en oogjes geeft aanleiding tot de vraag, waarom die figuren juist dáár ontstaan en niet op andere plaatsen? Tyndall wijst er op, dat Knoblauch bij platen steenzout, als ze dik genoeg waren, ook eene dergelijke „elective absorption" waarnam. Faraday 1) zegt hierover in een noot achter het stuk van Tyndall het volgende.

Wanneer de oppervlakte van een meer op het punt staat van te bevriezen, dan hebben de opvolgende lagen, van boven naar beneden, toenemende temperaturen van 32° tot 40°. Als nu het water eenig zout bevat en de bovenste laag bevriest, dan zal dat zout worden afgescheiden en in de daarop volgende laag geraken. Deze zal nu een streven toonen om te zinken, en door het zout zal het vriespunt dezer laag dalen. Toch zal ze boven blijven, want de koude van de bovenlaag doet hare temperatuur dalen onder 32°, daardoor wordt het volumen grooter, en ontstaat er een streven om te drijven. Als nu eene nieuwe laag van een zekere dikte beviest, kan het gebeuren dat het zoute water blijft hangen, en later bij verdere daling van temperatuur bevriezende, de meer smeltbare

1) t. a. pl. p. 354.

plaatsen in het ijs vormt. Kleine omstandigheden kunnen de zaak wijzigen.

Vloeibaar worden van ijsdeeltjes, die slechts aan eene zijde met ijs in aanraking zijn.

Groote stukken ijs vertoonen dikwijls lagen van eene menigte langwerpige luchtbellen 1). Tusschen ieder bed van bellen ligt eene heldere laag, even als aan de oppervlakte; deze laatste schijnt meer van uitwendige invloeden geleden te hebben. Onregelmatig verspreide luchtbellen, een weinig water bevattende, dat er uitziet als olie, bevinden zich daarbinnen. Wanneer men het stuk omdraait, gaat de luchtbel steeds naar boven, of is geheel met water omgeven. Deze zamengestelde cellen komen vooral voor in zeer doorschijnend ijs. Agassiz, de gebroeders Schlagintweit en Huxley hebben reeds vroeger op deze verschijnselen gewezen 2). De drie eerste hebben de zaak verklaard door aan te nemen, dat het diathermane ijs de warmtestralen doorlaat, maar, dat de in de bellen aanwezige lucht zooveel warmte opneemt, dat het ijs in het rond smelt.

Tyndall weerlegt deze verklaring onweersprekelijk. Hij zegt: als de soortgelijke warmte van water gelijk één is, dan is die van de lucht 0,25; daarom moet een pond lucht 4° F. in temperatuur dalen, om een pond water één graad te doen toenemen. Als het soortgelijk gewigt van water één is, dan is het van lucht $1/770$; dus heeft een pond lucht 770 maal het volumen van een pond water. Opdat dus een hoeveelheid lucht een volumen water, dat even

1) Tyndall, t. a. pl. p. 339

2) Agassiz: système Glaciaire, pg. 169. Schlagintweit. Untersuchungen, S 17. Huxley, Phil. Mag., 14, p. 241

groot is als haar eigen volumen één graad doe rijzen, moet de lucht eene temperatuur hebben van 770 × 4 = 3080°.

De latente warmte van water is 142°, 6 F; dus is de hoeveelheid warmte, die noodig is om een zeker gewigt ijs te smelten, 142,6 maal de hoeveelheid, die noodig is om hetzelfde gewigt water één graad te doen rijzen. Eene zekere hoeveelheid lucht, die haar eigen volumen ijs zal doen smelten, moet derhalve verliezen 3080 × 142,6 = 439208°. Deze warmte zou nu de lucht in een zeer korten tijd moeten opnemen. Daarbij komt nu nog, dat volgens de proeven van Delaroche en Melloni 1), een warmtebundel, uit een medium tredende waarin hij een zeer kleinen afstand heeft afgelegd, in zeer hooge mate het vermogen bezit om te gaan door eene additionele lengte van hetzelfde medium. De absorptie heeft dus plaats in het allereerste begin. Een luchtbel kan alzoo uit een bundel zonnestralen, die reeds zóó lang door de lucht is gegaan, geene warmte meer opnemen.

Nu blijft de vraag over hoe die luchtbellen, die zich zeer veel in gletschers voordoen, in het ijs zijn gekomen. Huxley meent, dat het daarin begrepen water nooit bevroren geweest, maar vloeibaar is gebleven van den beginne af, evenals de vloeistof in de holten van eene Gruijère kaas. Tyndall zegt: als het water ontstaan is door het smelten van het ijs, dan moet het volumen verminderd en dus de luchtbellen zamengesteld zijn uit verdunde lucht. Wanneer men dus een vloeibaar verband maakt tusschen de luchtbel en de atmosfeer, dan moet

1) La Thermochrose, p. 202.

men eene vermindering van volumen waarnemen. Hij vond dit ook werkelijk. Tyndall's verklaring van dit laatste verschijnsel komt met het hoofddenkbeeld van Faraday (zie bl. 25) overeen. Zijne meening is dat het ijs in aanraking met de luchtbel is gesmolten door de warmte, die is aangevoerd door het ligchaam zonder merkbaar nadeel te doen aan de soliditeit. En wanneer men met Tyndall aanneemt dat warmte een bewegingsverschijnsel is, dan wordt het duidelijk, dat het ijs, wanneer het aan ééne zijde aan de lucht grenst, eerder moet smelten dan wanneer het geheel door ijs omringd is.

Plasticiteit. Wij hebben vroeger gezien, dat Forbes op theoretische gronden de viscositeit van het ijs aangenomen en daaruit de regelatie verklaard heeft. Al is men het nu niet met deze verklaring eens, toch zal men moeten toegeven dat er verschijnselen zijn, die het moeijelijk maken eene zekere plasticiteit aan het ijs te ontzeggen. Het is wederom Tyndall, die hieromtrent schoone proeven heeft bekend gemaakt 2). In twee stukken hard hout, 4 vierk. dm. groot en 2 dm. dik, waren twee holten gemaakt, zoodat er, als het eene stuk op het andere geplaatst was, een lensvormige ruimte gevormd werd. Een *sfeer* van doorschijnend ijs, groot genoeg om die ruimte te vullen, werd tusschen de houten platen gezet en daarop, door middel van een hydraulische pers, drukking aangewend. Het ijs werd fijn verbroken, maar bij voortgezette drukking na weinige seconden weer vereenigd tot eene doorschijnende *lens*, die den vorm en de afmeting had van de ruimte waarin ze

---

2) Phil. Mag., 15, p. 368.

gevormd was. Deze lens werd geplaatst in eene cilindrische holte, 2 dm. breed bij ½ dm. diepte, en een plat stuk hout daar bovenop gelegd. Door drukking werd er in een halve minuut een doorschijnende ijskoek gevormd.

Verder werd er in een stuk hout een hemisferische holte gemaakt, en aan een ander stuk eene kleinere uitspringende halve bol gedraaid, zoodat wanneer beide concentrisch op elkander gelegd werden er tusschen de holle en de bolle oppervlakte een afstand van een vierde eng. duim overbleef. Een klomp helder ijs werd in de holte geplaatst en vervolgens drukking aangewend. Weldra was de klomp ijs veranderd in een harden, doorschijnenden, bolvormigen ijsbeker.

Nog maakte men een stuk hout, waarvan de bovenoppervlakte een weinig gebogen en in het midden voorzien was van een in de lengte loopende gleuf, die een duim breed en een duim diep was. Een ander stuk hout, waarvan de onderoppervlakte den vorm had van een convexen cilinder, werd daar bovenop geplaatst, een ijsprisma van een duim breed en ruim een duim dik in de gleuf gelegd en nu drukking aangewend. Het ijs werd verbroken en de stukjes weer vereenigd, zoodat er na een paar minuten eene gebogene staaf voor den dag kwam.

Wanneer men gebruik maakte van drie andere houtvormen, die even als de vorige waren ingerigt, maar eene toenemende kromming hadden, kon men van het prisma een doorschijnenden halven ring van hard ijs maken.

De plasticiteit van het ijs vertoont zich vooral duidelijk bij de gletschers. Het is overbekend, dat een gletscher zich beweegt. Hij voegt zich naar de kronkelingen

der wanden en naar de ongelijkheden der vallei, die hij altijd geheel blijft vullen en beweegt zich in het midden sneller dan aan de zijden. Hij dringt door tot in de naauwste spleten.

Dat ijs een zekere plasticiteit bezit, is dus onweêrlegbaar. Maar is die plasticiteit het zelfde verschijnsel als dat, wat wij bij teer en soortgelijke ligchamen waarnemen? Forbes meent deze vraag bevestigend te moeten beantwoorden. Er is echter zeer veel tegen zijne theorie aan te voeren; eenige bedenkingen hebben wij reeds vroeger besproken. De leer van de beweging der gletschers is te uitgebreid, om hier uitvoerig behandeld te worden. Voor ons doel is het voldoende, wanneer wij opmerken, dat Tyndall door zijne proeven een mechanisch equivalent voor de ware plasticiteit heeft aangewezen, die op de gletscher-beweging geheel van toepassing is 1). Door groote drukking wordt het ijs in stukjes gebroken, eene nieuwe vereeniging komt tot stand door regelatie van de gescheiden oppervlakten en zoo wordt de vorm van het ijs veranderd, zonder nadeel te doen aan zijn continuiteit.

Dat echter de verlaging van het smeltpunt door drukking, bij de verklaring van sommige verschijnselen moet worden aangenomen, volgt uit de volgende proefneming van Tyndall 2). Als men een cilinder ijs tusschen houten platen te zamen drukt, ontstaan er zeer dunne, doffe oppervlakten, zoodat het stuk gelijkt op een gipskristal, waarvan de kliefvlakten door eene uitwendige

---

1) t. a. pl. p. 366.
Vgl. The Glaciers of the Alps.
2) Phil Mag., 16, p. 350

kracht, uit het optisch contact gebragt zijn. Er is geen lucht in deze laagjes, want als men het ijs onder water zamenperst, ontstaan ze even duidelijk. Men vindt ze het duidelijkst en het talrijkst waar de drukking het grootst is. Als men die vlakjes met eene lens beziet, dan blijken ze gevuld te zijn met kleine waterspatten. Tyndall zag ze in een toestand van heftige beweging, waarschijnlijk veroorzaakt door moleculaire spanningen van de kleine waterdeeltjes. Die beweging volgde den rand van de oppervlakte, wanneer deze zich door het vaste ijs uitbreidde. Een paar maal hadden de vlakjes aanhangsels, die denzelfden vorm hadden als de kristallijne dorens en stekels van het water, dat op vensterglazen bevroren is. De vlakjes ontstonden in vlakken, loodregt op de rigting van de drukking. Later heeft Tyndall nog eene waarneming medegedeeld, die ook tot de plasticiteit van het ijs betrekking heeft 1).

Eene laag sneeuw, 1 à 2 duim dik, was op het glazen dak van een broeibak gevallen. Bij toeval was dit dak in langwerpige strepen verdeeld en aan de regter zijde meer verwarmd dan aan de linker, zoodat de sneeuw naar beneden gleed. Nu zag Tyndall, dat die strepen sneeuw een eind over het dak heen uitstaken en naar beneden hingen; de verschillende strooken hingen meer of minder diep. Soms krulde de strook achterwaarts naar boven. Deze waarneming van Tyndall heeft aanleiding gegeven tot eenige opmerkingen en mededeelingen van Prof. Reusch 2). Door aan een reep ijs, 100 mm. lang,

---

1) Phil. Mag., 23, p. 312.

2) Pogg. Ann 121, S. 576.

12 mm. breed, 3 mm. dik, die aan twee strikken, die 46—80 mm. van elkaâr bevestigd waren, was opgehangen, een gewigt van 180 grm. op te hangen, verkreeg hij eene doorbuiging van 6 tot 8 mm. Eenmaal kon hij eene dunne plaat ijs met de hand eenigzins buigen. Verder merkt hij nog op, dat de tanden van de zaag, waarmede men het ijs doorzaagt, spoedig gevuld zijn met nieuw gevormd ijs, zoodat de zaag meestal zonder wrijving door het ijs gaat.

Nog een ander argument tegen de verklaring der viscositeit van het ijs, zooals die door Forbes wordt aangenomen, berust op de volgende proef van Reusch. Wanneer men de convexe kant van een mes onder eene zekere drukking over het ijs beweegt, dan ontstaat er een glinsterende barst (een kras is niet voldoende), waarlangs men het ijs kan breken. De door het mes naar beneden gedrukte deeltjes werken als wiggen en doen het ijs tot op een zekere diepte springen. Zeer opmerkelijk is het, dat men hetzelfde verschijnsel ziet, wanneer het ijs in eene warme kamer ligt en dus met eene waterlaag bedekt is. Dan kan het ijs echter niet meer gebroken worden langs de barst, omdat het water, dat daarin dringt, aanstonds bevriest en de barst van boven gesloten wordt. Het ijs is dus nog altijd zeer broos, wanneer het op het punt staat van te smelten, iets wat met ware viscositeit niet is overeen te brengen.

---

§ 5.

VERANDERLIJKHEID VAN HET VRIESPUNT VAN (WATER UIT) ZOUTOPLOSSINGEN.

Despretz 1) heeft reeds de stelling uitgesproken, dat de daling van het smeltpunt bij water evenredig is aan de hoeveelheid der opgeloste stoffen. Zijne proeven met anhydrisch carbonas potassae en met zuiver carbonas sodae bewijzen deze uitspraak voldoende. Bij het laatste zout kon hij de wet niet verder vervolgen, dan tot eene oplossing van 24,692 zout op 1000 deelen water, omdat zich, bij eene oplossing met meer zout, watervrij zout afscheidt. Hetzelfde verschijnsel ziet men bij sulphas sodae en nitras potassae. Hij wijst verder op de opmerkelijke verhouding van carbonas sodae tegenover carbonas potassae. Het eerste zout is minder oplosbaar dan het tweede, en toch verlaagt het 't smeltpunt meer. Men weet dat carbonas sodae, hetgeen zoo gemakkelijk zout afscheidt, in thermometer-buizen ook tot op —15° C zonder bevriezing kan worden afgekoeld. Evenzoo verlaagt het minder oplosbare chloornatrium het smeltpunt meer dan chloorcalcium. De tafelen van Despretz, die op chloornatrium en op chloorcalcium betrekking hebben, laten wij hier volgen:

1) Pogg. Ann. 41, S. 496.

chloornatrium.		chloorcalcium.	
Smeltpunt.	Zout op 1000 deelen water.	Smeltpunt.	Zout op 1000 deelen water.
— 0°,36 C	6,173	— 0°,22	6,173
— 0,71	12,346	— 0,53	12,346
— 1,41	24,692	— 1,03	24,658
— 2,12	37,039	— 1,61	37,039
— 4,34	74,078	— 3,56	74,078
— 9,20	148,156	— 8,91	148,156

Men ziet hieruit, dat voor chloorcalcium de wet alles behalve naauwkeurig is, terwijl voor chloornatrium bij — 9°,20 het verschil tusschen de theoretische en de werkelijke daling van het smeltpunt niet minder dan eene halve graad bedraagt. Wij zullen spoedig zien wat de oorzaak is van dit verschil.

Faraday 1) heeft aangetoond, dat het ijs, dat ontstaat door bevriezing van water uit oplossingen, volkomen zuiver is, of ten minste volkomen zuiver kan verkregen worden. Daartoe bereidde hij oplossingen van een indigo-zwavelzuur, van verdund zwavelzuur en van verdund ammonia, liet die in glazen proefbuizen gedeeltelijk bevriezen, en goot vervolgens de niet bevroren vloeistof af.

Het gevormde ijs werd volmaakt kleurloos en vrij van zuur of alkali bevonden. De afgegoten vloeistof had, in de eerste proef, een meer intense blaauwe kleur en vertoonde, in de tweede proef, een sterkere zure, in de derde, een krachtiger alcalische reactie, dan de vloeistof bezat, voordat er bevriezing had plaats gehad. Om

(1 Athenaeum 1850, p. 640.

volkomen helder, doorschijnend en kleurloos ijs te verkrijgen, bewoog hij de vloeistof bij het bevriezen met een veer en verwijderde elke luchtbel, die uit de bevriezende vloeistof opsteeg.

Rudorff 1) is het geheel eens met Faraday. Ook hij bevond, dat het gevormde ijs zeer weinig zout bevatte, ja, bij sulphas cupri en bichromas potassae, was het ijs bijna geheel zonder zout. De aanwezigheid van het zout moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de zoutoplossing, die tusschen de lamellen van het ijs terug blijft, zoodat men mag aannemen: „dass aus einer Salzlösung reines Eis gefriert."

Dufour 1) geeft dit niet toe; talrijke proeven hebben hem geleerd:

1°. dat er bij het bevriezen van oplossingen nooit eene volkomene scheiding plaats heeft van de opgeloste stof en van het oplossingsmiddel.

2°. dat het ijs in het algemeen een eenigzins kleiner zoutgehalte heeft dan de oplossing zelve.

3°. dat het uiterlijke, de kleur, de digtheid van het gevormde ijs afhangen van de opgeloste stof (dit ijs is altijd digter dan het ijs van zuiver water) en

4°. dat de opgeloste stof tusschen de ijskristallen in vasten staat schijnt verstrooid te zijn, maar niet zóó, dat hare deeltjes door een mikroskopisch onderzoek zouden te onderscheiden zijn.

Het verschil in gehalte van de opgeloste stof tusschen het ijs en de oplossing zelve, verklaart Dufour door aan te nemen, dat de oplossing de in het ijs aanwezige

1) Pogg. Ann. 114, S. 63; 116, S. 55.

2) Archives des sciences phys. et nat. 9 pg. 253.

deeltjes van de opgeloste stof op nieuw oplost. Hieraan moet het ook worden toegeschreven, dat men dikwijls zeeijs gezien heeft, dat in het geheel geen of ten minste zeer weinig zout bevatte.

Rudorff 1) heeft Dufour met goed gevolg bestreden. Zijne argumenten zijn de volgende:

1°. De uitkomsten der onderzoekingen van Dufour zelven.

2°. Wanneer een kristal keukenzout, en een ijs-kristal beneden 0° C met elkaar in aanraking zijn, te midden eener niet verzadigde keukenzout-oplossing, dan moet aanstonds het zout met het ijs, onder daling van temperatuur, worden opgelost.

3°. De oplossing van het schoon gekleurde Mg. Pt. Cy_2 is volkomen kleurloos. Het ijs, dat zich uit deze oplossing afscheidt, is dit mede. Hieruit mag men besluiten, dat zich in het ijs geen kristallen van het zout bevinden.

4°. Indien men eene verzadigde oplossing van sulphas sodae afkoelt tot onder haar vriespunt, en daarin een stukje ijs werpt, dan scheidt zich oogenblikkelijk meer ijs af. Werpt men echter een stukje glauberzout in de oplossing, dan wordt er alleen zout en geen ijs afgezet. Hetzelfde heeft plaats met carbonas sodae 2).

---

1) P. A. 116 S. 55.

2) Wanneer men twee deelen salpeter en drie deelen sulphas sodae in vijf deelen laauw water oplost, de oplossing in twee flesschen giet, die daar mede gevuld zijn en dan in de eerste een salpeter-, in de tweede een glauberzout-kristal brengt, daarna de flesschen in smeltende sneeuw plaatst, zoo schiet in de eerste flesch alleen salpeter, in de tweede alleen glauberzout aan. (Berzelius Lehrbuch, 5e Aufl 1, S. 423).

Vgl. bij deze geheele paragraaf: Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water door G. J. Mulder, Rott. 1864, bl. 315.

Bij de proeven, die Rudorff met betrekking tot het bevriezen van zoutoplossingen genomen heeft, koelde hij het vocht af tot even beneden het punt, waarop in voorgaande proeven de bevriezing plaats had, en wierp er dan een vlokje sneeuw in. De bevriezing volgde oogenblikkelijk en de temperatuur nam maar weinig toe. De laatste temperatuur-waarneming geeft het smeltpunt aan, d. i. de temperatuur, waarop zich in de oplossing ijs kan vormen. Eerst nadat er veel ijs was gevormd, begon de temperatuur te dalen.

Uit zijne waarnemingen besloot Rudorff, dat de daling van het vriespunt onder nul evenredig is aan de hoeveelheid zout, opgelost in 100 deelen water. Deze wet ging door bij chloorammonium, gewoon zout, chloorkalium, nitras ammoniae, nitras sodae, nitras potassae, carbonas potassae en nitras calcis, wanneer men deze zouten als watervrij beschouwt. Daarentegen moet men aannemen, dat het chloorcalcium in de oplossing verbonden is met 6, het chloorbarium met 2 equivalenten water enz. Hij vond die wet ook bij de alkaliën geldig, indien men aanneemt dat kali in de oplossing met 5, natron met 4, ammoniak met 2 equiv. water verbonden is.

Despretz schijnt dit niet te hebben opgemerkt, van daar de onregelmatigheid, die wij bij zijne proeven met chloorcalcium opmerkten.

Rudorff vond verder, dat, als de temperatuur lager was dan — 9°, de daling van het vriespunt, bij chloornatrium, dat bij eene hoogere temperatuur het vriespunt doet dalen in evenredigheid van de hoeveelheid opgelost anhydrisch zout, evenredig wordt aan de hoeveelheid zout,

dat kristalliseert met 4 equivalenten water. Wij hebben gezien, dat het juist beneden — 9° was, dat de afwijking in de tafel, die Despretz van het gewone zout gegeven heeft, begint.

Rudorff meent, dat men door het vriespunt van zoutoplossingen te bepalen, onderscheiden kan of een zout als watervrij of als waterhoudend in eene oplossing voorhanden is.

Deze methode van onderzoek is zonder twijfel zeer juist, indien maar vooraf onomstootelijk is aangewezen, dat de wet, door Rudorff aangenomen, waar is. Het besluit, dat Dufour uit zijne waarnemingen trekt, is van dien aard, dat men alle bedenkingen nog niet als opgeheven mag beschouwen. Dufour meent

1°. De verlaging van het vriespunt, voor oplossingen van verschillend gehalte van een zelfde stof, is dikwijls omstreeks evenredig met de hoeveelheid opgeloste stof. Er zijn echter uitzonderingen op deze wet (nitras potassae enz.).

2°. De verlaging van het vriespunt verandert met de natuur van het zout. Zij is meer sprekend voor de chloruren en de nitraten dan voor de sulphaten. In deze drie groepen verlagen de anmoniacale verbindingen het vriespunt het meest. Organische oplossingen hebben een zwakkeren invloed.

3°. Er is geen verband te vinden tusschen de verlaging van het vriespunt en de overige eigenschappen van de opgeloste ligchamen: oplosbaarheid, latente oplossingswarmte, invloed op de verdamping van het water, kristalwater.

Volgens Rudorff ligt de oorzaak van het verschil

tusschen hem en Dufour hierin, dat Dufour te groote stukken ijs liet bevriezen, en de afkoeling derhalve te plotseling was.

Uit bovenstaande proeven leidt Rudorff nog als gevolg af, dat de zoogenaamde koudmakende mengsels de temperatuur niet lager kunnen brengen, dan tot het punt, waarop zij, indien de zelfstandigheden vooraf vloeibaar waren geweest, bevriezen zouden 1).

Om dit smeltpunt gemakkelijk te vinden, trekt hij twee lijnen, waarvan de abscissen de temperaturen aangeven, terwijl de ordinaat der eene lijn het maximum van zoutgehalte voorstelt, dat men bij de door de abscis gegevene temperatuur in 100 deelen water *kan* oplossen, zonder dat zich zout afscheidt, en de ordinaat der andere het minimum van zout, dat men in 100 deelen water *moet* oplossen, zal zich bij bekoeling tot op dezelfde temperatuur geen ijs afscheiden. Die abscis, waarvoor de ordinaten dezelfde zijn, wijst het smeltpunt der verzadigde oplossing aan.

Evenals water, kan men ook zout-oplossingen onder haar vriespunt afkoelen. Dufour verkreeg bij eene oplossing van citroenzuur van 1,0315 digtheid, eene vertraging van 8°, bij eene oplossing van druivensuiker, bedroeg die vertraging 4°,33, bij melksuiker van 1,034 digtheid, 6°,2. Deze exceptionele vloeibare toestand is hier veel standvastiger dan bij het water. Het roeren met een glazen staaf, het inwerpen van zand of van ongelijksoortige kristallen heeft dikwijls geen invloed.

---

1) t. a. p. en Pogg. Ann. 122, S. 337.

§ 6.

OVERVERZADIGING VAN ZOUT-OPLOSSINGEN.

Behalve de in het vorige hoofdstuk behandelde veranderlijkheid van het vriespunt van onverzadigde zoutoplossingen, bieden deze een ander opmerkelijk verschijnsel aan. Men weet dat de oplosbaarheid van een zout in water in het algemeen met de temperatuur toeneemt. Wordt dus eene bij eene bepaalde temperatuur verzadigde oplossing verkoeld, zoo kan men verwachten dat het overvloedige zout zich weder zal afzetten. Het gebeurt echter dikwijls, dat de afzetting van zout niet dadelijk aanvangt, zoodat het water dan meer zout opgelost houdt dan men er, bij eene lagere temperatuur beginnende, in zoude kunnen oplossen. Dit verschijnsel wordt *oververzadiging* genoemd.

Het is zeker niet noodig te wijzen op de groote analogie tusschen dit verschijnsel en dat van het dalen der niet verzadigde oplossingen beneden haar eigenlijk vriespunt. Het eenige verschil toch is, dat in het eerste geval het zout, in het andere het water bij de bevriezing vast wordt.

Gay-Lussac 1), die dit verschijnsel het eerst naauwkeurig onderzocht, zegt er van: „Toute dissolution saline pouvant abandonner du sel, sans que la temperature change, est nécessairement sursaturée."

---

1) Ann. de Ch. et de Ph. (2) 11, 301, 1819.

De Hoogl. Mulder 1) definieert de oververzadiging nader als *behoud van een toestand, aan het zout gegeven door eene hoogere temperatuur.* Het is bekend dat de Hoogleeraar de warmte een factor van de ligchamen noemt en aanneemt dat een ligchaam slechts *dat* ligchaam is tusschen zekere temperaturen als uitersten.

Wij moeten nu vooreerst vragen: wanneer kunnen we eene oplossing verzadigd noemen? „La saturation," zegt Gay-Lussac 2) „est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel ne peut plus ni en prendre ni en abandonner aucune portion."

Het bepalen van dit punt is niet gemakkelijk, vooral niet bij sulphas sodae, bij welk zout wij ons in het vervolg alleen zullen bepalen, omdat dit toch het merkwaardigste voorbeeld dezer oververzadiging is. Dit zout is namelijk bekend onder drie verschillende vormen: 1°. $NaO\ SO_3 + 10\ HO$, 2°. $NaO\ SO_3 + 7\ HO$ en 3°. het watervrije zout. Dit laatste kan men kristallijn of amorf bekomen.

Gay-Lussac heeft de oplosbaarheid van het eerste zout (het gewone glauberzout) reeds zeer naauwkeurig bepaald. Hij verkreeg eene verzadigde oplossing door eene der volgende methoden toe te passen. Hij verwarmde het water met het zout en liet het bekoelen tot de temperatuur, waarvoor hij de oplosbaarheid zocht; of wel, hij deed in koud water overvloedig zout en liet de temperatuur langzamerhand klimmen. In beide gevallen hield hij de eindtemperatuur minstens gedurende twee uren

1) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam, 1864, bl. 241, 337.

2) t. a. pl. p. 312.

constant en schudde de zoutoplossing dikwijls 1). Door proeven, in de kelders van het observatorium te Parijs genomen, heeft hij aangetoond dat beide methoden tot dezelfde uitkomsten voerden. Loewel en Mulder hebben bijna alleen gebruik gemaakt van de tweede methode. Om constante temperaturen te verkrijgen, bezigde Loewel een waterbad. Mulder 2) maakt nog gebruik van de bijna constante temperaturen die smeltend ijs, de kelder van het Utrechtsche laboratorium en kokend water verschaffen. Het resultaat der onderzoekingen volgens Loewel 3) is als volgt:

Temperaturen.	100 deelen water bevatten bij verzadiging in oplossing: Anhydrisch zout.	Zout, dat kristalliseert met 10 equv. HO.
0°,00	5°,2	12,16
10,00	9,00	23,04
15,00	13,20	35,96
18,00	16,80	48,41
20,00	19,40	58,35
25,00	28,00	98,48
26,00	30,00	109,81
30,00	40,00	184,09
33,00	50,76	323.13
34,00	55,00	412,22

Bij eene temperatuur boven 34°, zet zich uit de oplossing een zout af, dat watervrij is. Men kan het bij lagere temperaturen verkrijgen, door $NaO\ SO_3 + 10\ HO$ te smelten en te koken, vervolgens de kolf te sluiten en nu

1) t. a. pl. p. 298.

2) t. a. pl. p. 1—221.

3) Ann. de Ch. et de Ph., 49, p. 50.

tot 18° af te koelen. Dit laatste zout is kristallijn. De oplosbaarheid wordt aangegeven door het volgend schema, weder volgens Loewel 1).

Temperaturen.	Deelen anhydr. zout, die 100 deelen water in oplossing houden.	
18°,00	53,25	
20,00	52,76	
25,00	51,53	
26,00	51,31	
30,00	50,37	
33,00	49,71	
34,00	49,53	
36,00	49,27	
40,15	48,78	Bepaald door Gay-Lussac.
45,04	47,81	
50,40	46,82	
59,79	45,42	
70,61	44,35	
84,42	42,96	
103,17	42,65	

Wanneer men geconcentreerde oplossingen van glauberzout in vaten, die bij de kooktemperatuur gesloten zijn, laat afkoelen, dan zet zich bij 16° à 17° zout af met 7 equivalenten water. Dit zout kan niet bestaan boven 26°. Volgens Loewel 2) is de oplosbaarheid aldus:

1) t. a. pl. 49, p. 39.

2) t. a. pl. 49, p. 48.

Temperaturen.	100 deelen water houden, bij verzadiging in oplossing: Anhydr. zout.	Zout met 7 HO
0°	19,62	44,84
10	30,49	78,90
15	37,43	105,77
18	41,63	124,59
20	44,73	140,01
25	52,94	188,46
26	54,97	202,61

Hoe is nu het zout in de oplossing aanwezig?

Frankenheim 1) schijnt te meenen, dat het zout in oplossing beneden 33° C. steeds 10 equiv. water bevat. Immers hij zegt, dat de kristallen van $NaO\ SO_3 + 7\ HO$ en $NaO\ SO_3$, die zich wel eens uit eene verzadigde oplossing afzetten, niet gelijksoortig zijn met het zout dat in de oplossing aanwezig is.

Gay Lussac 2) dacht zich het zout met zijn kristalwater verbonden, wanneer het bij temperaturen beneden 50° in water werd opgelost.

Loewel 3) heeft aan het slot zijner laatste verhandeling het gevoelen voorgestaan, dat het zout steeds anhydrisch in de oplossing aanwezig is. Deze bewering is echter in strijd met al wat hij vroeger omtrent de verschillende oplosbaarheid van het anhydrisch zout en van zijne hydraten vermeld heeft. Ook kunnen de feiten, die hij tot staving van dit gevoelen aanvoert, alle verklaard worden, wanneer men aanneemt, dat het zout met 7 HO voor oververzadiging vatbaar is.

---

1) P. A. 39 p. 379.

2) t. a. pl. p. 313.

3) Ann de Ch. et. de Ph. (3) 49, 51 enz.

Dat het water, hetwelk met vaste zouten verbonden is, ook in oplossing met water daarmede vereenigd kan blijven, maakt Mulder 1) op:

1°. Uit de warmte ontwikkeling van gedehydrateerde zouten.

2°. Wit gedroogde sulphas cupri wordt in watervrijen alkohol niet verkleurd, in waterhoudenden alkohol blaauw.

3°. Chloorcobalt is watervrij blaauw, waterhoudend rood; het eerste wordt blaauw in watervrijen alkohol opgelost, rood in water.

Het komt ons voor dat tegen zulke feiten niet veel valt in te brengen.

Mulder meent echter dat niet alle equiv. even sterk met het zout vereenigd zijn. Wat het sulphas sodae betreft, hier omtrent maakt hij de opmerking, 2) dat het anhydrisch zout, bij dalende temperatuur, zich langzaam voorbereidt om bij 33° met 10 equiv. te kunnen kristalliseren, daar de oplosbaarheid steeds klimt.

Mulder onderscheidt twee soorten van oververzadiging.

a. Die alle oplosbare zouten ondergaan kunnen en door den Hoogleeraar eenvoudig aan inertie wordt toegeschreven; een zout behoudt nog eenige oogenblikken iets van hetgeen het had bij hoogere temperatuur.

b. Die vele oplosbare zouten ondergaan, waarbij de nieuwe toestand aanhoudt (sulphas sodae, sulphas magnesiae, aluin enz.).

Het sulphas sodae vertoont ons beide soorten van oververzadiging.

---

1) t. a. pl., bl. 307.

2) t. a. pl., bl. 122.

Wanneer men eene bij eene hoogere temperatuur verzadigde oplossing van sulphas sodae aan de vrije lucht laat bekoelen, beginnen zich, indien de temperatuur beneden 34° is, spoedig kristallen met 10 HO te vormen, wier hoeveelheid toeneemt naar gelang de temperatuur daalt. Geschiedt die afkoeling langzaam en voorzigtig, dan kan men meer zout in oplossing behouden, dan er bij die temperatuur in oplossing kan overgaan, wanneer men begint met het vaste zout in water van die temperatuur op te lossen. Er is dus oververzadiging.

Gay Lussac 1) vergelijkt dezen toestand geheel bij dien, waarin water verkeert, dat beneden 0° is afgekoeld. De oorzaak is, volgens hem, gelegen in de inertie der moleculen, d. i. in een' weerstand aan de verandering van staat of van evenwigt. Die inertie heeft mede haren grond in de moeite, die de moleculen hebben, om in een volmaakt homogene middenstof hunne positiën te veranderen, in de viscositeit van de oplossende vlocistof, in de geleidbaarheid voor de warmte, die, door aan de ontwikkeling of aan de absorptie der warmte weerstand te bieden, het evenwigt der moleculen kan doen blijven bestaan, eindelijk in een electrischen invloed. De oogenblik, waarop de kristallisatie optreedt, hangt af van de natuur van het vat, van zijn gepolijstheid, van zijn geleidingsvermogen, van de beweging der lucht. De eindoorzaak van de vertraging bij het kristalliseren is zuiver mechanisch.

Loewel is het met dit laatste niet eens. Toch blijkt uit zijne proeven, dat men indien men eene oplossing

---

1) t. a. pl. p. 301.

aan de lucht laat afkoelen, altijd kristallen met 10 HO verkrijgt; dat aanraking van ongezuiverde staven van glas en platina aanstonds kristallisatie veroorzaken, even als een ingeworpen kristal van sulphas sodae, dat eene geringe schudding slechts dan geene uitwerking heeft, wanneer de lucht gedeeltelijk is afgesloten en de afkoeling groot is. Dit bewijst onzes inziens volmaakte analogie tusschen deze verschijnselen en die, welke zich voordoen bij water dat onder 0° is afgekoeld. Loewel heeft nog niet bewezen, dat het niet eene zuiver mechanische oorzaak zijn zou, die de plotselinge kristallisatie uit oververzadigde oplossingen van $NaO\ SO_3 + 10\ HO$ te voorschijn roept.

Sluit men daarentegen de lucht af terwijl de oplossing nog warm is, zoo blijft het vocht helder, of er zetten zich, echter nooit voordat de temperatuur tot 16° of 17° gedaald is, op den bodem van het vat kristallen af van sulphas sodae met 7 HO. Het zoutgehalte, bevat in de daarboven staande oplossing, komt overeen met de groote oplosbaarheid van $NaO\ SO_3 + 7\ HO$ Deze kristallen nemen toe met daling der temperatuur en worden door verhooging der temperatuur ook weder gedeeltelijk opgelost.

De kristallisatie van het zout met 7 HO begint niet dadelijk, zoodra de temperatuur zoover gedaald is, dat de oplossing met dat zout verzadigd is, maar meestal eenige graden lager. Zoo vond Loewel 1) dat eene oplossing, volgens het bekende watergehalte bij 19° verzadigd, eerst zout afzette bij 13° of 12°; eene bij 18°

1) t. a. pl. 29 : 91

verzadigde oplossing daalde tot 9° of 8° eer de kristallisatie begon; eene andere bij 8° verzadigd tot nabij 0°. Hier is eene oververzadigde oplossing van het zout met 7 HO aanwezig, waaruit men, door sterk schudden en door aanraken met glazen of metalen staven, kristallen met 7 HO kan verkrijgen.

Wanneer het vat hermetisch gesloten is, kan de oplossing dezen toestand een onbegrensden tijd behouden. Loewel 1) heeft gedurende drie jaren de oververzadigde oplossing in digt gesmolten buizen bewaard, zonder dat die toestand veranderde. Slechts dan, wanneer hij door kunstkonde het vocht in de buizen liet bevriezen, vond hij daarin het zout met 10 HO gekristalliseerd.

In dien toestand van oververzadiging kan men het vat hevig schudden, zonder de kristallisatie te voorschijn te roepen 2). Hierin verschilt deze toestand van dien van water dat, beneden 0° afgekoeld, door schudding dadelijk bevriest. Men houde echter in het oog dat hier sprake is van eene oververzadiging, die op eene geheel bijzondere wijze verkregen is.

Om deze oververzadiging te doen optreden is het niet noodig dat de lucht volkomen afgesloten is. Het is voldoende, dat de flesch of kolf die het vocht bevat, met een glazen kapje bedekt of onder eene klok geplaatst zij 3). Daarbij is het geheel onverschillig of men de lucht onder de klok vochtig houdt, of haar, door tevens een vat met zwavelzuur onder de klok te plaatsen, volkomen

---

1) t. a. pl. 29 : 71

2) t. a. pl. 29 : 66.

3) t. a. pl. 29 : 103.

droogt. Hierdoor is het bewijs geleverd, dat de kristallisatie bij vrije toetreding der lucht niet veroorzaakt wordt door de verdamping van het water aan de oppervlakte.

Herstelt men nu de gemeenschap met de lucht door de kolf te openen of de klok weg te nemen, zoo vangt onmiddellijk of na korten tijd, en wel des te spoediger hoe ruimer de toegang der lucht is, de kristallisatie aan. Zij begint aan de oppervlakte en breidt zich snel door het geheele vat uit, zoodat het met eene poreuse massa van zoutkristallen met 10 HO gevuld is, tusschen welke slechts eene geringe hoeveelheid der oplossing vloeibaar overblijft. Tegelijk rijst de temperatuur door de vrij wordende smeltingswarmte van het zout. Indien in de oververzadigde oplossing reeds kristallen met 7 HO afgezet waren, worden deze, zoodra zij door de zich nu vormende kristallen bereikt worden, ondoorzigtig en schijnen zich in de modificatie met 10 HO om te zetten.

Wanneer bij toetreding der lucht de kristallisatie niet dadelijk begint, roept men haar met zekerheid te voorschijn door het inwerpen van een klein kristal van sulphas sodae. Maar ook andere middelen zijn daartoe geschikt. Men behoeft de oplossing slechts met een glazen staafje of metalen draad aan te raken, de kristallisatie volgt dadelijk.

Doorvoering van lucht heeft dezelfde uitwerking. Men kan daartoe door de kurk, waarmede de kolf, terwijl de oplossing nog warm is, zal gesloten worden, twee buizen brengen, de eene tot nabij den bodem van de kolf reikende, terwijl de andere het vocht niet bereikt en boven de kurk regthoekig omgebogen is. Beide wor-

den gedurende de bekoeling door stoppen gesloten gehouden. Nadat de oplossing de temperatuur der omgeving aangenomen heeft en nu oververzadigd is, neemt men de stoppen weg en zuigt aan de omgebogen buis. Door de andere buis treden dan luchtbellen in de oplossing en de kristallisatie begint. De kristallen zijn weder met 10 HO.

Men kan aan de staafjes en draden hun kristallisatiewekkend vermogen ontnemen en ze dus, volgens Loewel, *adynamisch* maken, door ze vooraf te verwarmen en buiten vrije toetreding der lucht te laten bekoelen. Zij heffen dan, in de oplossing gebragt, den toestand van oververzadiging niet meer op. Loewel vond nog, dat de staafjes ook adynamisch worden, wanneer zij in kokend water gedompeld zijn geweest of in den damp der kokende vloeistof gehangen hebben.

Men wordt hierdoor gewezen op eene voorzorg, die tot het welgelukken der proeven in acht te nemen is. De wanden toch van het vat kunnen ook werkzaam zijn en de oververzadiging tegengaan. Het is dus noodig, dat de oplossing in het vat zelf, waarin zij bekoelen zal, verhit wordt. Loewel verhitte haar daarom steeds tot koking.

De verklaring dezer bijzonderheden schijnt aanvankelijk niet moeijelijk. Men weet toch, dat op alle vaste ligchamen eene dunne laag lucht verdigt is, die echter door de warmte verdreven wordt. Het kan dus deze luchtlaag zijn, waaraan de werking der staafjes is toe te schrijven. Maar andere proeven wederleggen deze verklaring. Dat de oververzadigde oplossing met gassen in aanraking kan komen zonder te kristalliseren, bewijst eene merk-

waardige proef van Loewel 1). Hij liet in een U vormig buisje eene oplossing van sulphas sodae koken en sloot toen de twee armen van het buisje met kurken, door welke adynamisch gemaakte platinadraden gingen, die tot in het vocht reikten. Na afkoeling leidde hij een galvanischen stroom door het vocht, waarbij aan de draden eene levendige ontwikkeling van gasbellen plaats had. Desniettegenstaande bleef het vocht onveranderd.

Maar ook de lucht zelve kan adynamisch gemaakt worden. Loewel 2) merkte reeds op, dat zij hare werkzaamheid verliest, wanneer men haar voordat zij met de oplossing in aanraking komt, langzaam door flesschen, die door naauwe buizen vereenigd zijn, laat stroomen of nog beter, door eene met boomwol gevulde buis. Die waarneming is later door anderen bevestigd 3).

Het is op dezelfde wijze, dat men aan de lucht het vermogen ontneemt om gisting, rotting en schimmelvorming te bevorderen of te doen ontstaan. Het is thans eene vrij algemeen aangenomene meening dat de verandering, die de lucht hierbij ondergaat, geene andere is dan het gezuiverd worden van die tallooze stofjes, die in de gewone lucht zweven en ons zigtbaar worden, zoo dikwijls een zonnestraal in eene donkere kamer dringt. De lucht door de boomwol gevoerd, ondergaat eene soort van filtrering, waarbij deze stofjes in de boomwol blijven hangen. Wanneer wij deze verklaring ook op ons

---

1) t. a. pl. 29 : 93.

2) t. a. pl. 37 : 176,180.

3) Lieben Fortschritte der Physik im Jahre 1854 p. 146.
Van den Broek. Album der Natuur 1865 p. 200.

onderwerp toepassen, moeten wij aannemen, dat het niet de lucht zelve, maar de vaste met haar medegevoerde deeltjes zijn, die tot de kristallisatie der oplossing de aanleiding geven.

Aan die kristallisatie gaat echter eene verandering van moleculaire constitutie van het zout vooraf, waardoor het de eigenschap verkrijgt om met 10 HO te kristalliseren. Vreemd is het, dat de lucht, volgens Loewel, adynamisch kan gemaakt worden door haar kunstmatig met waterdamp te verzadigen. De verschijnselen bij staafjes waargenomen kunnen ook gedeeltelijk uit de met stofjes vervulde lucht verklaard worden. Dat de aan de staafjes klevende stofjes, door indompeling in kokend water of blootstelling aan den heeten damp volkomen bevochtigd, adynamisch worden, kan niet bevreemden.

Moeijelijker is het, de werking van drooge verhitting op de staafjes met deze verklaring overeen te brengen, vooral, wanneer in aanmerking genomen wordt, dat volgens Loewel 1) eene verwarming van glazen staafjes tot 35° à 40° hen reeds onwerkzaam maakt. Deze temperatuur is gewis niet toereikende om al de aanhangende stofjes te verdrijven.

Ook van andere zijden heeft de gemelde verklaring tegenspraak gevonden. Schiff 2) heeft door proeven trachten aan te toonen, dat de kristallisatie der oververzadigde oplossing ook kan optreden zonder dat de oplossing met de buitenlucht, dus ook niet met de daarin bevatte lichamen, in aanraking komt. Een plotselinge schok, zegt

---

1) t. a. pl. 29 : 109.

2) Ann. der Ch. und Pharm. 106 : 111.

hij, b. v. een sterk kloppen op de tafel, brengt dikwijls oplossingen tot kristalliseren, op welke schudden zonder werking is.

Eene voldoende en volledige verklaring blijft dus nog ontbreken. Het feit, dat bij afsluiting der lucht de oververzadigde oplossing alleen kristallen met 7 HO afzet, terwijl zoodra de lucht toetreedt het zout met 10 HO kristalliseert, is zeer raadselachtig. De oorzaak van dit verschijnsel zal eerst kunnen gevonden worden, wanneer de constitutie der in water opgeloste zouten nader is toegelicht 1).

---

§ 7.

VERANDERLIJKHEID VAN HET KOOKPUNT VAN WATER EN ANDERE VOCHTEN.

De opmerking, dat het kookpunt van water niet constant is, werd reeds door Gay-Lussac 2) en nog vóór hem door Achard 3) in het midden gebragt. Gay-Lussac zag zoowel water als zwavelzuur in een metalen vat eerder koken dan in een glazen; bij water bedroeg het verschil soms meer dan een graad, bij zwavelzuur ver-

1) Ch. Violette (Compt. rend. t. 60 p. 831) en de Gernez (Compt. rend t. 60 p. 833) verklaren den invloed der lucht door aan te nemen, dat zich ten allen tijde sulphas sodae in de lucht bevindt. Zie Journal für prakt. Ch. 96 : 60. Oct. 1865. I. Jeannet verwerpt deze verklaring. Zie P. A. (4) 6. Oct. 1865.

2) Ann. de Chim. et Phys. 7, p. 307.
Vgl. Ann. de Chim. 82, p. 174.

3) Ann. de Chim. 10, p. 49.

scheidene graden. Hij zag verder, dat een thermometer, in de vloeistof gedompeld, vooral bij zwavelzuur aanzienlijke veranderingen ondergaat en hooger staat dan het gewone kookpunt van het vocht. De uitkomsten der proeven van Muncke en Gmelin, die deze bewering moesten logenstraffen, bevestigden juist de waarnemingen van Gay-Lussac. De opmerking zelve, dat water niet altijd op dezelfde temperatuur kookt, is later genoegzaam bevestigd geworden. De verklaringen van het verschijnsel loopen echter uiteen.

Gay-Lussac denkt voornamelijk aan twee oorzaken: aan de cohesie van de vloeistof, die de damp moet overwinnen, en aan den weerstand dien de vloeistof biedt aan de staatsveranderingen, een dergelijken weerstand als bij ieder soort van evenwigt voorkomt. Men kan zich zeer goed een vast of vloeibaar ligchaam denken, zegt hij, waarvan de damp, die zich aan de oppervlakte vormt, evenwigt maakt met de drukking des dampkrings, terwijl de temperatuur in het binnenste gedeelte hooger is dan het gewone kookpunt. Als een vloeibaar ligchaam zich in een vat bevindt, en van onder verwarmd wordt, staat aan de dampvorming niet alleen de drukking die van buiten plaats heeft in den weg, maar ook de cohesie (of viscositeit) der vloeibare moleculen. De adhesie van de vloeistof aan het vat versterkt, volgens hem, de werking der cohesie. Op den weerstand aan de staatsverandering moet de meer of mindere geleidbaarheid voor de warmte en de natuur (de gepolijstheid) der oppervlakte een grooten invloed uitoefenen. Het laatste maakt Gay-Lussac op uit de waarneming, dat water in een glazen vat, waarin men glaspoeder heeft gedaan, bij eene

lagere temperatuur kookt, dan in een dergelijk vat zonder poeder.

Volgens Marcet 1) is de vertraging van het koken bij de vloeistoffen voornamelijk toe te schrijven aan de meer of mindere adhesie van het vocht aan het vat. Om dit te bewijzen kookte hij water, zoutoplossingen en alkohol in verschillende soort van vaten. Hij vond nu dat bij vaten, waarvan de binnenoppervlakten voorzien waren met druppeltjes zwavel of lak, het koken altijd plaats had op eene temperatuur, die dezelfde is als die van den zich ontwikkelenden damp. Hier ziet men het koken bij een minimum van temperatuur. Bij metalen vaten (waarbij het grootste onderscheid in kooktemperatuur 0°,1 bedroeg) kon de temperatuur van het water 0°,3 die van den damp overtreffen. Bij glazen vaten was de vertraging van het koken zeer sprekend, vooral indien daarin zwavelzuur was geweest. Marcet zag zelfs eene vertraging van 6°. De aard der oppervlakte doet, volgens hem, alles af. Van daar ook de invloed van andere ligchamen, als fijn gestampt glas, ijzervijlsel, enz. in glazen en metalen vaten. Hij meent, dat de adhesie anders is bij ieder vat en zelfs bij het zelfde vat, al naar den toestand van de oppervlakte, die door physische of chemische werkingen (werking van zwavelzuur enz.) kan gewijzigd worden.

Magnus 2) meent, dat de oorzaak der vertraging van het koken afhangt én van de cohesie der vocht-momoleculen, én van hare adhesie aan de wanden van het

1) Bibliothèque universelle, 1842. T, 38, 888.

2) P. A. 61, p. 251.

vat of aan vaste ligchamen. Wanneer de adhesie grooter is dan de cohesie, zal de vloeistof in damp overgaan, zoodra de cohesie overwonnen is. De hoogste temperatuur die een vocht kan bezitten, zou men dus moeten waarnemen, wanneer het kookte in een vat, waarvan alle wanddeelen eene adhesie uitoefenden, sterker dan de cohesie der moleculen onderling. Aan deze voorwaarde is bijna voldaan bij water, dat zich in een door zwavelzuur gereinigd glazen vat bevindt; daarom vond Marcet hier eene rijzing van het kookpunt van 5°.

Men zou nu denken dat eene dergelijke verhooging ook bij een metalen vat met gepolijste oppervlakten moet plaats hebben, maar men bedenke dat er dan toch steeds plaatsen zijn die niet bevochtigd worden, en dat daar dus de adhesie met het water geringer is dan de cohesie der waterdeeltjes. Marcet heeft echter in een platina schaaltje, dat met kaustieke potasch en later met zwavelzuur was behandeld, ook eenige verhooging van het kookpunt verkregen. Dat die verhooging niet aanzienlijker was, lag, volgens hem, daaraan dat het schaaltje niet vrij was van krassen.

Is daarentegen de adhesie tusschen de wanden en het vocht geringer dan de cohesie der deeltjes onderling, dan zal er eene geringere kracht noodig zijn om de deeltjes van de wanden, dan om ze van elkaar te scheiden en het koken moet dus eerder volgen, dan wanneer de adhesie de overhand heeft. Het kookpunt is des te lager, hoe geringer de aantrekking is van de wanden of van andere vaste ligchamen op de vloeistof. Het kan derhalve door de wanden wel verlaagd, maar niet verhoogd worden, ten minste niet boven de temperatuur waarbij de

vloeistof koken zou, indien er geen vast ligchaam aanwezig ware.

Bij ieder invallend stofje nu is de adhesie der vochtdeeltjes aan het vaste ligchaam geringer dan hunne cohesie. Van daar dat ook, behalve de aard der wanden, die door zoo vele omstandigheden kan gewijzigd worden, de aanwezigheid van kleine vaste deeltjes zulk een invloed heeft op de vertraging van het koken.

Buitendien bestaat er nog eene andere oorzaak, die de temperatuur van een kokend vocht soms zoo veranderlijk doet zijn. Als er zich, bij eene temperatuur boven het kookpunt, dampen vormen, zetten deze zich nog in de vloeistof uit, terwijl zij eene spanning en eene temperatuur aannemen, die met die drukking overeen komt. Hierdoor wordt het vocht afgekoeld, zoodat er dan weder eenige tijd moet verloopen, voordat de temperatuur hoog genoeg is, om de cohesie der deeltjes te overwinnen.

Ook Donny 1) schrijft de vertraging van het koken toe aan de cohesie der vochtdeeltjes en aan hunne adhesie aan de wanden van het vat 2), maar neemt daarbij aan, dat de aanwezigheid van lucht de grootte dier cohesie en adhesie wijzigt. Deze beide krachten zijn echter volgens hem veel grooter dan men doorgaans aanneemt. Om dit te bewijzen vulde hij een U vormigen manometer met zwavelzuur, zoodat de gesloten buis, die een centim. diameter had, geheel gevuld was en het

---

1) Mémoire sur la cohesion des liquides. (Mém. couronnés de l'acad. Bruxelles 1843, tom XVII).

2) „Je constate que la cohesion empêche, ou tout au moins retarde considerablement l'ébullition des liquides purgés d'air," zegt Donny.

vocht in de opene buis, waarvan de diameter maar half zoo groot was, tot 45 mm. stond. De buizen waren 1,30 mm. lang. Was het zwavelzuur zoo goed mogelijk van lucht gezuiverd, dan daalde het vocht, wanneer de geheele toestel onder een glazen cilinder op de luchtpomp gezet werd, geen enkelen millimeter. Was er een weinig lucht in het vocht, dan vormde zich een luchtbel. Het zwavelzuur, daaronder gelegen, viel dan weldra snel omlaag; het daarboven gelegene vloeide langzaam langs de wanden naar beneden. Was er veel lucht in het zwavelzuur, dan zag men, als de luchtpomp begon te werken, aanstonds eene menigte kleine luchtbellen, die zich boven in de buis begaven. De kolom zwavelzuur daalde omlaag nog voordat de spanning van de lucht in de recipient geen evenwigt meer maakte met het gewigt van de kolom der vloeistof. Wat Donny aan de cohesie, wat aan de adhesie toeschrijft, is niet duidelijk.

Om de grootte der cohesie van het water aan te toonen, vulde hij twee glazen buizen voor de helft met gedistilleerd water. Beide werden gesloten, maar een van hen niet dan nadat de lucht uit de overschietende ruimte was weggenomen. Als hij nu de buizen vertikaal hield en van boven met de hand daarop sloeg, werd in de buis, waarin zich lucht bevond, de watermassa verdeeld. Bij het neervallen van het opgesprongen water, hoorde men het geluid van een waterhamer. Hier werd de werking der cohesie verzwakt door de lucht die in het water was opgelost. De aangewende kracht had alleen de drukking van eene atmosfeer te overwinnen. In de buis, waarin zich geen lucht bevond, werd het water door het stooten niet verdeeld; de lucht verhinderde de werking der

cohesie niet. De aangewende kracht moest dus de cohesie der waterdeeltjes overwinnen. Hieruit besloot Donny reeds, dat de cohesie-kracht grooter is dan de drukking van eene atmosfeer.

Het is aan Donny gelukt water te verwarmen tot 135°, voordat het begint te koken. Hij bezigde daartoe eene gesloten glazen buis, die zoo goed mogelijk luchtledig gemaakt was. Het water daarin was ook van lucht bevrijd. De toestel was zoo ingerigt, dat de damp in de luchtledige ruimte steeds de temperatuur van de buitenlucht, dus eene zeer geringe spanning had. Door de buis in oplossingen van kokend chloorcalcium te houden die bij verschillende temperaturen kookten, kon hij het koken van het water vertragen tot 135°. Hieruit trekt hij het besluit, dat de kracht der cohesie grooter is dan eene drukking van drie atmosferen, omdat de damp, die zich bij eene temperatuur van 135° ontwikkelt, eene spanning heeft van drie atmosferen.

Vervolgens vulde hij eene opene buis met water en lucht, en zorgde er voor, dat deze lucht en dus ook het water, dat nu wel lucht bevatte, door middel van een kwikkolom, in de buis gedrukt werd door anderhalve atmosfeer. Als hij het instrument eene halve minuut in eene chloorcalcium oplossing van 113° gehouden had, had er dampvorming plaats en wel eene zeer rustige, terwijl die in het voorgaande geval eene zeer heftige was. De aanwezigheid van lucht scheen dus grooten invloed uit te oefenen.

Dufour 1) heeft eene rij proeven medegedeeld, die

---

1) Archives des sciences physiques et naturelles, 12, p. 210 (1861).

eenig licht kunnen verspreiden over den aard der krachten, die bij het koken des waters werkzaam zijn. Wij willen eerst zijne proeven mededeelen, om daarna te doen zien, welke besluiten hij uit zijne waarnemingen heeft getrokken.

Hij verhitte lijnolie in een platina bakje tot 80° à 90° en liet een paar droppels water daarin vallen. Deze zonken dadelijk en gingen, bij verhooging van temperatuur, gedeeltelijk in damp over wanneer ze den bodem aanraakten. Zij kregen dan een schok, waardoor ze een paar mm. werden opgeheven. Vervolgens daalden ze weder en dezelfde verschijnselen herhaalden zich. Hoewel de temperatuur aanzienlijk hooger was dan 100°, bleven de droppels, gedurende het tijdsverloop waarin zij, na door eene plotselinge dampvorming te zijn opgeheven, weder langzaam naar beneden daalden, altijd volmaakt kalm, terwijl het aanraken met een metalen draad het koken dadelijk te voorschijn riep.

Kleine droppels van 1 mm. diameter bleven somtijds op den bodem van het bakje rustig liggen, waarschijnlijk door eene dunne olielaag daarvan gescheiden, terwijl de in de olie gedompelde thermometer 145° aanwees. De proeven werden herhaald met schaaltjes van koper, porselein en glas; dit voerde tot analoge resultaten.

In een mengsel van lijnolie en kruidnagelolie, van dezelfde digtheid als water, kon hij waterbollen brengen, als de diameter 10 mm. was, tot 130°, was de diameter van 1—3 mm., tot 175° en zelfs tot 178°, voordat zij in damp overgingen. De spanning van den damp bedraagt dan acht à negen atmosferen. Het water was gewoon bronwater.

Zoodra de bolletjes tegen den wand stieten, had er dampvorming plaats; hetzelfde geschiedde wanneer ze bij 150° of daaromtrent werden aangeraakt met een glazen of metalen staaf of wanneer zij een stofje ontmoetten.

Dufour zag het koken zelden optreden zonder eene merkbare oorzaak. De opgeloste lucht scheen geen invloed uit te oefenen. Hij zag wel eens luchtbellen opstijgen, maar dit was eene uitzondering. Hij zegt: „Je suis disposé a croire, que dans les conditions spéciales des expériences dont il est ici question, le dégagement de l'air en dissolution de l'eau est empêché ou retardé, tout aussi bien que la vaporisation de l'eau elle même."

Wanneer het water ver boven 100° verhit is, en door aanraking met een vast ligchaam plotseling in damp overgaat, hoort men een fluitend geluid, evenals men verneemt wanneer gloeijend ijzer in water wordt gehouden.

Om het koken van sommige *zoutoplossingen* te bestuderen, bezigde Dufour gesmolten zwavel, waarboven zich een olielaag van 20 mm. dikte bevond. De oplossingen zweefden, natuurlijk in den vorm van bollen, op de zwaveloppervlakte en konden dus verwarmd worden onder dezelfde omstandigheden, als het water in de bovenstaande proeven. De bollen gingen minder zeldzaam, dan dit bij water het geval was, zonder eene zigtbare oorzaak in damp over.

Somtijds behielden bollen van 4 tot 6 mm. den vloeibaren staat bij eene temperatuur van 140°. De oplossingen door Dufour onderzocht, bevatten: chloorsodium van 20% (kookpunt omstreeks 103°,5), sulphas cupri van 10%, nitras potassae van 10% (kookpunt 101°), chloorkalium van 10% (kookpunt omstreeks 101°).

Chloroform, in eene oplossing van chloorzink, kon hij tot 97° en 98° verhitten voordat het dampvormig werd. Soms verscheen er, onder invloeden die Dufour niet kon nagaan, eene bel damp, zelfs op 60° (het kookpunt van chloroform). Het gewenschte resultaat werd dan natuurlijk niet verkregen.

Zwaveligzuur werd bij eene temperatuur beneden —10° (kookpunt) in verdund zwavelzuur gebragt, dat gelijke digtheid had. Bollen, die een diameter hadden van verscheidene mm., kon Dufour brengen tot 0° en kleinere tot + 8°, voor dat er koken optrad.

Nog onlangs heeft Dufour 1) de uitkomst van eene nieuwe rij proeven bekend gemaakt. Hij heeft het koken bestudeerd, door het te voorschijn te laten treden, door eene vermindering van drukking. Gedistilleerd water, eenmaal tot 100° verhit en vervolgens afgekoeld, kookte, bij vermindering van drukking, op eene temperatuur, die door de bekende wet wordt aangegeven. Hoe meer malen men het water verhitte of kookte en weer afkoelde, hoe langer het koken zich liet wachten. Een verschil van 7° tot 20° tusschen de temperatuur van het water en die, bij welke het koken onder de bestaande drukking had moeten aanvangen, was niet zeldzaam. De proef gelukte ook met gewoon water, mits het eenige malen te voren gekookt en afgekoeld was. Het normale koken is hier minder zeldzaam dan bij gedistilleerd water, maar toch verkreeg Dufour een oponthoud van meer dan 15°. Dufour meent geregtigd te zijn tot de uitspraak: L'eau demeure beaucoup plus facilement et

1) Arch. des sc. phys et nat. 21 : 201 (1864).

beaucoup plus fréquemment liquide au-delà du minimum d'ébullition lorsque c'est la pression qui est l'élément variable et la température l'élément constant.

Wij merkten boven reeds op dat men, vooral bij water, het koken zelden zonder eene merkbare oorzaak ziet optreden. Die oorzaak is meestal gelegen in de aanraking van de bollen met grootere of kleinere vaste ligchamen.

Dufour heeft naauwkeurig nagegaan welken invloed de aard van het aanrakende ligchaam op het koken uitoefent, en bevonden, dat die invloed voor verschillende ligchamen anders is. Glas doet het koken niet zoo spoedig en zoo zeker optreden als metalen. Hout, vlokjes watten, papier, laken, kwik, krijt, kristallen van sulphas cupri en van salpeter brengen aanstonds koken te weeg. In het algemeen is een poreus ligchaam zeer werkzaam.

De ontlading eener leidsche flesch, en een stroom van drie Bunsensche elementen of van een machine van Rühmkorff doen, wanneer het water boven 100° verhit is, het koken mede aanstonds optreden. Evenals Marcet kon Dufour, in een goed gezuiverd vat met glazen wanden, het water vloeibaar houden tot 106°. Gedistilleerd water, voorzigtig verwarmd en bedekt met een laag olie, kon hij tot 109° verwarmen. Deze proef was reeds door Magnus gedaan, die de verhooging van het kookpunt onder deze omstandigheden had toegeschreven aan de cohesie der oliedeeltjes, waardoor de vorming van waterdamp belet wordt. Het contact van vaste ligchamen met zulk oververhit water en de doorgang van eene elektrische vonk of van een gal-

vanischen stroom hadden ook hier denzelfden invloed, als boven.

Dufour meent, dat men, ter verklaring van de vertraging van het koken, de adhesie tusschen het vocht en de wanden van het vat niet mag te hulp roepen. Ofschoon hij opgeeft, dat hij het niet met Magnus eens is, zoo komt het ons toch voor, dat de meeningen beider geleerden in vele opzigten zeer overeenstemmen. Magnus beweert: „Der Kochpunkt kann durch die Wände des Gefässes wohl erniedrigt, niemals aber erhöht werden, wenigstens nicht über die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit ohne Anwesenheit eines fremden Körpers kochen würde" 1); terwijl Dufour zegt: „Le contact d'un solide, non seulement n'est point nécessaire pour qu'un liquide n'entre pas en ébullition à la temperature où sa force élastique fait équilibre à la pression extérieure, mais il peut empêcher un retard d'ébullition de se produire ou de se maintenir."

Ook door de cohesie der vloeistof, kan men volgens Dufour het vertragen van het koken niet verklaren. Water damp is toch geheel iets anders dan fijne deeltjes water; het heeft eene eigene elasticiteit en eene bijzondere uitzettings-coëfficient. Daarenboven men heeft hier met dezelfde soort van verschijnselen te doen, als bij het bevriezen. Toch wordt dan het volumen meestal kleiner, zoodat daar ten minste geen sprake kan zijn van het overwinnen der cohesie. De fout is, volgens Dufour, dat men veronderstelt, dat het *dezelfde cohesie* is die de scheiding *der waterdeeltjes* tegenhoudt en die omstreeks 100° zich verzet tegen de groote uiteenwijking (écartement) van *waterdamp*. Men kan ook nimmer beweren dat die cohe-

sie overwonnen wordt door den *damp* die nog eerst ontstaan moet. Dit laatste is zeker waar, maar daarmede is nog niet het gevoelen weerlegd van hen, die het er voor houden, dat de cohesie (viscositeit) aan de dampvorming in den weg staat.

Het moleculair evenwigt en de uitwendige invloeden van aanraking, die de vochten ondergaan kunnen, zijn volgens hem de oorzaken der vertraging van het koken. Zijne proeven hebben over den aard dier invloeden eenig uitsluitsel gegeven. Het koken begint steeds aan de wanden van het vat of aan de oppervlakte van de grootere of kleinere vaste ligchamen, die in de oververhitte vloeistof gebragt worden. Die aanraking verandert dus het moleculair evenwigt. Hoe grooter de oppervlakte van aanraking is, hoe krachtiger die verstoring van het evenwigt optreedt, zooals blijkt uit de krachtige werking van poreuse ligchamen.

Waarom een bel waterdamp nu eens de geheele massa aan het koken brengt, terwijl dan weer, aan één punt op den bodem verscheidene bellen gevormd worden en opstijgen zonder invloed op de omgeving uit te oefenen, verklaart Dufour niet te begrijpen. De invloed der electrische ontladingen hangt naar zijne meening van mechanische oorzaken af.

Eene zeer belangrijke mededeeling, omtrent den invloed der vaste ligchamen op het koken, is deze. Men kan dikwijls een glazen staafje brengen in water van 102° of 103°, dat zich in een met zwavelzuur gereinigd glazen vat bevindt, zonder dat er koken optreedt. Beweegt men echter dit staafje zonder drukking over den bodem van het vat, dan ziet men op de aangeraakte plaatsen eene

aanhoudende ontwikkeling van bellen waterdamp. Indien men wijnsteenzuur in eene oplossing van een potaschzout brengt, dan blijft deze vloeistof nog eenige oogenblikken vloeibaar; maar indien men een glazen staafje langs de wanden van het vat beweegt, dan ziet men op de aangeraakte plaatsen eene aaneenschakeling van zeer kleine kristallen ontstaan.

Gay-Lussac had reeds opgemerkt, dat platina de vertraging van het koken bijzonder tegenwerkt. Magnus had echter, zooals wij zagen, eene vertraging van het koken in een platina schaaltje kunnen verkrijgen. In overeenstemming hiermede vond Dufour, dat een platina draad, die langen tijd gebruikt is om het koken te doen optreden, een soort van passiviteit verkrijgt.

Uit de laatste proeven van Dufour blijkt het, dat het platina, wanneer het water, daarmede in contact, dikwijls en lang verhit en vervolgens afgekoeld wordt, geheel onwerkzaam is. Zelfs blijven stukjes krijt, ijzer, lood, koper, tin, zink, kalk, kwarts, papier en hout geheel onwerkzaam, indien het water langen tijd met deze stoffen in aanraking was en verscheidene malen wordt verhit en afgekoeld. Dat deze ligchamen het koken zoo bijzonder bevorderen, moet worden toegeschreven aan de gaslaag die ze omgeeft. Hoe de geheele voorgaande theorie met deze stelling te rijmen is, verklaart Dufour niet. Hij nadert hier meer tot de meening van Donny, die hij vroeger bestreden had.

Den invloed van het gas op het koken bewees hij door aan twee onwerkzaam geworden platina draden, die in een retort bevestigd waren, de pooldraden van een galvanisch element te verbinden. Zoodra er gas ontwikkeld werd, trad het koken op.

Het besluit dat Dufour uit zijne onderzoekingen trekt is, dat er bij het koken twee werkingen in het spel zijn, namelijk de warmte en de moleculaire invloeden. Eene temperatuur van 100° is voor het koken een minimum. Dat water meestal bij dit minimum kookt, komt omdat de omstandigheden meestal zóó zijn, dat de moleculaire werkingen, die het koken bevorderen, met kracht optreden. De vochten, steeds in vaste vaten verwarmd, zijn juist aan dien invloed der aanraking onderworpen, die het koken tot nabij het minimum van temperatuur verlaagt. Daarbij komt, dat de ontwikkeling van damp, zoodra zij begonnen is, eene opwekkende oorzaak van koken is voor de omgevende plaatsen. De damp nu neemt bij hare vorming zoo veel warmte in beslag, dat het minimum van temperatuur optreedt. De wet voor het koken moet aldus worden veranderd: „L'ébullition d'un liquide, à une pression déterminée, peut se produire à des températures différentes suivant les conditions physiques dans lesquelles il est placé. Ces températures sont égales ou supérieures à celle où la force élastique de la vapeur fait équilibre à la pression extérieure."

Dufour's verdiensten bestaan vooral hierin, dat hij door zijne proeven den weg heeft geopend, die zeker wel tot eene volledige verklaring voeren zal. Zijne theorie staat echter naar onze meening niet boven die van Gay-Lussac, Magnus of Donny.

Donny en Dufour brengen de besproken verschijnselen in verband met het springen der stoomketels. De laatste merkt op, dat een groot aantal dier ongelukken, zelfs de meeste, plaats grijpen terwijl de machine in rust was of onmiddellijk daarna. Hij verklaart dit door

aan te nemen, dat, daar water langzaam afkoelt terwijl de afkoeling van den damp wegens de inrigting der ketels, wier bovenste gedeelte aan de lucht blootgesteld is, veel spoediger voortgaat, het water boven zijn kooktemperatuur bij de verminderde drukking verhit blijft. Het gevolg daarvan is eene plotselinge vorming van veel damp, die den ketel doet springen.

---

§ 8.

KOOKPUNT VAN ZOUT-OPLOSSINGEN.

Wij hebben in § 5 gezien, dat de aanwezigheid van zout-moleculen in water het vriespunt van het water doet dalen. Deze moleculen bezitten dus het vermogen, om de waterdeeltjes te beletten, dien stand ten opzigte van elkander aan te nemen, die voor het vastworden noodzakelijk is. Uit analogie met dit verschijnsel mogen wij verwachten, dat de aanwezigheid van zout-moleculen, ook het water zal beletten, bij de gewone temperatuur den dampvorm aan te nemen. Zij moeten wel een zekeren weerstand te weeg brengen, die niet bestaat bij het koken van zuiver water. Het is ons niet bekend, dat er proeven zijn genomen omtrent den invloed, dien physische omstandigheden op het kookpunt van een en dezelfde zoutoplossing, van een bepaald gehalte en eene bepaalde temperatuur, uitoefenen. De weinige waarnemingen van Dufour, daaromtrent, deelden wij reeds vroeger mede.

De proeven omtrent den invloed van het opgeloste zout op de verhooging van het kookpunt van water

zijn ook niet talrijk. De voornaamste bron is Legrand 1); latere waarnemers hebben zijne proeven niet verbeterd. De toestel waarvan hij zich meestal bediende was een glazen buis, zes duim lang en elf streep breed, verwarmd door een spiritus-lamp. De thermometer was in de as der buis bevestigd en bleef zes streep van den bodem verwijderd; eene kurk, met eene opening voorzien tot het ontwijken van den damp, sloot de buis en droeg tevens den thermometer. Door eene beweegbare loup kon hij zeer naauwkeurig tiende deelen van graden aflezen. Het gewigt van het opgeloste zout werd even naauwkeurig bepaald. Bijna alle zouten waren in droogen staat gebragt, voordat ze werden opgelost.

De graadverdeeling van de thermometers, die men wenschte te gebruiken, werd eerst beproefd; voor ieder instrument vervaardigde Legrand eene kleine correctie-tafel. Als verzadigings-temperatuur van eene bepaalde oplossing, nam hij de temperatuur aan, die de thermometer aanwees, *terwijl* het zout zich afzette.

Merkwaardig is nog dat Legrand het stooten van water, dat in een glazen vat kookt, het best kon voorkomen, door er stukjes zink of ijzer in te werpen, dus juist die ligchamen die het gemakkelijkst het water ontleden. Hij trachtte ook de oververzadiging van kokende zout-oplossingen te voorkomen. Eenmaal zag hij eene oplossing van carbonas potassae eene temperatuur bereiken van 140°, zonder zout af te scheiden. Eensklaps had er een levendige effervescentie plaats; eene groote hoeveelheid zout werd gevormd en de thermometer daal-

1) Ann. de Ch. et Phys. (2), 59, p. 423.

de tot op 135°. Ook op dit verschijnsel werd naauwkeurig acht gegeven.

Zijne proeven strekten zich uit over zeventien zouten. Legrand construeerde krommen van de vertragingen der koking, door de waargenomen vertragingen als ordinaten en de hoeveelheden zout, opgelost in 100 deelen water, als abscissen aan te nemen. Die krommen zijn niet zeer van elkander onderscheiden. Bij het eene zout is de convexe zijde naar de abscis, bij het andere naar de ordinaat gekeerd. Soms is zij eerst naar de ordinaat dan naar de abscis gekeerd, zoodat er een buigpunt ontstaat. Slechts eenmaal is de lijn regt, nl. bij chloras potassae. Deze lijnen wijzen ons dus aan, in hoeverre het in de oplossing aanwezige zout den weerstand tegen de staatsverandering eener nieuwe hoeveelheid vermeerdert of vermindert 1). Bij chloras potassae verhindert het aanwezige zout de werking eener nieuwe hoeveelheid niet. Is de convexe kant naar de abscis gekeerd, dan vergroot het reeds in oplossing verkeerende zout, den weerstand eener nieuwe hoeveelheid; is zij naar de ordinaat gekeerd, dan verkleint ze dien weerstand. Volgens den hoogleeraar Mulder kan er, bij de lijnen die een buigpunt bezitten, moeijelijk aan iets anders gedacht worden dan aan verandering der zouten zelven.

Het opgeloste zout heeft nog een anderen invloed, die niet mag worden voorbij gezien, den invloed nl. op de spankracht van den ontwijkenden waterdamp. Wij kunnen volstaan met de uitkomst der proeven van A. Wüllner mede te deelen.

---

1) Mulder, Geschiedenis van het scheik. geb. water, bl. 321.

In zijne eerste verhandeling 1) kwam Wüllner tot de volgende wet: „Die Verminderungen der Spannkräfte des Wasserdampfes durch gelöstes Salz sind bei derselben Temperatur direct proportional den Mengen des gelösten Salzes." Later 2) vond hij dat kalihydraat, natronhydraat en chloorcalcium, in verbinding met hun kristalwater, verminderend op de spanning des damps inwerkten, dat is, als $KaO+5HO$, $NaO+4HO$ en $CaCl+6HO$. Zijn besluit is: „dass diejenigen wasserhaltigen Salze, welche das Wasser stark anziehen, die eigentlich zerfliesslichen Salze, in Verbindung mit ihrem Krystallwasser vermindernd auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirken, während diejenigen, welche weniger innig mit ihrem krystallwasser sich verbinden, die verwitternden oder beständigen Salze in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft des Dampfes als wasserfreie Salze wirken."

De zouten, die als watervrije zouten verminderend op de spankracht van den damp inwerken (b. v. sulphas sodae, sulphas nickeli, sulphas cupri e. a.), moeten nu, volgens Wüllner, anhydrisch in de oplossing gedacht worden, daar men anders de verschijnselen niet verklaren kan. Hoewel hij aanneemt dat de verschijnselen, die wij in onze zesde paragraaf beschreven, niet voor zijne hypothese pleiten, zoo meent hij toch dat de tegengestelde meening niet kan zamengaan met zijne waarnemingen.

Het komt ons voor dat deze bewering wel wat eenzijdig is; men kan toch uit Wüllners proeven met

1) P. A. 103, S. 529.
2) P. A. 110, S. 564.

evenveel regt afleiden, dat het kristalwater aan sulphas sodae op eene eenigszins andere wijze gebonden is dan aan chloorcalcium. Mulder meent dat de uitkomsten van Wüllner niet als zoodanig kunnen aangenomen worden, daar er onder de door hem opgenoemde zouten zijn, die eerst bij hoogere temperatuur een deel van het water laten varen en geenszins alles bij de gewone temperatuur in drooge lucht.

Het verdient nog onze opmerking, dat er eene groote overeenkomst bestaat tusschen de uitkomsten van Wüllner, met betrekking tot de vermindering der spankracht van den waterdamp door het opgeloste zout, en van Rudorff, met betrekking tot de verlaging van het vriespunt door die zelfde oorzaak. Volgens beiden moet men aannemen dat het chloorcalcium met 6, kali met 5, soda met 4 equiv. water in de oplossing verbonden zijn 1).

Wat de physische oorzaak der vermindering van spankracht betreft, deze is volgens Wüllner tweeledig: 1°. de damp moet eene vermindering van spankracht toonen, wegens den grooteren weerstand, dien de vloeistof biedt aan de verandering van aggregatie-toestand, en 2°. de reeds gevormde damp is ook nog onderhevig aan de werking van de zoutdeeltjes. Magnus 2) vond, dat eene oplossing van keukenzout, in kokend water gebragt, aanstonds de spankracht van den damp aanmerkelijk vermindert. Bij gevolg trekt ook het zout den damp als zoodanig aan. De betrekking tusschen de toename van temperatuur en de toename van vermindering in

1) Vgl. § 5.

2) P. A., 61, S. 250. Biot had dezelfde opmerking reeds vroeger gemaakt. Vgl. Traité de Physique I, 285.

spankracht bij den waterdamp, vond Wüllner voor ieder zout verschillend. Hij kon hier geene eenvoudige wet ontdekken. Evenmin vond hij verband tusschen de vermindering in spankracht bij den damp en de overige eigenschappen van het opgeloste zout.

STELLINGEN.

I.

Het is niet onmogelijk, zuiver ijs te verkrijgen door zoutoplossingen te laten bevriezen.

II.

De theorie van Tyndall, ter verklaring der regelatie, is de meest aannemelijke.

III.

Men heeft geen regt, van „nevelblaasjes" te spreken.

IV.

De oorzaak, die het bevriezen of het koken van een vloeistof vertraagt, is eene mechanische.

V.

De toestand eener oververzadigde oplossing van sulphas sodae, die, na gekookt te hebben, afgesloten van de lucht tot beneden 26° is afgekoeld, mag niet vergeleken worden bij den toestand van water, dat beneden 0° is afgekoeld.

VI.

Het springen der stoomketels heeft meestal zijnen

grond in het vloeibaar blijven van het water boven het kookpunt.

VII.

Te regt beweert Clausius, dat de evenwigtstoestand van damp, die zich bevindt in een afgesloten ruimte boven het vocht waaruit hij ontstaan is, niet is een toestand van rust, maar een toestand, waarin voortdurend water damp en damp water wordt (P. A. 100, S. 362).

VIII.

In eene zelfde oplossing van één zout zijn toch meer oplossingen aanwezig.

IX.

De uitdrukking „middelpuntvliedingskracht" moet uit de wetenschap worden verbannen.

X.

IJzeren schepen zijn in alle opzigten boven houten te verkiezen.

XI.

Te regt zegt Berger: een ligchaam in spheroidalen toestand is zulk een ligchaam, waarnaar de warmte door zijn eigen damp wordt toegevoerd (P. A. 119, S. 636).

XII.

Het bewijs door de limieten behoort vermeden te worden in de lagere meetkunde.

XIII.

Het regt van het gebruik der imaginaire grootheden moet à priori bewezen worden, niet door gelukkige toepassingen.

XIV.

De plaats van het zwaartepunt van elke figuur moet uit de ervaring worden ontwikkeld.

XV.

Steenzout is niet een volkomen diathermaan ligchaam.

XVI.

Een juiste, numerische waardering van de sterkte der tonen is onmogelijk.

XVII.

Er bestaat geen juiste pyrometer.

XVIII.

Voor naauwkeurige proeven is de ijs-calorimeter niet verkieslijk.

XIX.

Ten onregte beweert Schacht, dat bij de bevruchting der planten de eerste ontwikkeling der plant in de tubus pollinicus zelve plaats heeft.

XX.

Xantophyllum is waarschijnlijk niet anders dan eene wijziging van het chlorophyllum.

XXI.

De cuticula der cellen is een uitzweetingsprodukt.

XXII.

De wijze, waarop Brünnow spreekt over het beproeven van het niveau, is niet in alle opzigten juist (Lehrb. der Sphär. Astron., S. 424).

XXIII.

Het is wenschelijk dat de Physiologie en de Anatomie van den mensch als leervakken in de Wis- en Natuurkundige Faculteit aan onze hoogescholen worden opgenomen.

XXIV.

Men kan niet beweren dat zon, maan en aarde „het problema der drie ligchamen" praktisch oplossen (Bernstein).

XXV.

Verkeerdelijk willen wijsgeeren kracht aan hunne betoogen bijzetten door algebraïsche formules te gebruiken.

XXVI.

Het bewijs door de limieten pleit voor 's menschen onsterfelijkheid.

XXVII.

De studie der Theologie kan niet dan voordeelig zijn voor de Wis- en Natuurkundige Wetenschappen.
