



De vermeende allotropie van vloeibaar benzol

<https://hdl.handle.net/1874/321709>

Ag. 192, 1936

DE VERMEENDE ALLOTROPIE
VAN VLOEIBAAR BENZOL

J. S. BUIJ

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

DE VERMEENDE ALLOTROPIE
VAN VLOEIBAAR BENZOL

Diss Utrecht 1936

DE VERMEENDE ALLOTROPIE VAN VLOEIBAAR BENZOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. C. W. VOLLGRAFF, HOOGLERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

OP VRIJDAG 10 JULI 1936
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN SJOUBE BUIJ

GEBOREN TE 's GRAVENHAGE

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

[The text in this section is extremely faint and illegible, appearing as a series of horizontal lines.]

AAN MIJN OUDERS
AAN JOOP

Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, ik waardeer het zeer, dat ik nimmer vergeefs om raad of hulp bij U heb aangeklopt. Steeds vond ik U bereid, allerlei met mij te bespreken en ik kan mij niet herinneren, dat ooit een door mij geuite wens door U niet zonder aarzelen werd ingewilligd. Tevoren heb ik nimmer vermoed, dat de verhouding tussen promotor en promovendus een zo vertrouwelijke kòn zijn. Uw nooit verflauwend optimisme en onafgebroken belangstelling voor dit onderzoek heeft mij steeds opnieuw doen beseffen, dat moeilijkheden er zijn, om overwonnen te worden. Van Uw medeleven in mijn particuliere aangelegenheden hebt gij mij meer dan eens een treffend bewijs geleverd. Voor dit alles breng ik U hier thans mijn oprechte dank.

Hooggeleerde KRUYT, met veel genoegen herinner ik mij nog steeds, dat ik voor enige jaren korte tijd onder Uw leiding heb mogen werken. Behalve voor de belangstelling en de steun, die ik in deze periode van U mocht ondervinden, ben ik U zeer erkentelijk voor het van U genoten onderricht in de Phasenleer en de Colloïdchemie, voor welke gebieden der Physische Chemie gij op zo treffende wijze geestdrift weet te wekken bij Uw leerlingen.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeleerde RUZICKA, Hooggeleerde KÖGL, gij hebt mij een inzicht gegeven in theorie en practijk der Organische Chemie. Wil daarvoor mijn welgemeende dank aanvaarden.

Hooggeleerde RUTTEN, Hooggeleerde SCHMUTZER, door Uw voorlichting op het gebied der Kristallographie hebt ge mij zeer aan U verplicht.

Zeergeleerde MOESVELD, wat betreft het wetenschappelijk werk, verricht binnen de muren van dit laboratorium, vertegenwoordigt Uw objectieve wijze van critiek oefenen

feitelijk de klop van het openbaar geweten. Achter die critiek voelde ik altijd de bedoeling, op te bouwen en Uw omgeving er van te doordringen, dat de natuuronderzoeker een voortdurende strijd heeft te voeren tegen oppervlakkigheid, zelfmisleiding en vooroordeel. Met genoegen denk ik ook terug aan de vele gesprekken over onderwerpen, buiten het terrein der wetenschap liggend. Voor Uw veel omvattende, vriendelijke belangstelling voor mijn werk en mijn persoon ben ik U zeer dankbaar.

Zeergeleerde KOLKMEIJER, blijkens de grote opgewektheid, waarmede gij het Röntgenonderzoek leidt, blaakt in U nog duidelijk het jeugdig vuur. Aan Uw pretentieloze humor en grote hulpvaardigheid dankt dit laboratorium voor een groot deel zijn prettige sfeer. Ik ben U zeer erkentelijk voor het vele, dat ik, zowel op wetenschappelijk gebied als daarbuiten, van U heb mogen leren.

Zeergeleerde STRENGERS, U ben ik ten zeerste verplicht voor Uw onderwijs in de Anorganische en Analytische Chemie.

Tenslotte dank ik het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium voor de grote bereidwilligheid, waarmede het mij steeds behulpzaam is geweest.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING	11

HOOFDSTUK I.

HET GEBRUIKTE BENZOL; ZIJN ZUIVERHEID.

A. De zuiveringsmethode van TH. W. RICHARDS	15
B. De door ons gevolgde methode	16
C. De bepaling van het smeltpunt	18
D. De bepaling van de brekingsindex	20

HOOFDSTUK II.

DE DENSITEITSBEPALINGEN.

A. De pyknometer-dilatometer	21
B. De weging	23
C. De thermostaat en de thermometers	24
D. Het ijken van de dilatometer	26
E. Het vullen van de dilatometer met benzol .	29
F. Correcties	30
G. De gang van een proef	31
H. Het resultaat der metingen	33

HOOFDSTUK III.

VERGELIJKING VAN ONZE RESULTATEN MET DIE VAN ANDERE AUTEURS.

A. Literatuur-overzicht	37
B. Onderlinge vergelijking der resultaten. . . .	38
C. Eisen, welke aan een nauwkeurig onderzoek behoren te worden gesteld	39

HOOFDSTUK IV.	Blz.
CRITIEK OP DE MEDEDELINGEN VAN MENZIES EN LACOSS.	42

HOOFDSTUK V.	
HET BEPALEN DER SOORTELIJKE WARMTEN VAN BEN- ZOL (I).	
A. De calorimeter met toebehoren.	47
B. De electriche schakelingen	52
C. De „evenwichtsconstante” (E.C.) en „stra- lingsconstante” (S.C.); het „dalingseffect” .	59

HOOFDSTUK VI.	
HET BEPALEN DER SOORTELIJKE WARMTEN VAN BEN- ZOL (II).	
A. Het gebruikte preparaat	65
B. De waterwaarde van de calorimeter	66
C. Verloop en berekening van een proef	67
D. De afsluiting van de calorimeter en de invloed der verdamping op het resultaat	79
E. Overzicht der resultaten	80

HOOFDSTUK VII.	
ANDERE ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE DE SOORTE- LIJKE WARMTEN VAN BENZOL IN HETZELFDE TEM- PERATUURGEBIED	
	83

HOOFDSTUK VIII.	
ANDERE VERMEENDE ONREGELMATIGHEDEN IN DE SOORTELIJKE WARMTE EN IN ENKELE ANDERE PHY- SISCHE GROOTHEDEN VAN BENZOL ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR.	
A. De soortelijke warmte	90
B. De brekingsindex	92
C. De dampdruk	93
SAMENVATTING	97

INLEIDING.

Nadat A. SMITS reeds in 1912 op grond van theoretische beschouwingen tot de conclusie was gekomen, dat ook bij vloeistoffen het verschijnsel der allotropie zou moeten kunnen optreden, meenden in 1930 M. WOLFKE en J. MAZUR ¹⁾ zulks inderdaad bij enige vloeistoffen te hebben vastgesteld. Zij bestudeerden de dichtheid, de diëlectriciteitsconstante en de brekingsindex van die vloeistoffen als functie van de temperatuur. Op grond van zekere onregelmatigheid („knik’’) in het verloop van de temperatuurkrommen van die grootheden, concludeerden zij tot het bestaan van een overgangspunt bij aethylaether, zwavelkoolstof en nitrobenzol. Tegen hun methodiek zowel als tegen hun conclusies zijn sindsdien van verschillende zijden ernstige bedenkingen aangevoerd. WOLFKE en MAZUR nemen, steunende op hun resultaten, aan, dat nitrobenzol een overgangspunt heeft bij 9.5° C. SMITS en GERDING ²⁾ onderzochten de dichtheid dezer stof over het temperatuurtraject 6°—11° C. en vonden geen enkele onregelmatigheid, doch een streng lineair verloop van de temperatuur-densiteitskromme. Aan het slot van hun verhandeling uiten zij zich dan ook als volgt: „Obwohl der Beweis für die Existenz eines Umwandlungspunktes im flüssigen Zustand uns, weil der erste von uns diese Erscheinung vor 20 Jahren voraussagte, begreiflicherwise, sehr gefreut hätte, so müssen wir hier doch erklären, dass dieser Umwandlungspunkt bei Nitrobenzol nicht besteht und dass es sehr gut möglich ist, dass diese Erscheinung auch bei

¹⁾ Z. Physik **74**, 110 (1932).

²⁾ Z. physik. Chem. (A) **160**, 231 (1932).

Aether und Schwefelkohlenstoff durch eine Verunreinigung vorgetäuscht ist". Ook heeft SMITS ¹⁾ theoretische bezwaren ontwikkeld tegen de gevolgtrekkingen van WOLFKE en MAZUR. Zij besluiten n.l. tot het optreden van allotropie op grond van de vermeende aanwezigheid van een plotselinge richtingsverandering in de temperatuurkrommen van verschillende fysieke eigenschappen dier stoffen. SMITS wijst er op, evenals ERNST COHEN en L. C. J. TE BOEKHORST ²⁾, dat, aannemende, dat we hier werkelijk met een geval van allotropie te doen hebben, deze zich in de temperatuurkrommen van de dichtheid en van de dielectriciteits-constante zal moeten uiten niet als een plotselinge richtingsverandering, doch als een discontinuïteit, dus als een spronggewijze verandering. ERNST COHEN en TE BOEKHORST hebben daarna aan de hand van een zeer nauwkeurig onderzoek van de dichtheid en de viscositeit van zuiver nitrobenzol aangetoond, dat er niet de minste aanleiding bestaat tot het aannemen van een „knik" in de temperatuurkrommen over het traject 3—20° C. Zij bewezen tevens, in tegenspraak met een vermoeden van SMITS en GERDING, dat de door WOLFKE en MAZUR gevonden onregelmatigheden niet verklaard kunnen worden door de aanwezigheid van een verontreiniging, b.v. water, in het gebruikte nitrobenzol-preparaat. Ook een waterhoudend preparaat vertoonde immers een volmaakt regelmatige temperatuurafhankelijkheid der dichtheid en der viscositeit, die zich, evenals bij het zuivere preparaat, binnen de proeffout door eenvoudige interpolatieformules liet beschrijven.

Men had nu mogen verwachten, dat hiermede wel voldoende was aangetoond, dat de gevolgtrekkingen van WOLFKE en MAZUR als zeer voorbarig mochten worden aangemerkt, te meer, waar deze auteurs er van hebben

¹⁾ Z. physik. Chem. A **160**, 225 (1932).

²⁾ Z. physik. Chem. B **24**, 241 (1934).

afgezien, hun standpunt te handhaven. Tevens mocht men hopen, dat dit een waarschuwing zou zijn voor anderen zich niet in te laten met speculatieve beschouwingen, steunende op niet voldoende nauwkeurige experimenten.

Dit nam echter niet weg, dat enige auteurs hun fantasie in deze richting de vrije loop lieten en op grond van dikwijls dubieuze en onderling niet overeenstemmende gegevens uit de literatuur, willekeurig gekozen, gecombineerd en soms verkeerd geïnterpreteerd, meenden te moeten besluiten tot het optreden van allotropie bij verschillende vloeistoffen.

Nog voordat ERNST COHEN en TE BOEKHORST de resultaten van hun onderzoek aan nitrobenzol hadden medegedeeld, verscheen er een theoretische verhandeling van MENZIES en LACOSS ¹⁾, getiteld „On the Allotropy of Liquid Benzene”. Deze auteurs concludeerden uit het verloop van de temperatuurkrommen van de densiteit, de diëlectriciteits-constante, de smeltdruk, de specifieke warmte, de brekingsindex, de viscositeit en de dampdruk van benzol tot het bestaan van twee allotrope vormen van deze vloeistof, met een overgangspunt in de nabijheid van 40° C.

In een drietal voorlopige mededelingen hebben ERNST COHEN en J. S. BUY ²⁾ de conclusie van MENZIES en LACOSS in twijfel getrokken.

In verband met de onderling zeer uiteenlopende getallen-waarden van verschillende karakteristieke fysische eigenschappen hebben wij ons in de eerste plaats ten doel gesteld een enkele dezer eigenschappen in haar afhankelijkheid van de temperatuur met grote zorg te bestuderen aan een preparaat, dat aan hoge eisen van zuiverheid voldoet, teneinde alle onzekerheid, die in dit

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

²⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam **37**, 55, 198, 278 (1934).

opzicht zou kunnen bestaan, te vermijden. Onze keuze viel hierbij in de eerste plaats op de densiteit. Het eerste deel van ons onderzoek betreft dus de densiteit van zuiver benzol tussen 20° en 60° C.

Ook werd onze aandacht getrokken door een publicatie van J. W. WILLIAMS en FARRINGTON DANIELS ¹⁾. MENZIES en LACOSS verwijzen eveneens naar dit onderzoek, WILLIAMS en DANIELS meenden een eigenaardig verloop van de specifieke warmte-temperatuurkromme van benzol tussen 10° en 22° C. te hebben waargenomen. Deze kromme zou volgens hen in de omgeving van 17° C. een minimum vertonen. Een en ander gaf ons aanleiding de specifieke warmte van zuiver benzol tussen 10° en 22° C. met grote nauwkeurigheid te bestuderen.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 1569 (1924).

HOOFDSTUK I.

HET GEBRUIKTE BENZOL; ZIJN ZUIVERHEID.

A. *De zuiveringsmethode van Th. W. Richards.*

Bij het bestuderen van de literatuur over dit onderwerp trok al spoedig de zuiveringsmethode van TH. W. RICHARDS en medewerkers ¹⁾ onze aandacht. RICHARDS stelde zich ten doel een zeer zuiver benzol-preparaat te bereiden, teneinde met behulp van een vrijwel feilloze thermometrie het smeltpunt van deze stof met grote nauwkeurigheid vast te leggen. Dit smeltpunt, dat hij vond bij $5.493^{\circ} \pm 0.008^{\circ} \text{C.}$, wilde hij invoeren als scherp gedefinieerd punt in de thermometrie. Zijn zuiveringsmethode komt in het kort op het volgende neer:

- a. schudden met zuiver kwik;
- b. zes maal achtereen met telkens nieuwe hoeveelheden sterk zwavelzuur steeds gedurende $2\frac{1}{2}$ uur schudden;
- c. twee maal schudden met gedestilleerd water, daarna met een sterke oplossing van natriumhydroxyde, vervolgens weer twee maal met water;
- d. vier uur lang uitschudden met kwik;
- e. enige malen met water wassen, drogen op chloorcalcium, daarna op natrium en destilleren en ten slotte
- f. vijf tot zes maal doen uitkristalliseren in porceleinen vaten en daarna in het donker bewaren.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **36**, 1825 (1914).

Hoewel wij geen reden hebben, er aan te twijfelen, dat deze zuiveringsmethode inderdaad tot een goed resultaat leidt, hebben wij haar niet toegepast, omdat zij zeer tijdrovend en kostbaar wordt, indien men wil beschikken over een niet al te geringe hoeveelheid van het eindproduct. Destilleren over natrium is bovendien niet geheel boven elke bedenking, daar de mogelijkheid van vorming van sporen phenyl-natrium niet is uitgesloten. Wij zijn daarom anders te werk gegaan.

B. De door ons gevolgde methode.

Om te beginnen gingen wij uit van een preparaat „KAHLBAUM, zur Analyse”. Vooraf controleerden wij dit op aanwezigheid van thiopheen en van zwavelkoolstof. Daartoe schudden wij enige cc. van het preparaat met een oplossing van isatine in koud, sterk zwavelzuur. Zodra wij het schudden staakten, scheidde zich twee lagen, zonder dat er iets van een kleursverandering was te bespeuren. Voegden wij echter vooraf een uiterst klein spoor thiopheen aan ons preparaat toe, dan trad bij toevoeging van de isatine-oplossing aanstonds de bekende blauwe verkleuring op (indophenine-reactie). Wij concludeerden hieruit, dat ons preparaat thiopheen-vrij was. Vervolgens onderzochten wij het op een mogelijk aanwezige verontreiniging met zwavelkoolstof.

Voegt men aan benzol, dat een spoor van deze stof bevat, een geringe hoeveelheid phenylhydrazine toe, dan ontstaat een nagenoeg kleurloos, fraai kristallijn neerslag. Ons preparaat vertoonde deze reactie niet, wèl echter, nadat vooraf een spoor zwavelkoolstof was toegevoegd, waaruit wij besloten, dat het ook zwavelkoolstof niet bevatte. Steeds wanneer wij een nieuwe voorraad van het bovengenoemde preparaat hadden betrokken, hebben wij de beide zo juist beschreven contrôle-reacties uitgevoerd; zij vielen steeds negatief uit.

Enige liters van ons uitgangsmateriaal onderwierpen wij thans aan gefractioneerde kristallisatie. Deze zuiveringsmethode kost òf veel tijd òf veel materiaal, zodat men een middenweg moet kiezen. Een fractie, die, uitgaande van het preparaat „KAHLBAUM zur Analyse”, vijfmaal was uitgevroren, beschouwden wij voorlopig als afdoende gezuiverd. De andere fracties werden naar gelang van de hoeveelheid gedeeltelijk verder gezuiverd en daarna toegevoegd aan de eerstgenoemde. Het geheel verzamelden wij in een grote fles van donkerbruin glas.

In een nikkelen schaal smolten wij chloorcalcium „pro Analyse” en lieten de smelt afkoelen onder een grote vacuumklok, waaronder we tevens een schaaltje, gedeeltelijk gevuld met phosphorpenoxyde, plaatsten. Na afkoeling poederden wij het chloorcalcium snel in een warm mortier en brachten het in de voorraadfles, die het benzol reeds bevatte. Met een ruime hoeveelheid chloorcalcium plaatsten wij het benzolpreparaat in een schudmachine en deden het urenlang schudden. Vervolgens lieten wij het chloorcalcium bezinken en goten het benzol over in een andere grote fles van donkerbruin glas, op welker bodem wij vooraf een laagje phosphorpenoxyde hadden gebracht. Hierop lieten wij de vloeistof dagenlang staan en schudden haar van tijd tot tijd om. Zij werd vervolgens in een fractionneerkolf gebracht en over phosphorpenoxyde rechtstreeks in een reeks van voorraadbuisjes gedestilleerd, die wij terstond daarna door middel van een droogbuis, gevuld met phosphorpenoxyde, afsloten. De inhoud deden wij bevriezen in een vat volgens DEWAR met behulp van een mengsel van alcohol en koolzuur. Wanneer het benzol geheel vast was geworden, werd de voorraadbuis dichtgesmolten en zoveel mogelijk in het donker bewaard tot aan het ogenblik, waarop wij een aanvang maakten met een meting van de densiteit.

C. De bepaling van het smeltpunt.

Een klein gedeelte van het destillaat vingen wij op in een apparaat volgens BECKMANN ter bepaling van het smeltpunt. Van de thermometer volgens BECKMANN hadden wij vooraf het ijspunt bepaald door in het met sterk salpeterzuur gereinigde en daarna uitgestoomde smelvat dubbelgedestilleerd water te doen bevriezen, waarbij wij het vriespunt op de thermometer aflazen. Voor het smeltpunt van ons preparaat vonden wij $5.48^{\circ} \text{C.} \pm 0.01^{\circ} \text{C.}$, terwijl TH. W. RICHARDS en medewerkers hiervoor $5.493^{\circ} \pm 0.008^{\circ} \text{C.}$ opgeven. Wat het kookpunt betreft, dit bepaalden wij met behulp van een thermometer volgens ANSCHÜTZ, die over het traject 77° — 82°C. vergeleken was met een normaalthermometer, op zijn beurt gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin. Gedurende de destillatie werd van tijd tot tijd de barometer afgelezen. Nadat een kleine voorfractie was afgedestilleerd, bleek het kookpunt steeds te zijn 80.2°C. bij 760 mm. met een $\frac{dT}{dp}$ van $0.05^{\circ}/\text{mm.}$

Na afloop van een meting van de densiteit hebben wij nu en dan opnieuw het smeltpunt van het benzol bepaald. Wij maakten daartoe gebruik van een handig apparaatje, dat ons in staat stelde, de vloeistof direct uit de dilatometer over te persen in het smeltpuntsapparaat. TE BOEKHORST heeft dit toestel indertijd reeds gebruikt voor zijn metingen aan nitrobenzol en het in zijn dissertatie beschreven ¹⁾. In het kort zij hier de werking er van toegelicht aan Fig. 1.

Met behulp van een persballon wordt door S lucht in de ruimte C gevoerd. Deze lucht passeert echter eerst de droogbuis R, die door middel van een slijpstuk Q met het T-stuk N is verbonden. Het benzol perst men nu door de

¹⁾ Dissertatie Utrecht, 1933.

capillair B en de hevel L in het smeltvat E, waarna men de hevel na korte tijd vervangt door een thermometer volgens BECKMANN. Tijdens de bepaling van het smeltpunt wordt door K droge lucht ingeleid; deze is vooraf een droogtoren gepasseerd, die phosphorpenoxyde bevat.

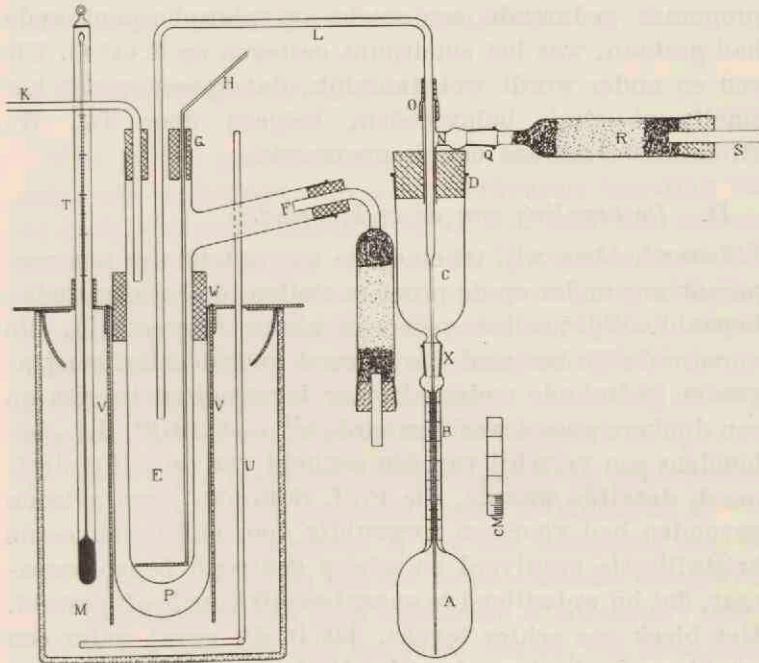


Fig. 1.

Deze droge lucht verlaat het toestel weer bij F door een droogbuisje, eveneens phosphorpenoxyde bevattende. Voor de bepaling droogden wij het gehele toestel scherp. Niettegenstaande deze voorzorgen vonden wij het smeltpunt na afloop steeds iets lager dan vóór de meting van de densiteit, n.l. $5.47^{\circ} \pm 0.01^{\circ} \text{C.}$, waaruit blijkt, dat het benzol toch in het smeltpuntsapparaat een weinig vocht heeft aangetrokken. Dit behoeft geen verwondering te wek-

ken, aangezien eventueel aanwezige sporen waterdamp in de ruimte boven het benzol gemakkelijk in deze vloeistof, die immers een lage temperatuur heeft, zullen condenseren.

Ter vergelijking hebben wij nog het smeltpunt bepaald van een gedeelte van het preparaat „KAHLBAUM zur Analyse”. Dit smeltpunt bleek te zijn 5.34° C. Nadat het preparaat gedurende een nacht op phosphorpentoxyde had gestaan, was het smeltpunt gestegen op 5.44° C. Uit een en ander wordt wel duidelijk, dat sporen vocht het smeltpunt sterk beïnvloeden, hetgeen door TH. W. RICHARDS trouwens ook is opgemerkt.

D. De bepaling van de brekingsindex.

Later hebben wij, teneinde de zuiverheid van ons preparaat nog nader op de proef te stellen, de brekingsindex bepaald. Wij vonden voor een kleine hoeveelheid, die oorspronkelijk bestemd was geweest voor densiteitsmetingen en gedurende anderhalf jaar ingesmolten in glas op een donkere plaats was bewaard, $n_D^{25} = 1.4979^4$, d.i., behoudens een verschil van één eenheid van de vijfde decimaal, dezelfde waarde, die Prof. SCHOORL jaren geleden gevonden had voor een zorgvuldig door gefractioneerde kristallisatie gezuiverd en scherp gedroogd benzolpreparaat, dat hij welwillend te onzer beschikking heeft gesteld. Het bleek ons echter tevens, dat in dit geval water een merkbare invloed op de refractie-index niet heeft, aangezien wij ook voor de brekingsindex van benzol, in welke wij 0.04 gew. procenten water hadden doen oplossen, dezelfde waarde vonden ($n_D^{25} = 1.4979^4$), zodat deze fysische eigenschap niet een goed criterium is voor het vochtgehalte van benzol. Gelijk later zal blijken, konden wij evenwel ook aantonen, dat noch de dichtheid, noch de specifieke warmte merkbaar door sporen vocht worden beïnvloed, doch het is hier niet de plaats, daarover in bijzonderheden te treden.

HOOFDSTUK II.

DE DENSITEITSBEPALINGEN.

A. De pyknometer-dilatometer.

Van zuiver practisch standpunt bezien, heeft benzol enige eigenschappen, die een nauwkeurige bepaling van de dichtheid bemoeilijken. Hieruit o.a. moet dan ook wel worden verklaard, dat men in de literatuur aanzienlijk uiteenlopende waarden aantreft voor deze grootheid. Deze omstandigheid kan echter ook gedeeltelijk haar oorzaak vinden in de dikwijls niet voldoende zuiverheid der gebruikte preparaten. De eigenschappen van benzol, waarop wij zoeven doelden, zijn in hoofdzaak deze:

- 1°. Het heeft reeds bij kamertemperatuur een aanzienlijke dampspanning (ruim 70 mm. kwikdruk bij 20° C.). In verband hiermede is het een dringende eis, dat zowel de bepaling van het volume als van het gewicht geschiedt in een goed afgesloten dilatometer; tevens is het gewenst, dat het luchtvolume, dat zich in het apparaat boven de vloeistof bevindt, zo klein mogelijk zij, daar anders een correctie zou moeten worden aangebracht voor het dan niet te verwaarlozen gewicht van de benzoldamp in deze lucht.
- 2°. Het tast stoffen als caoutchouc en vet sterk aan; deze mogen dus, wanneer zij al dienst doen als afsluiting, zeker niet met benzol in aanraking komen.
- 3°. Het vertoont enige neiging, vocht uit de atmosfeer tot zich te trekken, zodat het transport van het voor-

raadsbuisje naar de dilatometer zoveel mogelijk onder vermijden van contact met vochtige lucht dient te geschieden. Er is ons echter gebleken, dat sporen water een merkbare invloed op de dichtheid niet oefenen. Deze omstandigheid werkt hier dus als gunstige factor.

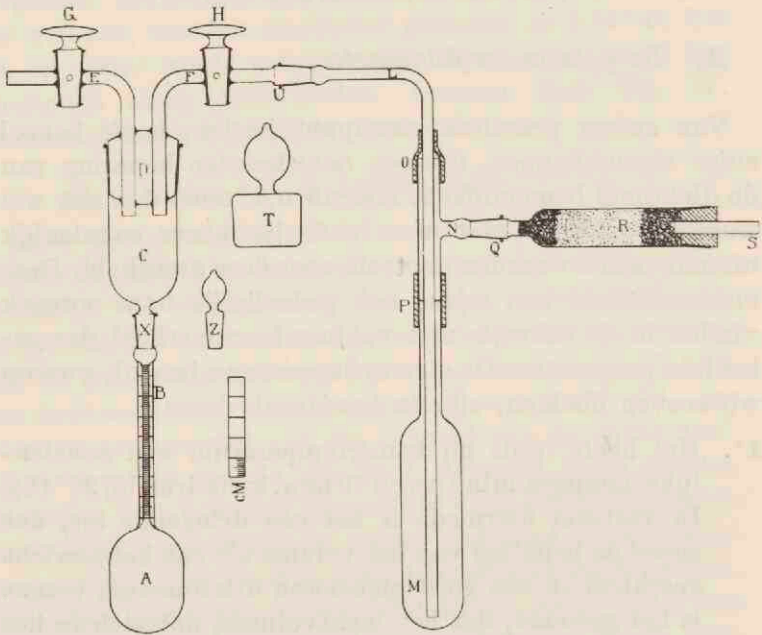


Fig. 2.

Door de keuze van onze apparatuur en werkwijze hebben wij getracht deze moeilijkheden zoveel mogelijk te overwinnen. Wij gebruikten voor onze metingen twee dilatometers volgens ANDREAE, beide van ongeveer dezelfde afmetingen (Fig. 2). De bol A heeft een inhoud van ten naaste bij 35 cc., de doorsnede van de buis B bedraagt ongeveer 2 mm., haar lengte ruim 8 cm. Op deze buis is

een schaalverdeling in millimeters geëttst. De hals van B is bij X geslepen. Zowel het reservoir C als het stopje Z is voorzien van een slijpstuk, zodat ze beide zeer nauwkeurig op B passen. Het reservoir C op zijn beurt kan worden afgesloten door een van de geslepen stoppen T of D. Deze laatste stop draagt twee rechthoekig omgebogen buisjes E en F, beide voorzien van een kraan (resp. G en H).

Allereerst reinigt men het apparaat zorgvuldig. Daartoe wordt het enige tijd doorgespoeld met warme alcoholische loog, daarna enige malen met leidingwater, vervolgens met heet, geconcentreerd salpeterzuur of ook wel met heet chroomzuur, opnieuw enige malen met leidingwater, dan met gedestilleerd water en tenslotte meestal met alcohol. Thans verwijdert men de alcohol en zuigt het toestel droog met behulp van een waterstraalpomp, terwijl men het flink verwarmt of er hete lucht in blaast. Ook droogden wij het apparaat wel eens zonder behulp van alcohol; dat is iets veiliger, maar duurt natuurlijk veel langer. Voor het resultaat van de weging bleek het onverschillig of men droogt al of niet met alcohol.

B. De weging.

De wegingen werden alle uitgevoerd op een balans van BUNGE met spiegelaflezing. In de balanskast hadden wij een klein bekerglas met een verzadigde oplossing van natriumbromide in water geplaatst, teneinde variaties van de waterdampspanning in deze ruimte zoveel mogelijk te beperken. Tevens bevond zich in de balanskast een kleine thermometer (schaalverdeling 0° — 50° C.). Wij gebruikten steeds messing-gewichten, geijkt volgens de methode van TH. W. RICHARDS ¹⁾.

¹⁾ Z. physik. Chem. **33**, 605 (1900).

C. De thermostaat en de thermometers.

Als thermostaat diende bij onze metingen een grote, cylindervormige, koperen bak van ± 30 liter inhoud, voorzien van ruiten en gedeeltelijk met een deken bekleed, teneinde warmteuitwisseling met de omgeving zoveel mogelijk te voorkomen. De bak vulden wij met water tot dicht onder de rand. Wij roerden intensief in het water met behulp van een roerder, voorzien van drie schoepen en gedreven door een kleine hetelucht-motor. Aangezien wij nooit gedurende lange tijd achtereen metingen verrichtten bij dezelfde temperatuur, hebben wij een thermostat-regulator niet gebruikt. Binnen het tijdsverloop, dat de dilatometer zich in de thermostaat bevond, regelden wij de temperatuur met behulp van een ARGAND-brander en door eventueel kleine stukjes ijs in het water van de thermostaat te brengen. Op deze wijze gelukte het temperatuur-schommelingen, groter dan 0.015° C. te vermijden, zoals bleek uit de aflezingen op een thermometer volgens BECKMANN, die tot aan het onder einde van de schaalverdeling in het temperatuurbad was gebracht. Voor de eigenlijke temperatuur-meting maakten wij gebruik van een normaalthermometer met een schaalverdeling tot in tienden van graden, waarop honderdsten van graden gemakkelijk geschat konden worden. Van deze thermometer hadden wij een correctie-tabel, samengesteld door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin. Hoewel wij nooit iets hebben waargenomen, dat wees op een niet volkomen homogene temperatuurverdeling in onze thermostaat, hebben wij toch voor alle zekerheid de bol van onze dilatometer en het reservoir van de normaalthermometer gedurende de meting steeds in elkanders onmiddellijke nabijheid gehouden. Terloops zij opgemerkt, dat wij onze eerste serie van metingen verrichtten met behulp van twee thermometers volgens

BECKMANN; een van deze beide was een normaal-instrument, voorzien van een „Prüfungsschein” van de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin.

Bij onze proef-series klommen wij steeds op met een bedrag van vier graden. Wij bepaalden in de eerste serie met behulp van de normaalthermometer b.v. de temperatuur 20.00° C. op de beide thermometers volgens BECKMANN, zorg dragende, dat deze zodanig geregeld waren, dat het bedrag van hun aflezing voor 20.00° C. lag tussen 0.000° en 1.000° op de schaalverdeling. De temperatuur 24.00° C. kon dan ook nog op beide afgelezen worden, daar het traject dezer thermometers ruim 5° C. bedraagt. Thans regelden wij het normaalinstrument (nadat de meting bij 20° C. geëindigd was) zodanig, dat thans het 24.00° C.-punt lag tussen 0.000° en 1.000° op de schaalverdeling. Dit punt werd met behulp van de andere thermometer volgens BECKMANN, gebruik makende van de gegevens op de correctietabel, nauwkeurig bepaald. Daarna regelden wij ook de tweede thermometer op de voor dit vier graden hoger liggende niveau vereiste toestand.

Deze methode is ons in de practijk te omslachtig gebleken. Bovendien bestaat, tengevolge van de temperatuur-correcties, welke telkens moeten worden aangebracht, de kans, dat de cumulatie van een aantal kleine fouten tenslotte tot een niet meer toelaatbare onnauwkeurigheid leidt, zodat men toch weer van tijd tot tijd met de normaalthermometer dient te vergelijken. Dit is dan ook één van de redenen, dat wij aan onze eerste serie proeven een minder grote waarde toekennen dan aan de beide volgende, waarbij wij werkten met de normaalthermometer en één thermometer volgens BECKMANN (geen normaalinstrument), die er slechts toe diende, eventueel optredende temperatuur-fluctuaties van het bad beter te kunnen constateren.

Alvorens wij een aflezing verrichtten op een thermometer volgens BECKMANN, klopten wij steeds enige malen stevig op het bovineinde met behulp van een glasstaafje, waarover een stukje vacuumslang was geschoven, teneinde een mogelijk onjuiste aflezing, tengevolge van wrijvingsweerstand of „blijven hangen” van het kwik, te vermijden.

D. Het ijken van de dilatometer.

Nadat de dilatometer op de reeds beschreven wijze was gereinigd en gedroogd, werd deze gesloten en aan de linkerarm van de balans gehangen. Men maakte ongeveer evenwicht door de benodigde gewichten op de rechterschaal te plaatsen. Twintig minuten later verrichtte men de eerste definitieve weging, na tien minuten gevolgd door een tweede, ter contrôle. Voor en na elke weging bepaalden wij het nulpunt van de balans, terwijl wij tevens na afloop de barometerstand noteerden en met behulp van de zich in de balanskast bevindende thermometer de temperatuur aflazen. Deze gegevens hadden wij nodig voor het aanbrengen van de correctie ter herleiding van het in lucht gevonden gewicht op het vacuum. Hoewel een dergelijke precisie hier niet werd vereist, bepaalden wij de barometerstand tot op 0.1 mm nauwkeurig, de temperatuur tot op 0.1° C.

Teneinde bij een bepaalde temperatuur de dichtheid van benzol te meten, stelt men eerst het bij die temperatuur behorende „nulvolume” van de dilatometer vast, d. i. dus het volume van een hoeveelheid vloeistof, welker meniscus bij die temperatuur aan de deelstreep 0.0 van de schaalverdeling raakt. Tevens moet men het volume kennen tussen twee opeenvolgende deelstrepen van de gecalibreerde buis B. Er bleek nu, dat dit volume niet een over de gehele lengte van de buis constante grootte was. Daarom was het noodzakelijk, òf, zoals wij deden

bij onze eerste proefserie, deze omstandigheid in rekening te brengen, òf, zoals later geschiedde, de meniscus steeds op een zeer laag niveau (dus onderin B) te brengen. Dit heeft, wanneer de dilatometer benzol bevat, tevens het voordeel, dat de mogelijkheid van een fout, tengevolge van verdamping, veel geringer wordt. Zoals bekend, verdampt de vloeistof sneller, indien de meniscus hoger in B staat. Stond de meniscus geheel onder in B, dan was zelfs bij de hogere temperaturen en met benzol-vulling de verdampingssnelheid uit het gesloten toestel uiterst gering, zodat in dit opzicht geen storing is te vrezen.

Men vult A grotendeels met uitgekookt, gedestilleerd water, daarbij gebruik makende van het reservoir C, de stop D met het kranen-systeem G—H, waarbij men één der kranen met een waterstraalpomp verbindt. Daarna verwijdert men het reservoir C, enz. en vult de dilatometer verder met behulp van een bol-capillair, die uitgekookt, gedestilleerd water bevat. Daartoe brengt men het einde van de capillair geheel onder in A.

Alvorens nu de dilatometer in de thermostaat gebracht werd, hadden wij zorg gedragen, dat deze een temperatuur had van enige tienden graden hoger dan de temperatuur, bij welke wij de dichtheid wilden meten. Na het vullen, onmiddellijk voordat wij de dilatometer in de thermostaat plaatsten met behulp van een metalen houdertje, legden wij een dunne platina-draad tussen de hals van de buis B en het stopje Z, teneinde de zich vormende damp gelegenheid te geven, te ontwijken. Enige tijd later, nadat de vloeistof ongeveer de temperatuur van het bad had aangenomen en de hoogte van de meniscus nog slechts weinig veranderde, verwijderden wij even het stopje Z en zogen met behulp van een bol-capillair zoveel vloeistof uit B, tot de meniscus ongeveer op de door ons gewenste hoogte stond. Daarna sloten wij de dilatometer met de stop Z af (de platinadraad had nu zijn dienst gedaan), nadat wij

eerst de hals met een schone linnen doek hadden uitgeveegd en dompelden het toestel weer onmiddellijk in het temperatuur-bad. Dit alles speelt zich binnen een minuut af. Vervolgens brachten wij het bad op de temperatuur, bij welke wij wensten te meten. Tengevolge van de temperatuurdaling wordt het stopje stevig in de hals vastgezogen. Thans handhaafden wij de temperatuur op de reeds beschreven wijze gedurende ruim een half uur. Wij zorgden er voor, dat gedurende dit tijdsverloop de dilatometer zo diep mogelijk in het bad was gedompeld, teneinde destillatie naar het koudere slijpstuk te voorkomen. Ruim de helft van het slijpstuk bevond zich onder de waterspiegel. Na twintig minuten verrichtten wij de eerste aflezing van de stand van de meniscus, tien minuten later gevolgd door een tweede. Het onderling verschil tussen deze beide aflezingen bedroeg zelden meer dan 0.1 schaaldeel van de calibrering op de buis B.

De dilatometer werd vervolgens uit de thermostaat genomen en in een bakje gezet, waarin zich water bevond van ongeveer kamertemperatuur. In dit bakje lieten wij het apparaat vijf minuten staan, waarna het met een doek zorgvuldig werd afgedroogd en aan de koperdraad in de balanskast opgehangen. Voor de weeg-methode gelden weer dezelfde opmerkingen, die wij zo juist gemaakt hebben n.a.v. de weging van de ledige dilatometer.

Het nulvolume en het volume tussen twee opeenvolgende strepen van de schaalverdeling bij een bepaalde temperatuur kan nu eenvoudig worden afgeleid uit enige wegingen van de dilatometer, behorende bij verschillende standen van de meniscus bij de bedoelde temperatuur. De hiertoe benodigde gegevens, betreffende de dichtheid van water, ontleenden wij aan LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen I*, 5e druk, Berlin, 1923, pag. 73—74.

Wanneer nu deze beide karakteristieke grootheden van de dilatometer voor deze temperatuur gemeten waren,

vulden wij het goed gedroogde apparaat met benzol. Wat betreft de methodiek van de volumemeting en van de weging, voor deze geldt weer hetzelfde, als is opgemerkt bij de beschrijving van de ijking met behulp van uitgekookt gedestilleerd water. Slechts zullen wij nog de wijze, waarop wij de dilatometer met benzol vulden, nader bespreken. De apparatuur, die wij daartoe gebruikten, was, behoudens enige kleine veranderingen, dezelfde, die TE BOEKHORST ¹⁾ heeft aangewend voor het vullen van zijn dilatometers met nitrobenzol.

E. Het vullen van de dilatometer met benzol.

Nadat het voorraadsbuisje M bij Q is geopend, wordt er een T-stuk N overheengeschoven. Dit T-stuk is vooraf voorzien van een stuk gummislang P, dat nu gedeeltelijk over de hals van het voorraadsbuisje wordt getrokken. De hevel L brengt men nu tot dicht bij de bodem van M en trekt het stuk gummislang O gedeeltelijk over het T-stuk N. De hevel is door middel van het slijpstuk U verbonden met het buisje F, dat toegang geeft tot het reservoir C. Het T-stuk op zijn beurt is door het slijpstuk N met de droogbuis R verbonden. Deze droogbuis bevat phosphorpenoxyde (uitgespreid tussen glaswol) en staat door de buis S in verbinding met de buitenlucht. De gehele apparatuur is tevoren goed gereinigd en gedroogd. Het buisje E verbonden wij met een olieluchtpomp met tussenschakeling van een vacuumfles; deze is ook grondig bevrijd van vocht. Bij de aanvang zijn de beide kranen G en H gesloten. Men pompt nu eerst de lucht gedeeltelijk uit de vacuumfles (de kurk van de fles draagt naast een kwikmanometer nog een drieweg-kraan), dan wordt de kraan G geopend, vervolgens sluit men G weer en opent H, waardoor een gedeelte van het benzol uit M wordt overgeperst naar de dilatometer. Door deze manipulatie enige

¹⁾ L. C. J. TE BOEKHORST, Dissertatie Utrecht 1933.

malen te herhalen, wordt het toestel geheel gevuld. Daarna sluit men de kranen G en H, doet lucht toetreden in de vacuumfles en verbreekt de verbinding van deze fles met E. Ook de hevel, enz. verwijderd men door het slijpstuk bij U los te maken, neemt verder het reservoir C van de buis B, zuigt deze laatste bijna ledig met behulp van een bol-capillair en zet er het stopje Z op, terwijl men tevens de platina-draad tussen de hals van B en het stopje legt. De eigenlijke meting kan dan een aanvang nemen.

F. Correcties.

Wij zullen thans uiteenzetten, hoe wij de correcties hebben berekend, die dienden ter herleiding van het gewicht in lucht tot het gewicht in vacuo.

Bij een barometerstand van 760 mm kwik en een temperatuur van 21.0° C. bedraagt de dichtheid van de lucht 0.001200. Met behulp van de gegevens betreffende barometerstand en temperatuur, berekenden wij de dichtheid van de lucht uit de formule:

$$s = 0.001200 + (H - 760) \times 0.0_{5}16 + (21 - t) \times 0.0_{5}40 \dots \dots \dots (1),$$

waarin H de barometerstand in mm kwik voorstelt en t de temperatuur in graden C¹). Men gaat nu na (hetgeen bij grote variaties in temperatuur of barometerstand wel eens het geval is), of het verschil in de dichtheid der lucht bij wege van het toestel met en zonder inhoud, van invloed kan zijn op de aan te brengen correctie. Een eenvoudige berekening leert, dat die invloed eerst dan bestaat, wanneer deze beide dichtheden meer dan 0.0₅4 verschillen; eventueel brengt men dit in rekening door het bedrag, dat zelden meer dan 0.0001 g bedraagt en dus meestal mag worden verwaarloosd, op te tellen of af te trekken van het niet-herleide gewicht g.

¹) De vochtigheid van de lucht hebben wij bij al onze bepalingen verwaarloosd; zulks beïnvloedt slechts de 6e decimaal van de dichtheid tot een bedrag van 1 eenheid.

Noemen wij d de dichtheid van de inhoud van de dilatometer, s_1 de dichtheid van de lucht gedurende de weging van de gevulde dilatometer, dan bedraagt de (op te tellen) correctie:

$$c = s_1 \left(\frac{1}{d} - 0.125 \right) g \dots \dots \dots (2),$$

wanneer men, zoals in ons geval, gebruik maakt van messing-gewichten ¹⁾).

De dichtheid d van water of benzol behoeft voor deze formule niet nauwkeuriger dan in drie decimalen bekend te zijn, zelfs, indien het er om gaat, de densiteit van het benzol met een nauwkeurigheid van één eenheid in de vijfde decimaal te bepalen.

G. De gang van een proef.

Teneinde de gang van de berekening uit de verkregen experimentele gegevens te demonstreren, zullen wij deze hier voor een enkel geval weergeven. Het betreft een meting bij 20.00° C. (bij alle gewichten zijn steeds inbegrepen die van de stop van de dilatometer en van de ophangdraad).

Dilatometer ledig :

Gew. 29.1103 g. $t = 21.0^\circ \text{C}$. $H = 762.9 \text{ mm}$. (a)

Gevuld met water :

Stand van de meniscus in B: 10.1.

Gew. 63.6931 g. $t = 20.3^\circ \text{C}$. $H = 759.5 \text{ mm}$. (b)

Idem :

Stand van de meniscus in B: 0.5.

Gew. 63.6593 g. $t = 20.5^\circ \text{C}$. $H = 759.6 \text{ mm}$. (c)

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen I, 5e druk, Berlin, 1923, pag. 49.

Toestel ledig :

Gew. 29.1100 g. $t = 20.5^{\circ} \text{C}$. $H = 759.8 \text{ mm}$. (d)

Gevuld met benzol :

Stand van de meniscus in B: 3.0

Gew. 59.5382 g. $t = 20.2^{\circ} \text{C}$. $H = 761.5 \text{ mm}$. (e)

Berekening :

Met behulp van formule (1) worden bij de achtereenvolgende wegingen de volgende waarden gevonden voor de dichtheid van de lucht:

a. 0.001205; *b.* 0.001202; *c.* 0.001201; *d.* 0.001202;
e. 0.001206.

De getallen onder *a.* en *d.* betreffen wegingen van het ledige toestel. Zij verschillen te weinig met de andere, dan dat dit nog in rekening zou moeten worden gebracht. De dilatometer is trouwens gedurende de meting iets in gewicht verminderd (0.0003 g.) en daar het niet nauwkeurig bekend is of dit zeer geleidelijk is geschied, moet men rekening houden met de mogelijkheid van een even grote fout in de gevonden vloeistof-gewichten.

1e watervulling (b).

Schijnbaar gewicht = $(63.6931 - 29.1102) \text{ g.} = 34.5829 \text{ g.}$;
correctie volgens (2) = $0.001202 \times 0.877 \times 34.5829 \text{ g.}$
= 0.0365 g.;

Waar gewicht = $(34.5829 + 0.0365) \text{ g.} = 34.6194 \text{ g.}$;

Volume = $\frac{34.6194}{0.99823} \text{ cc.} = 34.6807 \text{ cc.}$

2e watervulling (c).

Schijnbaar gewicht = $(63.6593 - 29.1101) \text{ g.} = 34.5492 \text{ g.}$;

Correctie volgens (2) = $0.001201 \times 0.877 \times 34.5492 \text{ g.}$
= 0.0364 g.;

Waar gewicht = $(34.5492 + 0.0364)$ g. = 34.5856 g.;

$$\text{Volume} = \frac{34.5856}{0.99823} \text{ cc.} = 34.6468 \text{ cc.}$$

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} &\text{Volume tussen twee opeenvolgende deelstrepen} = \\ &\frac{34.6807 - 34.6468}{10.1 - 0.5} \text{ cc.} = 0.00353 \text{ cc.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nulvolume} &= 34.6807 - 10.1 \times 0.00353 = 34.6468 - \\ &0.5 \times 0.00353 = 34.6450 \text{ cc.} \end{aligned}$$

Benzolvulling (e).

Schijnbaar gewicht = $(59.5382 - 29.1099)$ g. = 30.4283 g.;

$$\begin{aligned} \text{Correctie volgens (2)} &= 0.001206 \times 1.013 \times 30.4283 \text{ g.} \\ &= 0.0372 \text{ g.;} \end{aligned}$$

Waar gewicht = $(30.4283 + 0.0372)$ g. = 30.4655 g.;

Volume = $34.6450 + 3.0 \times 0.00353 = 34.6556$ cc.

$$d_{4}^{20.00} = \frac{30.4655}{34.6556} = 0.87909.$$

Een eenvoudige berekening leert, dat een weegfout van 0.0010 g. een afwijking van 0.00003 in de gevonden densiteit veroorzaakt, terwijl een afleesfout van 1 mm. op de schaalverdeling van het toestel een afwijking van 0.00009 in de gevonden densiteit tengevolge heeft.

H. Het resultaat der metingen.

Het volledig resultaat van onze metingen, uitgevoerd met behulp van twee dilatometers, genummerd I en II doen wij in Tabel I volgen:

Tabel 1.

Dichtheid van Benzol bij verschillende Temperaturen.

$t^{\circ} \text{C.}$	$d_{4^{\circ}}^t \text{ (I)}$	$d_{4^{\circ}}^t \text{ (II)}$	$d_{4^{\circ}}^t \text{ (II)}$	$d_{4^{\circ}}^t \text{ (I)}$
20.00	0.87909	0.87908		
24.00	0.87481	0.87486		0.87487
28.00	0.87061	0.87057		0.87058
32.00	0.86628	0.86620		0.86626
36.00	0.86201	0.86210		0.86204
40.00	0.85762	0.85773	0.85773	
44.00	0.85344	0.85341		0.85344
48.00	0.84903	0.84918		0.84913
52.00	0.84462	0.84471		0.84469
56.00	0.84030	0.84032		0.84033
60.00	0.83601	0.83599	0.83607	

Later vonden wij voor een preparaat, vooraf gebruikt voor calorimetrische bepalingen, daarna gedroogd en gedestilleerd over phosphorpentoxyde:

$$d_{4^{\circ}}^{20.00^{\circ}} \text{ (II)} = 0.87909.$$

Een ander gedeelte van dit preparaat schudden wij met 0.04 gew. % water tot een homogeen mengsel en vonden toen $d_{4^{\circ}}^{20.00^{\circ}} \text{ (II)} = 0.87905$ en 0.87908 . Hieruit blijkt wel, dat sporen opgelost water, tenminste bij 20.00°C. , een merkbare invloed op de dichtheid van benzol niet hebben.

Uit de beschikbare gegevens hebben wij Tabel 2 samengesteld, waarbij wij aan de eerste serie proeven minder waarde hebben toegekend, dan aan de volgende. Deze eerste serie had in vele opzichten een oriënterend karakter en leidde hier en daar tot kleine verbeteringen in de technische uitvoering der proeven.

Tabel 2.

Dichtheid van Benzol bij verschillende Temperaturen ¹⁾).

t° C.	d ₄ ^{t°}
20.00	0.87909
24.00	0.87485
28.00	0.87058
32.00	0.86624
36.00	0.86206
40.00	0.85769
44.00	0.85343
48.00	0.84913
52.00	0.84468
56.00	0.84032
60.00	0.83602

Zet men de gevonden waarden in een rechthoekig coördinaten-stelsel tegen de temperatuur uit, dan blijken de punten ten naaste bij op een rechte lijn te liggen. Met behulp van de methode der kleinste kwadraten hebben wij de volgende lineaire interpolatie-vergelijking voor het traject 20°—60° C. afgeleid:

$$d_4^t = 0.87919 - 0.0010773 (t - 20) \dots \dots \dots (3)$$

In Tabel 3 zijn de met behulp van deze vergelijking berekende waarden voor de dichtheid vergeleken met die, welke experimenteel waren gevonden.

¹⁾ Deze getallen, behoudens die, behorende bij de temperaturen 40.00° en 60.00° C., zijn verkregen door de som van éénmaal het getal van de eerste proef-serie, tweemaal dat van de tweede en tweemaal dat van de derde, te delen door vijf.

Tabel 3.

Dichtheid van Benzol bij verschillende Temperaturen, berekend volgens verg. (3)

t° C.	$d_4^{t^{\circ}}$ [ber. uit (3)]	$d_4^{t^{\circ}}$ (gev.)	$(d_4^{t^{\circ}} \text{ ber.} - d_4^{t^{\circ}} \text{ gev.}) \times 10^5$
20.00	0.87919	0.87909	+ 10
24.00	0.87488	0.87485	+ 3
28.00	0.87057	0.87058	- 1
32.00	0.86626	0.86624	+ 2
36.00	0.86195	0.86206	- 11
40.00	0.85764	0.85769	- 5
44.00	0.85333	0.85343	- 10
48.00	0.84903	0.84913	- 10
52.00	0.84472	0.84468	+ 4
56.00	0.84041	0.84032	+ 9
60.00	0.83610	0.83602	+ 8

Vergelijkt men de in de laatste kolom van Tabel 3 voorkomende afwijkingen met de gevonden verschillen tussen de individuele bepalingen, dan blijkt, dat verg. (3) de dichtheid als functie van de temperatuur over het traject 20° — 60° C. reeds binnen de proeffout ten naaste bij beschrijft. Een betere aansluiting verkrijgt men met behulp van een kwadratische vergelijking van het type:

$$d_4^{t^{\circ}} = a + b(t - 20) + c(t - 20)^2.$$

In Hoofdstuk IV komen wij hierop terug.

HOOFDSTUK III.

VERGELIJKING VAN ONZE RESULTATEN MET DIE VAN ANDERE AUTEURS.

A. Literatuur-overzicht.

Omtrent de dichtheid van benzol vindt men in de literatuur de meest uiteenlopende gegevens. Het heeft weinig zin bij de beschrijving van deze verder terug te gaan dan tot 1883, het jaar waarin VICTOR MEYER thiopheen in benzol, uit steenkolenteer bereid, aantoonde en leerde, hoe men dat er van kan scheiden; voordien waren wel de meeste benzolpreparaten door thiopheen verontreinigd. Ook was de methodiek der metingen toentertijd nog betrekkelijk weinig volmaakt. Uit die periode verdienen de namen van KOPP, LOUGUININE, NEUBECK, WARREN, DIEFF, ADRIENZ en van PISATI en PATERNÒ vermelding. Gegevens omtrent de resultaten van genoemde auteurs, met opgaaf der literatuur, vindt men bij SYDNEY YOUNG ¹⁾.

In onderstaand overzicht geven wij de plaatsen, waar de belangrijkste publicaties na 1883, de dichtheid van benzol bij verschillende temperaturen betreffende, worden gevonden, in chronologische volgorde:

1. R. WEEGMANN, Z. physik. Chem. **2**, 218 (1888).
2. SYDNEY YOUNG, J. Chem. Soc. **55**, 486 (1889).
3. H. LANDOLT en H. JAHN, Z. physik. Chem. **10**, 289 (1892).
4. T. S. PATTERSON, J. Chem. Soc. **81**, 1097 (1902).

¹⁾ J. Chem. Soc. **55**, 486 (1889).

5. J. C. HUBBARD, Z. physik. Chem. **74**, 207 (1910).
6. E. BIRON, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **42**, 135 (1910).
7. D. TYRER, J. Chem. Soc. **105**, 2534 (1914).
8. T. W. RICHARDS en J. W. SHIPLEY, J. Am. Chem. Soc. **38**, 989 (1916).
9. J. MEYER en B. MILIUS, Z. physik. Chem. **95**, 349 (1920).
10. F. BOURION, Ann. chim. **14**, 215 (1920^{II}).
11. J. KALFF, Dissertatie Amsterdam, 1924.
12. T. W. RICHARDS, C. L. SPEYERS en E. K. CARVER, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1196 (1924).
13. J. TIMMERMANS en F. MARTIN, J. chim. phys. **23**, 747 (1926).
14. A. ZMACYŃSKI, J. chim. phys. **27**, 510 (1930).
15. C. P. SMYTH en R. W. DORRTE, J. Am. Chem. Soc. **53**, 545 (1931).
16. E. F. FIOCK, D. C. GINNINGS en W. B. HOLTON, Bur. Stand. Journ. Res. **6**, 881 (1931).
17. A. R. MARTIN en B. COLLIE, J. Chem. Soc. 1932, 2658.
18. C. P. SMYTH en W. S. WALLS, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1854 (1932).
19. J. A. M. DE BRUYNE, R. M. DAVIS en P. M. GROSS, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3936 (1933).
20. B. PESCE, Gazz. chim. ital. **65**, 440 (1935).

B. Onderlinge vergelijking der resultaten.

Voor ons zijn slechts die onderzoekingen van direct belang, welke zich geheel of althans voor een groot gedeelte over het traject 20° — 60° C. uitstrekken. Zulks is alleen het geval voor de onder No. 2, 4, 6, 7, 9, 11, 13 en 20 aangehaalde. Teneinde de resultaten onderling en met de onze te kunnen vergelijken, hebben wij steeds bij elk onderzoek de dichtheid bij 20°, 30°, 40°, 50° en 60° C. door

lineaire interpolatie berekend uit de beschikbare experimentele gegevens. Aangezien de overeenstemming toch al veel te wensen laat, geven wij de dichtheden slechts tot in 4 decimalen. In Tabel 4 hebben wij ook de resultaten van KALFF opgenomen. Deze verschillen zo sterk van de andere, dat hiervoor een speciale reden moet bestaan. Hoogstwaarschijnlijk heeft deze auteur bij zijn berekening het gewicht van het benzol niet gereduceerd op het luchtledig.

Tabel 4.

Dichtheid ($d_4^{t^\circ}$) van Benzol bij verschillende Temperaturen, bepaald door verschillende onderzoekers.

Namen der auteurs	Temperatuur in C°.				
	20	30	40	50	60
YOUNG	0.8790	0.8685	0.8576	0.8466	0.8357
PATTERSON	0.8789	0.8683	0.8575	0.8466	
BIRON.	0.8786 ^s	0.8680	0.8572	0.8464	0.8355
TYRER	0.8788	0.8680	0.8573	0.8465	0.8357
MEYER en MILIUS	0.8790	0.8679	0.8578	0.8468	0.8352
KALFF	0.8781	0.8659	0.8555	0.8456	0.8347
TIMMERMANS en MARTIN	0.8789 ^s	0.8684			0.8360 ^s
PESCE	0.8790	0.8683	0.8574	0.8465	0.8355
BULI	0.8791	0.8684	0.8577	0.8469	0.8360

C. *Eisen, welke aan een nauwkeurig onderzoek behoren te worden gesteld.*

Alvorens de resultaten van bovengenoemde auteurs te toetsen, zullen wij uiteenzetten, welke maatstaf wij hierbij zullen aanleggen. O. i. moet men, teneinde uit de resultaten van een onderzoek conclusies te kunnen trekken gelijk MENZIES en LACOSS doen, aan dat onderzoek de volgende eisen stellen:

I. Het gebruikte preparaat moet grondig gezuiverd zijn.

- II. Het smeltpunt moet $5.49 \pm 0.02^\circ$ C. zijn.
 III. De dilatometer zij goed afgesloten.
 IV. De inhoud van de dilatometer zij niet te klein (liefst niet kleiner dan 20 cc.).
 V. Er moet de nodige zorg zijn besteed aan de thermometrie bij de volume-meting.
 VI. Er moeten duplo-bepalingen uitgevoerd zijn, liefst met verschillende dilatometers.

Wij menen bij ons onderzoek zoveel mogelijk aan al deze eisen te hebben voldaan. Bij de meeste der genoemde onderzoekers was een dergelijke grote nauwkeurigheid in verband met het doel, dat zij zich stelden, niet vereist.

In Tabel 5 geven wij aan, in hoeverre elk der auteurs inderdaad de boven aangegeven weg heeft gevolgd. Al naar mate er wèl dan niet is voldaan aan een der vermelde criteria, drukken wij zulks uit door een + of — teken, terwijl in geval van onzekerheid een ? teken dienst doet. KALFF hebben wij in deze Tabel niet meer opgenomen in verband met het onzekere element, dat er reeds a priori in zijn resultaten schuilt.

Tabel 5.

Criteria, waaraan door de verschillende onderzoekers al dan niet is voldaan.

Namen der auteurs	I	II	III	IV	V	VI
YOUNG	?	—	—	—	?	?
PATTERSON	—	?	—	+	?	?
BIRON	—	?	+	+	+	+
TYRER	+	?	+	+	+	?
MEYER en MILIUS . . .	—	?	?	?	?	—
TIMMERMANS en MAR-						
TIN	+	+	?	+	+	?
PESCE	+	?	?	+	+	+

Men krijgt dus de indruk, dat er niet één auteur is, die alle gestelde eisen heeft vervuld.

Het meest betrouwbaar lijken ons echter de resultaten van TIMMERMANS en MARTIN, alsmede die van TYRER en van PESCE.

HOOFDSTUK IV.

CRITIEK OP DE MEDEDELINGEN VAN MENZIES EN LACOSS.

Dezen ¹⁾ concluderen tot het voorkomen van allotropie bij vloeibaar benzol op grond van een (vermeende) plotselinge richtingsverandering o.a. in de temperatuur-dichtheidskromme van die stof. In onze inleiding hebben wij, evenals in een voorlopige mededeling met ERNST COHEN ²⁾ er reeds op gewezen, dat zelfs indien er een „knik” in de kromme zou optreden, men daaruit niet zou mogen besluiten tot het bestaan van allotropie. Een dergelijk besluit zou eerst gerechtvaardigd worden door een discontinuïteit in bedoelde kromme.

En thans de vraag: vertoont de lijn werkelijk een knik? MENZIES en LACOSS beantwoorden haar bevestigend. Volgens hen moet deze knik in de omgeving van 40° C. gevonden worden. Zij beroepen zich hiertoe op de metingen van YOUNG en op die van MEYER en MILIUS. In onze voorlopige mededeling met ERNST COHEN ²⁾ hebben wij reeds betoogd, dat het verloop van de waarden der dichtheid als functie van de temperatuur, door YOUNG en door MEYER en MILIUS gevonden, zich over het traject 20°—60° C. door eenvoudige interpolatie-vergelijkingen binnen de proeffout laat beschrijven.

Tevens merkten wij op, dat ook de resultaten van BIRON op een dusdanig eenvoudige wijze kunnen worden voorgesteld. Hoewel MENZIES en LACOSS er zich terdege van bewust zijn, dat het experimentele materiaal, waaruit

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

²⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam **37**, 55 (1934).

men een conclusie als de hunne zou mogen trekken, aan hoge eisen van nauwkeurigheid moet voldoen: „The change is not conspicuously large and doubtless for this reason, seems to have escaped comment, if not notice. Furthermore, inaccurate measurement may entirely mask the anomaly”, beroepen zij zich alleen op de resultaten van YOUNG en op die van MEYER en MILIUS, en, zoals wij reeds opmerkten, ten onrechte. Hiermee gelijkwaardige onderzoekingen als die van PATTERSON, van BIRON en een meer betrouwbaar onderzoek, zoals dat van TYRER, worden door hen niet in aanmerking genomen (de resultaten van TIMMERMANS en MARTIN laten wij buiten beschouwing, aangezien deze auteurs het traject 30° — 60° niet hebben onderzocht).

TYRER geeft twee kwadratische vergelijkingen voor het specifiek volume als functie van de temperatuur, berekend uit zijn waarnemingen. De ene vergelijking geldt voor het traject 12° — 50° C., de andere voor het traject 50° — 80° C. Hij kent aan deze omstandigheid echter geen enkele physische betekenis toe, hetgeen blijkt uit de volgende opmerking: „It was exceedingly laborious to find an equation containing four terms on the right-hand side to fit the experimental results for the whole temperature range and it was better to find two equations of three terms, each covering a range of not more than 40° ”. TYRER heeft er zich dus zeer goed rekenschap van gegeven, dat zijn keuze der ondertrajecten een willekeurige is en het komt niet bij hem op, nu te besluiten tot het bestaan van een „knik” bij 50° C. Het wil ons bovendien voorkomen, dat TYRER zijn proeffout te laag aanslaat. Doet men dit niet, dan voldoet zijn kwadratische vergelijking over een groter temperatuurtraject dan 40° C.

Ook uit de resultaten van PATTERSON blijkt niets van een onregelmatig verloop van de temperatuur-dichtheidskromme.

Van zeer recente datum is het onderzoek van PESCE. Deze geeft voor het gehele, door hem bestudeerde, traject 25° — 80° C., één derde-graads-vergelijking. De maximale afwijking tussen berekende en gevonden waarde der dichtheid bedraagt 0.045, zodat deze vergelijking de feiten zeer goed weergeeft. PESCE spreekt zich dan ook stellig uit tegen de conclusie van MENZIES en LACOSS.

De „International Critical Tables” geven, steunende op de resultaten van YOUNG en op die van BIRON, eveneens één derde-graads-vergelijking, geldig voor het traject 11° — 72° C. ¹⁾ MENZIES en LACOSS vermelden dit niet. Wanneer echter hetzelfde standaardwerk twee vergelijkingen geeft voor de temperatuur-dampdruk-kromme, de ene geldig voor het traject 0° — 42° C., de andere voor het traject 42° — 100° C. ²⁾, dan menen zij hieruit te mogen besluiten tot het optreden van een „knik” in deze kromme. Een dergelijke wijze van doen lijkt ons allerm minst gerechtvaardigd.

Wat onze eigen metingen betreft, wij gaven reeds in Hoofdstuk II een eerste-graads-vergelijking voor het traject 20° — 60° C., die de dichtheid als functie van de temperatuur reeds ten naaste bij binnen de proeffout beschreef (zie verg. 3 op blz. 35 en Tabel 3 op blz. 36).

Wij merkten reeds op (blz. 36), dat met een kwadratische vergelijking een betere aansluiting te verkrijgen zou zijn. Deze vergelijking is de volgende:

$$d_4^t = 0.879084 - 1.05949 (t - 20) \times 10^{-3} - 4.46 \\ (t - 20)^2 \times 10^{-7} \dots \dots \dots (4).$$

Tabel 6 doet zien, dat deze inderdaad een alleszins voldoende overeenstemming geeft.

¹⁾ Intern. Crit. Tables **3**, 29 (1928).

²⁾ Intern. Crit. Tables **3**, 215 en 221 (1928).

Tabel 6.

Dichtheid van Benzol bij verschillende Temperaturen,
berekend volgens verg. (4).

t° C.	$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}$ (ber.)	$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}$ (gev.)	$[d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} \text{ (ber.)} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} \text{ (gev.)}] \times 10^5$
20.00	0.87908	0.87909	— 1
24.00	0.87484	0.87485	— 1
28.00	0.87058	0.87058	0
32.00	0.86631	0.86624	+ 7
36.00	0.86202	0.86206	— 4
40.00	0.85772	0.85769	+ 3
44.00	0.85340	0.85343	— 3
48.00	0.84907	0.84913	— 6
52.00	0.84472	0.84468	+ 4
56.00	0.84036	0.84032	+ 4
60.00	0.83599	0.83602	— 3

Berekent men met behulp van de door ons gevonden waarden twee eerste graads-vergelijkingen, de een geldig voor het traject 20° — 40° C., de ander voor het traject 40° — 60° C., dan blijkt, dat deze de feiten niet beter weergeven dan verg. (4) voor het gehele traject 20° — 60° C. Die beide eerste graads-vergelijkingen zijn de volgende:

Voor het traject 20° — 40° C.:

$$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = 0.87911 - 0.0010694 (t - 20) \dots \dots \dots (5)$$

en voor het traject 40° — 60° C.:

$$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = 0.85774 - 0.0010866 (t - 40) \dots \dots \dots (6)$$

Tabel 7.

Dichtheid van Benzol bij verschillende Temperaturen,
berekend volgens verg. (5) en (6).

$t^{\circ} \text{C.}$	$d_{4}^{t^{\circ}}$ (ber. uit (5))	$d_{4}^{t^{\circ}}$ (ber. uit (6))	$d_{4}^{t^{\circ}}$ (gev.)	$[d_{4}^{t^{\circ}}$ (ber. uit (5)) - $d_{4}^{t^{\circ}}$ (gev.)] $\times 10^6$	$[d_{4}^{t^{\circ}}$ (ber. uit (6)) - $d_{4}^{t^{\circ}}$ (gev.)] $\times 10^6$
20.00	0.87911		0.87909	+ 2	
24.00	0.87483		0.87485	- 2	
28.00	0.87055		0.87058	- 3	
32.00	0.86628		0.86624	+ 4	
36.00	0.86200		0.86206	- 6	
40.00	0.85772	0.85774	0.85769	+ 3	+ 5
44.00		0.85339	0.85343		- 4
48.00		0.84905	0.84913		- 8
52.00		0.84470	0.84468		+ 2
56.00		0.84035	0.84032		+ 3
60.00		0.83601	0.83602		- 1

Hiermede is wel ten duidelijkste bewezen, dat het niet de minste zin heeft de dichtheid over het traject 20° — 60°C. voor te stellen door twee rechte lijnen. Berekent men door gelijkstelling van (5) en (6) de temperatuur, waarbij de „knik” zou moeten optreden, dan vindt men 40.7°C. Verdeelt men het traject in twee willekeurige andere stukken, dan vindt men de „knik” weer ergens anders, verdeelt men het traject in drieën, dan vindt men twee „knikken”. Wij zullen ons niet langer met deze „Spiele-reien” bezighouden. Zeker is echter, dat de conclusies van MENZIES en LACOSS op fantasie berusten.

HOOFDSTUK V.

HET BEPALEN DER SOORTELIJKE WARMTEN VAN BENZOL¹ (I).

A. De calorimeter met toebehoren.

Voor de uitvoering van onze proeven bezigden wij de elektrische, adiabatistische calorimeter van COHEN-MOESVELD-HELDERMAN¹). Dit toestel werd oorspronkelijk geconstrueerd voor het bepalen van oploswarmten.

Allereerst een gedetailleerde beschrijving van de onderdelen daarvan (Fig. 3.).

De eigenlijke calorimeter A, een cilindrisch vat, is geheel van zuiver muntzilver vervaardigd; de inhoud is ongeveer 1 liter. Hij is afgesloten door een messing-deksel B met behulp van een bajonetsluiting. Tussen de bovenrand van de calorimeter en het deksel ligt gedurende de proef een dunne gummiring d, welke dient om verdamping van benzol uit de calorimeter tegen te gaan. Alvorens de calorimeter te sluiten, kleefden wij deze ring met een geringe hoeveelheid vacuumvet aan het deksel vast. Hierin bevinden zich vier openingen. De breedste, C, is voorzien van een tube, die iets onder en boven het deksel uitsteekt. In deze tube bevestigt men met behulp van een doorboorde kurk de thermometer volgens BECKMANN D, een normaalinstrument, geijkt door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin. Een tweede opening draagt een lange, nauwe buis E. In het kanaal van deze draait de as van de koperen roerder F vrijwel zonder wrijving, hoewel zij er bijna sluitend in past; een en ander is gemakkelijk te bereiken door de as over het gedeelte, dat zo aanstonds zich in het kanaal zal

¹) Z. physik. Chem. **95**, 305 (1920); **100**, 151 (1922); **112**, 141 (1924).

bevinden, vooraf met een weinig vacuumvet in te smeren.
De roerder wordt gedreven door een kleine electromotor

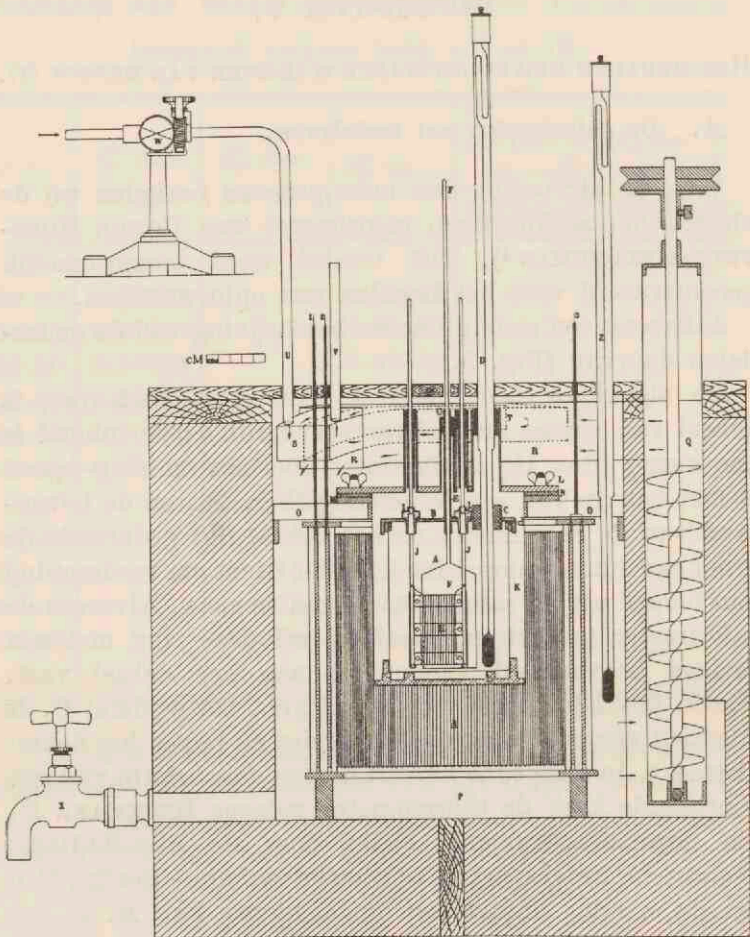


Fig. 3.

en maakt ongeveer 90 toeren per minuut. Een ringetje G, dat op elke gewenste plaats van de as kan worden vastgeschroefd, houdt de roerder steeds op dezelfde hoogte. Dit

ringetje draait over de bovenrand van de tube E, welke rand weer met een weinig vacuumvet is ingesmeerd.

Het verwarmingsnet H wordt gedragen door twee roodkoperen staafjes J, die zodanig op het deksel zijn gemonteerd, dat zij hiermede niet in electrisch-, resp. warmte-geleidende verbinding staan. Dit bereikt men door gebruik te maken van twee ivoren schroeven I, die door twee gummiringen van ongeveer dezelfde doorsnede van het deksel zijn geïsoleerd. De schroeven zijn aan de onderzijde conisch uitgehold. Aan de staafjes J zijn kegelvormige verdikkingen gesoldeerd, die juist in die uithollingen van I passen. Even boven de verdikking is op J schroefdraad aangebracht. Met behulp van een schroefje is J volkomen sluitend in I getrokken.

Het verwarmingsnet H bestaat uit een lange, dunne manganine-draad, die vooraf op kunstmatige wijze is „gealtert”, d.w.z. hij is gedurende 24 uur op een temperatuur van 150° C. verhit. Deze draad is op een van inkepingen voorzien glazen rooster gewonden, terwijl zijn uiteinden aan de koperen staafjes J zijn gesoldeerd.

Gedurende het verloop van de proef bevindt zich de calorimeter in een koperen cylinder K, die door een zwaar zinken deksel L wordt afgesloten. De rand van de cylinder heeft een verbreding M, op welke acht schroefbouten zijn gesoldeerd. Het deksel heeft acht gaten, waarin de schroefbouten juist passen. Tussen deksel en rand bevindt zich een met linnen dubbelgevoerde gummiring N, evenals het deksel van acht gaten voorzien. Met behulp van acht vleugelmoeren is het deksel stevig op de verbrede rand R vastgeschroefd. Calorimeter en cylinder mogen niet met elkander in warmte-geleidend contact staan. Daarom is de bodem van de calorimeter geïsoleerd van die van de cylinder door middel van een ebonieten lichaampje b, dat zodanig is geconstrueerd, dat de calorimeter er nagenoeg volkomen verticaal en tevens stevig in staat. Verder

is deze geheel door een luchtlaag van ongeveer 1 cm. dikte van de binnenwand van de cylinder K en van het deksel L gescheiden. Dit laatste draagt vier tuben, welke dienen om de thermometer, de roerder en de toevoerdraden van het verwarmingsnet door te laten. Deze draden zijn nog gedeeltelijk met isolatiemateriaal omkleed. Verder zijn zij, evenals de thermometer en de tube, waarin de as van de roerder draait, door wattenproppen van de binnenwand van de tuben van het zinken deksel geïsoleerd. Deze buizen steken verscheidene cm. boven het deksel uit. De koperen cylinder K is door middel van de stangen O bevestigd aan de binnenwand van een groot koperen reservoir P. Gedurende de proef is dit tot enige cm. onder de rand met petroleum gevuld, die dan zo ver boven het deksel L staat, dat de vleugelmoeren zich geheel onder de vloeistofspiegel bevinden. Het petroleumbad kan naar willekeur worden afgekoeld of verwarmd.

Met behulp van een schroef van ARCHIMEDES, die, gedreven door een electro-motor, 1300—1400 toeren per minuut maakt, wordt de petroleum in het reservoir P door de koperen cylinder Q snel omhoog gepompt in de horizontaal liggende, half-cirkelvormige koperen buis R. Aan de andere zijde verlaat de petroleum deze buis en stroomt terug in het reservoir P. In de buis R is een koelinrichting aangebracht, die bestaat uit een dunwandige doos S van rood koper, eveneens halfeirkelvormig, welke de buis R geheel doorloopt. Deze doos is door middel van een tussenschot T bijna geheel in twee helften verdeeld. Het koude water, dat door het pijpje U de doos binnenstroomt, wordt door de aanwezigheid van het tussenschot gedwongen, een afstand van tweemaal de lengte van de doos S af te leggen, alvorens deze door het pijpje V te verlaten. Dit water is vooraf op lage temperatuur gebracht met behulp van een koelinrichting. Komende uit de waterleiding doorloopt het eerst een lange, zigzagvormig gebogen buis, die zich op

de bodem bevindt van een houten bak, welke aan de binnenzijde geheel met zink is bekleed. In deze bak bevindt zich ijs. Vervolgens stroomt het water door een koperen cylinder van ongeveer 10 liter inhoud, die geheel met ijs is gevuld. Deze cylinder is met een deken bekleed en afgesloten door een deksel, dat er op is vastgeschroefd. De temperatuur van de petroleum kan met behulp van deze koelinrichting gemakkelijk op 7°C . worden gehouden. De snelheid van de waterstroom beheerst men door middel van de kraan W, welke nauwkeurige regeling toelaat. Moesten wij bij betrekkelijk lage temperatuur (ongeveer 8°C .) werken, dan zetten wij de vorige avond de petroleum in een groot zinken vat in de ijskist. De petroleum wordt afgetapt uit het reservoir P door de kraan X. Voor elke proef schonken wij haar door een grote trechter, die vastgeklemd stond, in het reservoir P.

De petroleum kan worden verwarmd, gebruik makende van een in het reservoir P, in de onmiddellijke nabijheid van de wand zich bevindend cilindrisch weerstandsnet van nikkeldraad a. Dit heeft een weerstand van ongeveer 220 Ohm en kan op de stadsstroom (220 V.) worden aangesloten. De stroomsterkte is regelbaar. De toeleidingsdraden van het rooster zijn in Fig. 3 voorgesteld door de cijfers 1, 2 en 3. Wij gebruikten slechts de polen 1 en 3. Het reservoir P is gedurende de proef afgesloten door een in twee helften verdeeld houten deksel. Dit is op verschillende plaatsen doorboord, teneinde de roerder F, de binnenthermometer D, de toeleidingsdraden J van het verwarmingsnet H, de cylinder Q, de draden 1, 2 en 3 en de buisjes U en V door te laten. In een der openingen bevindt zich een doorboorde kurk, die een tweede thermometer volgens BECKMANN Z draagt. Deze thermometer, de z.g. „buitenthermometer” is niet een normaalinstrument. Hij dient ter aflezing van de temperatuur van het petroleumbad, waarbij hoge precisie niet vereist wordt.

B. De elektrische schakelingen.

Voor de bespreking hiervan verwijzen wij naar Fig. 4. In deze moet men twee afzonderlijke systemen onderscheiden: het ene betreft de verwarming van het petroleumbad, het andere die van de calorimeter met inhoud.

1. Het verwarmingssysteem van het petroleumbad.

Onder A. hebben wij reeds het verwarmingsnet S_3 (Fig. 4) besproken. Het wordt hier voorgesteld door een cirkelvormige zigzaglijn. Zoals reeds opgemerkt, is dit net aangesloten op de stadsstroom. De hefboomschakelaar U maakt het mogelijk de stroom te sluiten of af te breken. Verder is nog een regelweerstand W_3 in de keten opgenomen, door middel van welke de stroomsterkte gevarieerd kan worden. Later hebben wij deze op grond van praktische overwegingen vervangen door twee schuifweerstand, in serie geschakeld. Aan de toeleidingen van het net S_3 is de voltmeter V aangesloten. Na enig proberen kent men al spoedig de stand van de voltmeter, die met een bepaald tempo van temperatuurstijging van het petroleumbad overeenkomt. Met behulp van de schakelaar U, de weerstand W_3 en de reeds onder A. genoemde regelkraan van de koelinrichting, heeft men de temperatuur van het petroleumbad binnen bepaalde grenzen in zijn macht.

2. Het verwarmingssysteem van de calorimeter.

Als stroombron doet dienst een accumulatorenbatterij (Acc. in Fig. 4), bestaande uit zes elementen, in serie geschakeld. Met behulp van de commutator P_2 kan men nu naar keuze de stroom door S_1 of S_2 zenden. S_1 is de warmingsbron van de calorimeter, die wij reeds onder A. hebben besproken: haar weerstand is ongeveer 21 Ohm. S_2 is een manganinedraad, gewonden op een ebonieten

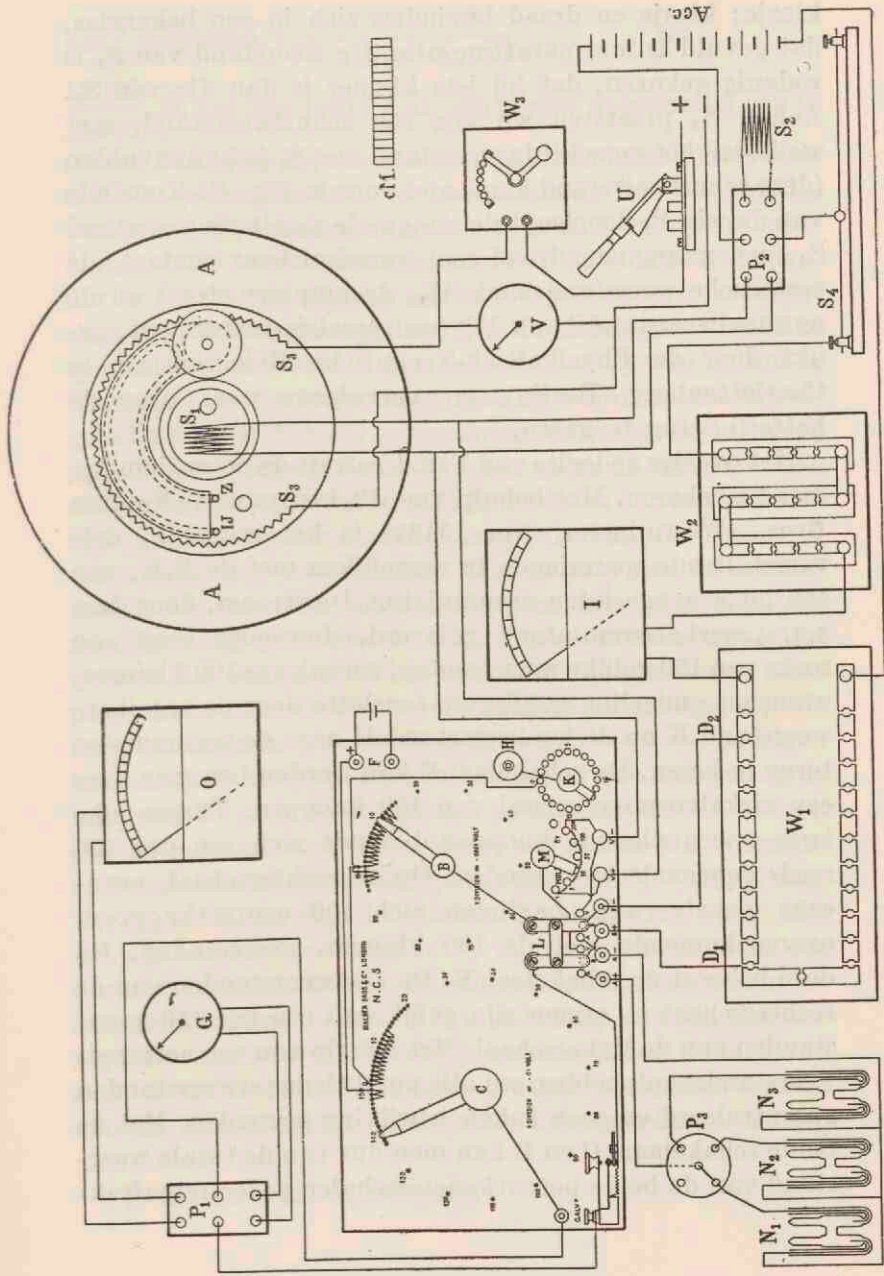


Fig. 4.

klosje; klosje en draad bevinden zich in een bekersglas, dat gevuld is met paraffine-olie. De weerstand van S_2 is zodanig gekozen, dat hij iets kleiner is dan die van S_1 . Achter S_2 plaatsten wij nog een schuifweerstand, met welke wij het verschil in weerstand met S_1 juist aanvulden (deze schuifweerstand komt niet voor in Fig. 4). Komende van de wip P_2 doorloopt de stroom de regelbare weerstand S_4 , een gespannen draad met verschuifbaar contact, de technische weerstandsbank W_2 , de ampèremeter I en de normaalweerstandsbank W_1 (een precisie-instrument, gemaakt door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin) om vervolgens weer naar de batterij terug te keren.

Het overige gedeelte van Fig. 4 betreft de potentiometer met toebehoren. Met behulp van dit instrument (NALDER Bros., Westminster, No. 15187) is het mogelijk, drie verschillende spanningen te vergelijken met de E.K. van een bij F aangesloten accumulator. De stroom, door deze z.g. „werkaccumulator” geleverd, doorloopt eerst een reeks van 150 gelijke weerstanden, vervolgens 100 kleinere, eveneens onderling gelijk, om tenslotte door de regelbare weerstand K en de koolweerstand H naar de accumulator terug te keren. De schakelaar C kan worden bewogen over een cirkelvormige schaal van 150 knoppen. Tussen elke twee opeenvolgende knoppen bevindt zich een der 150 reeds genoemde weerstanden. Op de rechterschaal, eveneens cirkelvormig, bevinden zich 100 contactknoppen, overeenkomende met de 100 kleinere weerstanden. Bij deze behoort de schakelaar B. De 100 weerstanden van de rechterschaal te zamen zijn gelijk aan één der 150 weerstanden van de linkerschaal. Met behulp van een normaalweerstandsbank hebben wij alle potentiometerweerstand gecontroleerd en geen enkele afwijking gevonden. Met de beide schakelaars C en B kan men dus van de totale weerstand van de beide potentiometerschalen gedeelten aftak-

ken, variërend van $\frac{1}{15100}$, $\frac{2}{15100}$, tot

$\frac{15099}{15100}$. In het afgetakte stuk zijn verder opgenomen een te meten E.K. (bij L), een contactsleutel en naar behoefte de milli-ampèremeter O òf de galvanometer G. Door middel van de wip P₁ schakelt men eerst Q in en brengt de schakelaars C en B in een zodanige stand op de contactknoppen, dat de wijzer van O niet uitslaat. Op deze wijze verkrijgt men een voorlopige regeling. Een en ander dient om G te sparen, die nu wordt ingeschakeld door de wip P₁ om te leggen. G. is een zeer gevoelige draaispoelgalvanometer volgens DEPREZ-D'ARSONVAL met spiegelaflezing. Hij is trilvrij opgehangen volgens JULIUS¹⁾. Nu volgt de nauwkeurige, nulpuntsregeling, waarbij men onderdelen der weerstanden tussen twee opeenvolgende knoppen van de schaal B desgewenst nog kan schatten. Met behulp van de schakelaar L kan men nu achtereenvolgens drie potentiaalverschillen vergelijken met de E.K. van de werkaccumulator, volgens het compensatiebeginsel van POGGENDORFF. Deze potentiaalverschillen worden daartoe aangelegd op de knopsystemen A + A —, B + B — en V + V —. In Fig. 4 staat L op de knoppen BB; in deze stand kan men een op de knoppen B + B — aangelegd potentiaalverschil meten. Op het systeem A + A — sloten wij steeds een WESTON-normaalement (met vaste phase van CdSO₄. $\frac{8}{3}$ H₂O) aan. N₁, N₂ en N₃ in Fig. 4 stellen zulke elementen voor. Met behulp van de commutator P₃ kan men afwisselend een dezer drie inschakelen. De normaalementen bevinden zich in een thermo-staat, die met behulp van een thermo-regulator op 25.0° C. wordt gehouden. Door middel van deze WESTON-cellen ijkt men nu het potentiaalverschil aan de uiteinden der beide potentiometerschalen. Poten-

¹⁾ Z. Instrumentenk. 16, 267 (1896).

tiaalverschillen, aangelegd aan de systemen $B + B -$ en $V + V -$ meet men dus door ze langs indirecte weg te vergelijken met de E.K. van het normaalelement, waarbij de werkaccumulator als het ware als bemiddelaar optreedt. De systemen $A + A -$ en $B + B -$ behoeven niet nadere toelichting, het systeem $V + V -$ echter wel.

Zoals ook uit Fig. 4 blijkt, zijn $A +$ en $A -$ beide direct met de knoppen AA verbonden, evenzo $B +$ en $B -$ met de knoppen BB. Nu is $V -$ wel direct verbonden met de rechterknop V, echter $V +$ niet direct met de linkerknop V. Deze laatste verbinding komt n.l. tot stand door tussenkomst van de multiplicator M. De knoppen $V +$ en $V -$ zijn door de weerstand van deze multiplicator, die ongeveer 100.000 Ohm bedraagt, kortgesloten. Een gedeelte van deze weerstand bevindt zich tussen de knoppen, aangeduid door 1 en door 300. Met behulp van een schakelaar kan men naar keuze verschillende fracties van deze weerstand tussen $V +$ en de linkerknop V inschakelen. Staat, zoals in Fig. 4, deze schakelaar op 10, dan wil dat zeggen, dat het potentiaalverschil tussen $V +$ en $V -$ tienmaal zo groot is als dat tussen de linker- en de rechterknop V. Met behulp van deze multiplicator is het mogelijk, potentiaalverschillen tot 300 maal zo groot als de E.K. van de werkaccumulator te meten. De weerstand van de multiplicator bepaalt men door de schakelaar van deze op de meest rechtse knop te zetten en hem nu te vergelijken met een bekende weerstand. Gedurende onze metingen stond de multiplicatorschakelaar dikwijls op 10. Bij de berekening moet men bedenken, dat deze waarde slechts ten naaste bij juist is. De nauwkeurige waarde moet eens vooral bepaald worden met behulp van een normaalweerstandsbank, zoals beschreven in de dissertatie van A. L. TH. MOESVELD¹⁾. Zij bleek 9,9967 te zijn. Dit getal, dat bij

¹⁾ Utrecht, 1918.

onze berekeningen steeds terugkeert, noemen wij de „multiplicator-constante”. De weerstanden H (koolweerstand) en K hebben wij nooit gevarieerd bij onze metingen. Door middel van K kan men het potentiaalverschil aan de uiteinden van de meetdraad reduceren tot fracties van $\frac{19}{20}, \frac{18}{20}, \dots, \frac{10}{20}$ van het totaal. Wij lieten echter de schakelaar van K steeds op 0 staan; dan is het gehele potentiaalverval voor rekening van de meetdraad, de koolweerstand buiten beschouwing gelaten.

Gedurende de proef gaat er enige tijd (meestal 22 minuten) stroom door het verwarmingsnet S_1 . De hoeveelheid toegevoerde elektrische energie (stroomwarmte) is gegeven door de betrekking $\frac{e^2}{r} t$, waarin e het potentiaalverschil aan de uiteinden van S_1 gedurende de verwarming, r de weerstand van S_1 en t de tijd voorstelt.

De weerstand r bedroeg in ons geval ongeveer 21 Ohm. Hij wordt als volgt nauwkeurig bepaald:

In de normaalweerstandsbank W_1 plaatst men (tussen D_1 en D_2 in Fig. 4) eveneens 21 Ohm weerstand en takt dit stuk af naar de knoppen B+B— van de potentiometer. In de technische bank W_2 wordt een geschikte weerstand (in ons geval 90 Ohm) geplaatst. De weerstand van S_4 is zeer gering (wij varieerden deze bovendien zelden), evenals die van de ampèremeter I. De stroomsterkte, die thans door de keten gaat, is kleiner dan 0.1 ampère. De uiteinden van de verwarmingsdraad S_1 zijn door de knoppen V+V— op de potentiometer aangesloten. De multiplicator plaatst men op 1. S_1 en het afgetakte stuk D_1D_2 liggen nu in dezelfde keten en zijn bovendien in serie geschakeld, zodat het potentiaal-verval over deze beide evenredig is met het bedrag hunner weerstanden. Door de beide potentiaal-ervallen te meten, vergelijkt men dus de weerstand van S_1 direct met het stuk D_1D_2 uit de precisie-

bank. Men moet echter rekening houden met de omstandigheid, dat de knoppen V+ en V— steeds door de multiplier-weerstand (100.000 Ohm) kortgesloten zijn. Men meet dus eigenlijk de weerstand r' van een shunt, waarvan S_1 de ene en de multiplier-weerstand de andere tak vormt. De weerstand r van S_1 vindt men uit de betrekking:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r'} - \frac{1}{100.000}.$$

Gedurende de eigenlijke verwarming is de schakeling enigszins anders dan gedurende de weerstandsmeting. Nu wordt n.l. de bank W_1 kortgesloten, terwijl wij in W_2 slechts een geringe weerstand (in ons geval meestal 4 Ohm) plaatsten. Het potentiaalverschil tussen de knoppen V+ en V— is dan ruim 10 Volt en de multiplier moet dus op 10 worden geplaatst. Zolang de verwarmingsstroom doorgaat, controleert men elke minuut het potentiaalverschil e . Voor en na de proef ijkt men bovendien de werkaccumulator met behulp van de normaalelementen (schakelaar L op A+A—). Het potentiaalverschil e moet gedurende de proef zoveel mogelijk constant blijven. Men bereikt dit, behalve door de accumulators vooraf te controleren, door de stroom, te beginnen een half uur voor de aanvang der verwarming van de calorimeter, door S_2 en de daarbij behorende schuifweerstand te zenden. Daar de som van de weerstanden van deze beide ten naaste bij gelijk is aan de weerstand van S_1 , bereikt de stroomsterkte reeds onmiddellijk ongeveer de gewenste waarde (die men natuurlijk verkrijgt door de opzettelijke keuze van de weerstand 4 Ohm in de technische bank W_2). Na een half uur is de stroomsterkte en daarmee het potentiaalverschil aan de uiteinden van S_1 meestal nauwkeurig constant, zodat gedurende de eigenlijke verwarming van de calorimeter storende fluctuaties van e niet optreden. In ons geval wees dan I een stroomsterkte van ongeveer 0.45 ampère aan.

C. De „evenwichtsconstante” (E.C.) en „stralingsconstante” (S.C.); het „dalingseffect”.

Wij zullen thans nader ingaan op het grondbeginsel van de adiabatische calorimetrie. Daartoe zullen wij, daar wij anders in voortdurend terugkerende omschrijvingen zouden moeten vervallen, enige begrippen door symbolen voorstellen. Wij onderscheiden dan drie systemen:

- I. De calorimeter (in engere zin) met inhoud en toebehoren (thermometer, enz.); de temperatuur van dit systeem noemen wij T_1 .
- II. Het petroleumbad; dit vertegenwoordigt de naaste omgeving van de calorimeter. De temperatuur van dit systeem, die wij T_2 noemen, hebben wij binnen bepaalde grenzen in onze macht.
- III. De omgeving in ruimere zin, d.w.z. het vertrek, waarin het toestel zich bevindt. De temperatuur van dit systeem, die wij T_3 noemen, beheersen wij slechts zeer onvolkomen. Wij mogen reeds tevreden zijn, indien het ons gelukt, T_3 gedurende het tijdsverloop van ongeveer anderhalf uur, waar het op aan komt, constant te houden binnen 0.3° C .

Hoofdzaak is dus, dat wij I een omgeving (II) verschaffen, die hem zoveel mogelijk isoleert van de omgeving in ruimere zin (III). Het ideaal der adiabatische calorimetrie is nu, elk direct contact tussen I en III te vermijden en bovendien elke verandering in T_2 onmiddellijk te doen volgen door dezelfde verandering van T_1 . Gelukt zulks, dan is het mogelijk, elke invloed van III op I volkomen uit te schakelen en T_2 steeds gelijk aan T_1 te doen blijven, zodat storende warmte-uitwisseling van I met de omgeving dan tevens uitgesloten is, vooropgesteld, dat men dan ook elk warmte-geleidend contact tussen I en II vermijdt, zodat er tussen deze beide, mocht er op een gegeven ogen-

blik een temperatuurverschil bestaan, slechts warmte-uitwisseling door straling zou kunnen plaats hebben.

Wij zullen nu nagaan, in hoeverre men in de practijk dit ideaal kan benaderen.

In de eerste plaats is het niet mogelijk, het ongewenste contact I—III geheel te vermijden; de binnenthermometer, de toeleidingen van het verwarmingsnet en de binnenroerder brengen dit contact n.l. tot stand. In de tweede plaats kunnen wij T_2 niet elke verandering van T_1 op de voet doen volgen. T_2 hebben wij slechts binnen bepaalde grenzen in onze macht. Bij de temperatuursverandering van een zo grote hoeveelheid vloeistof als II bevat, speelt de traagheid in het volgen der temperatuur een grote rol. Deze zal ons ook nog in een ander opzicht parten spelen, zoals wij bij de bespreking van het „dalingseffect” zullen doen zien. Nu eens is T_2 „te hoog”, dan weer „te laag”, afgezien nog van de niet controleerbare omstandigheid, dat niet steeds door de gehele massa dezelfde temperatuur heerst, al roert men ook nog zo intensief. In de derde plaats zijn I en II nooit ideaal geïsoleerd wat betreft geleiding van de warmte, hoewel het geleidend contact tussen deze beide slechts plaats vindt door lucht, watten en eboniet, dus wel zeer gering is. Ten vierde is de draaiende binnenroerder een ongewenste, maar onvermijdelijke bron van warmtetoevoer aan de calorimeter.

Ondanks al deze bronnen van storing gelukt het nu toch met het toestel een hoge mate van nauwkeurigheid te bereiken.

Wij stellen ons het volgende probleem: Gegeven: een bepaalde waarde van het verschil

$$V = T_3 - T_1$$

Gevraagd: T_2 zodanig te kiezen, dat, terwijl de binnenroerder in een bepaald tempo draait, T_1 gedurende lange tijd niet merkbaar verandert.

Door eenvoudig te proberen, kan men deze waarde van T_2 steeds meer benaderen. Nemen wij nu aan, dat wij de juiste waarde gevonden hebben, dan definiëren wij het verschil $T_1 - T_2$ als de evenwichtsconstante (E.C.). Het is duidelijk, dat bij elke waarde van V een bepaalde waarde der E.C. behoort en er blijkt verder, dat zij, mits V een bedrag van enige C° niet te boven gaat, ongeveer evenredig is met deze grootte (wij zorgden er voor, dat bij onze proeven V nooit groter werd dan $4^\circ - 5^\circ C.$). De roerwarmte bleek in ons geval niet merkbare invloed te hebben. Voor een waarde van V van ongeveer $0.0^\circ C.$ vonden wij voor de waarde der E.C. ook ongeveer $0.000^\circ C.$ T_3 lazen wij af op een kleine thermometer, die zich in de onmiddellijke nabijheid van het toestel bevond. De onzekerheid in de temperatuur-aflezing op deze laatste schatten wij op ongeveer $0.2^\circ C.$ (men bedenke ook, dat de aanwezigheid van de waarnemer alleen reeds een niet homogene temperatuur-verdeling in de omgeving van het toestel teweegbrengt). *Door herhaald proberen en controleren hebben wij kunnen vaststellen, resp. bevestigen, dat $1.0^\circ C.$ in de waarde van V overeenkomt met $0.030^\circ C.$ in de waarde van E.C.*

Het duurt echter meestal geruime tijd, ongeveer 20—25 minuten, alvorens de evenwichtstoestand is ingetreden en T_1 dus niet meer verandert. Het is dus wel een gebiedende eis, dat men niet eerder de verwarmingsstroom sluit, dan dat T_1 gedurende ten minste vijf minuten minder dan $0.001^\circ C.$ is veranderd en tevens, dat men na afloop van de verwarmingsperiode bijna een half uur de z.g. „nagang” bestudeert.

Bij het waarnemen van deze „nagang” zijn wij onmiddellijk gestuit op een onvoorzien verschijnsel, dat wij zullen aanduiden als het „dalingseffect”. Nadat wij n.l. de calorimeter, zoals bij onze proeven gebruikelijk was, in 22 minuten ongeveer $4^\circ C.$ in temperatuur hadden doen stijgen en wij de verwarmingsstroom vervolgens hadden

verbroken, steeg de binnenthermometer nog even, hetgeen begrijpelijk is, daar het netje (H in Fig. 3) gedurende een korte tijd nog warmte afstaat. Na een maximum-stand bereikt te hebben, daalde de thermometer vervolgens echter tot een bedrag van 0.070° C. gedurende het eerste kwartier van de nagang. In de eerste minuten geschiedt die daling snel, daarna steeds langzamer, tot ten slotte de evenwichtstoestand intreedt. Wij hebben ook de grootte van het „dalingseffect” bepaald, wanneer wij de calorimeter met inhoud slechts 1° , 2° of 3° C. hadden verwarmd in plaats van 4° C. De grootte van het effect was dan 0.050° , 0.060° en 0.065° C. resp. Tevens bleek ons, dat de grootte van het effect veeleer bepaald wordt door het tempo van verwarmen, dan door de grootte van het verwarmingstraject. Ook hebben wij enkele proeven genomen na vulling van de calorimeter met decaline in plaats van met benzol; merkbare invloed op het effect had dit niet.

Verder zijn wij ter bestudering van het „dalingseffect” nog als volgt te werk gegaan:

Bij het *begin* van de proef brachten wij II op de evenwichtstemperatuur, behorende bij het *einde* van de proef, dus op een temperatuur, ruim 4° C. hoger dan die, welke behoort bij het begin van de proef. Nu deden wij de calorimeter weer 4° C. stijgen in 22 minuten. Het „dalings-effect” trad ook nu op en wel in dezelfde mate, nadat wij de verwarmingsstroom hadden verbroken. Een geheel bevredigende verklaring voor het optreden van dit verschijnsel hebben wij niet kunnen vinden. Het trad op, onverschillig of wij boven of beneden de kamertemperatuur werkten, dus onafhankelijk van het teken van V en steeds ongeveer tot hetzelfde bedrag.

Al deze feiten wijzen er op, dat het effect niet moet worden toegeschreven aan een eventueel warmteverlies van de calorimeter aan de omgeving, doch aan de omstandigheid, dat een gedeelte van het systeem I het betrekkelijk

snelle tempo der temperatuurstijging niet kan volgen. Welk gedeelte dit is of welke gedeelten deze zijn, kan men slechts gissen. Bij de bepaling van de eindtemperatuur, na afloop van het verwarmen, alsmede bij de berekening der nog te bespreken stralingscorrectie hebben wij met het effect rekening gehouden. Als eindtemperatuur hebben wij dan ook steeds die beschouwd, welke de binnenthermometer aan het einde van de nagang aanwees, als het evenwicht is ingetreden. Gedurende de eigenlijke „hoofdgang” van de proef, als de binnenthermometer dus vrij snel stijgt, moet men er voor zorgen, dat de buitenthermometer steeds zoveel mogelijk de bijbehorende evenwichtstemperatuur aanwijst, dus in het juiste tempo „meeloopt”. Het „dalingseffect” brengt men hierbij in rekening door te bedenken, dat de temperatuur, die de binnenthermometer aanwijst, niet de „ware” T_1 is. *Nadat de temperatuur dus $1^\circ C.$ is gestegen, moet men van de aflezing $0.050^\circ C.$ aftrekken, na $2^\circ C.$ stijging $0.060^\circ C.$, na $3^\circ C.$ stijging $0.065^\circ C.$ en daartussen interpoleren.*

Het verschil der aflezingen van binnen- en buitenthermometer verandert dus voortdurend een weinig gedurende de „hoofdgang”. Daarom is het gewenst, indien men overgaat tot het onderzoek van een ander temperatuur-traject of bij enige verandering in de E.K. der accumulatoren-batterij (ten gevolge van een noodzakelijke vervanging van een of meer elementen door andere), eerst een oriënterende proef te doen, teneinde voor een volgend experiment enigszins ingelicht te zijn omtrent de vereiste snelheid van stijging van de buitenthermometer, die men reeds vooraf in een overzicht heeft vastgelegd, naar hetwelk men deze snelheid dan regelt. Zoals reeds opgemerkt, kan, tengevolge van de traagheidsfactoren, die hierbij een rol spelen, niet worden voorkomen, dat T_2 nu weer eens te hoog, dan weer eens te laag is. Men streeft er echter naar, het bedrag van deze afwijkingen, gesommeerd over

het gehele traject van verwarming, zo klein mogelijk te doen zijn door een doelmatig gebruik der schuifweerstand W_3 (Fig. 4) en van de regelkraan W (Fig. 3), waarbij het reeds genoemde overzicht als „kompas” dienst doet. Bij de berekening van elk resultaat moet men voor het saldo der afwijkingen een stralingscorrectie aanbrengeu, die, afhankelijk van het teken, bij de waargenomen temperatuurstijging wordt opgeteld of er van wordt afgetrokken. Bij het vaststellen van deze stralingscorrectie maakt men gebruik van de z.g. „stralings-constante” (S.C.). De bepaling der S.C. wordt tegelijk met die der E.C. uitgevoerd. Wij hebben ons bij de berekening der stralingscorrectie steeds doen leiden door de volgende, empirisch vastgestelde, regel:

Als T_2 een bedrag van 0.1° C. afwijkt van de evenwichtstemperatuur, vertoont de binnenthermometer tengevolge hiervan een „gang” van 0.001° C. per minuut. De grootte van deze gang is evenredig met het bedrag van de afwijking, zolang deze laatste niet groter is dan ongeveer 0.5° C.

HOOFDSTUK VI.

HET BEPALEN DER SOORTELIJKE WARMTEN VAN BENZOL (II).

A. *Het gebruikte preparaat.*

Wat betreft de herkomst en de zuivering van ons preparaat verwijzen wij naar Hoofdstuk I. Wij destilleerden tenslotte het benzol over phosphor-pentoxyde en vingden het op in een kolf volgens ERLÉNMEYER; de inhoud van deze bedroeg ruim 1 liter (voor een proef hadden wij 750—800 cc. benzol nodig). Contact van de vloeistof met vochtige lucht gedurende de destillatie was practisch uitgesloten, aangezien zij, evenals vroeger, voor onze densiteits-metingen, werd uitgevoerd in een toestel, waarvan de onderdelen door slijpstukken op elkaar pasten en dat slechts door een droogbuis, gevuld met phosphor-pentoxyde met de atmosferische lucht in verbinding stond. Het kookpunt (80.2° bij 760 mm.) bleef gedurende het gehele verloop der destillatie steeds binnen 0.1° C. constant.

Na afloop maakten wij de kolf volgens ERLÉNMEYER van het destilleer-toestel los en sloten haar af met een kurk, bekleed met bladtin. Meestal gebruikten wij voor elke proef steeds een nieuwe, betrekkelijk korte tijd vooraf gedestilleerde, hoeveelheid benzol. Een enkele maal deed echter dezelfde vloeistofmassa twee- of driemaal achtereen dienst voor een meting der soortelijke warmte over hetzelfde temperatuur-traject. Invloed op het resultaat had dit meestal niet; wij komen hierop nog terug (zie blz. 79).

Nadat een hoeveelheid van het preparaat eens (of meermalen) voor een proef had dienst gedaan, brachten wij haar weer in een voorraadsfles van donkerbruin glas, waarin zich reeds phosphorpenoxyde bevond. Deze fles werd van tijd tot tijd goed omgeschud. Wanneer wij zo na een reeks van proeven enige liters benzol in de fles hadden verzameld, werd na verloop van enige dagen de inhoud weer bij hoeveelheden van 1 liter in de destilleerkolf gebracht. Na destillatie over phosphorpenoxyde (waarbij het kookpunt onveranderd bleek), gebruikten wij de vloeistof opnieuw. In totaal hebben wij voor onze metingen 10 tot 12 liter van het vooraf vijf-maal uitgevroren en achtereenvolgens op chloorcalcium en phosphorpenoxyde gedroogde benzol-preparaat gebruikt.

B. De waterwaarde van de calorimeter.

De inrichting van ons toestel liet een directe bepaling van deze grootheid niet toe. Daartoe is het n.l. noodzakelijk, de calorimeter met water te vullen en deze beide vervolgens op de gebruikelijke wijze te verwarmen. Hierbij stuit men echter op ernstige moeilijkheden. De aanwezigheid van het onbeschermd, dus electrisch niet van de vloeistof geïsoleerde verwarmingsnetje (S_1 in Fig. 4) naast het zich in het water bevindende koper van de toeleidingsdraden en van de roerder leidt er toe, dat de vloeistof een, zij het dan ook zeer klein, gedeelte van het transport van de electrische stroom voor haar rekening neemt, ten gevolge waarvan men, wat betreft de grootte van het warmte-effect, enigszins in het onzekere verkeert.

In plaats van water zou men een of andere organische vloeistof als standaard kunnen nemen; bovengenoemd euvel zou dan worden vermeden. Het bezwaar is echter, dat organische vloeistoffen, waarvan men de soortelijke warmte met een zoo grote nauwkeurigheid kent, als voor

ons doel nodig is, tot dusverre niet in de literatuur bekend zijn.

Zou men een dergelijke vloeistof als standaard kiezen, dan ware opnieuw een minutieus zuiveringsproces noodzakelijk, terwijl men toch afhankelijk zou blijven van de opgave van andere onderzoekers.

Wij hebben ons daarom bijzondere moeite, de waterwaarde van onze calorimeter met behulp van een andere vloeistof dan benzol nauwkeurig in getallenwaarde vast te leggen, niet gegeven, te meer, waar zulks in verband met het doel, dat wij ons gesteld hebben, feitelijk overbodig was. Niets was eenvoudiger, dan een bepaalde literatuur-opgave betreffende de soortelijke warmte van benzol zelf als basis van ons onderzoek aan te nemen. Immers, niet zozeer de getallenwaarden dezer soortelijke warmten interesseerden ons, dan wel in de eerste plaats haar onderling verband.

J. W. WILLIAMS en FARRINGTON DANIELS, wier reeds eerder (blz. 14) genoemde mededeling de stoot gaf tot dit gedeelte van ons onderzoek, geven op voor de soortelijke warmte van benzol bij $20^{\circ}\text{C}.$: 0.4078. *Wij hebben nu de waterwaarde van onze calorimeter berekend in de onderstelling, dat de intermediaire soortelijke warmte van benzol over het traject 18° — $22^{\circ}\text{C}.$, eveneens 0.4078 bedraagt. Voor de waterwaarde van onze calorimeter vonden wij met behulp van dit getal de waarde 75.5 g. De door ons in het volgende bepaalde waarden der soortelijke warmten van benzol bij verschillende temperaturen zijn dus relatieve; met behulp van deze is het mogelijk geweest het verloop der soortelijke warmten met de temperaturen, waarom het hier gaat, te leren kennen.*

C. Verloop en berekening van een proef.

Men regelt de beide thermometers volgens BECKMANN D en Z (Fig. 3) zodanig, dat het traject, waarvoor zij kun-

nen worden gebruikt, overeenkomt met het te onderzoeken temperatuurtraject. De thermometer D, het normaal-instrument, regelden wij steeds in die zin, dat de streep 1.000° van de schaalverdeling ten naaste bij corresponderde met de gewenste temperatuur van de calorimeter bij de aanvang van de hoofdperiode. D en Z worden onderling vergeleken en verder vergelijkt men D met een normaalthermometer (P. T. R. 481), die gecontroleerd was door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin.

Vervolgens weegt men nauwkeurig een bepaalde hoeveelheid benzol in de calorimeter af. Bij al onze proeven gebruikten wij steeds ongeveer dezelfde hoeveelheid. Na afloop van de proef controleerden wij direct het gewicht van de gevulde calorimeter, teneinde een eventueel gewichtsverlies door verdamping te kunnen constateren. Zowel bij de weging vóór de proef als bij die na de proef noteerden wij de tijd.

Nadat het toestel in elkander is gezet, de schakelingen in orde zijn gebracht en de roerders in gang zijn gezet, volgt de bepaling van de weerstand van de verwarmingsdraad van de calorimeter, op de wijze, zoals in Hoofdstuk V beschreven. De bepaling van deze weerstand wordt na de proef herhaald. In totaal omvat deze bepaling dus 4 potentiometer-aflezingen.

Voor en na de proef vergelijkt men de E.K. van de werkaccumulator F met die van twee der normaalelementen N_1 , N_2 , N_3 (Fig. 4). Ook dit gedeelte omvat dus 4 aflezingen op de potentiometer. Het tijdsverloop, gedurende hetwelk calorimeter + inhoud door een te meten hoeveelheid elektrische energie over een traject van ongeveer 4° C. wordt verwarmd, noemen wij de hoofdperiode. Men zorgt er nu voor, dat door regeling van de temperatuur van het petroleumbad en door eventueel gedurende korte tijd tevoren een kleine hoeveelheid

stroomwarmte aan de calorimeter toe te voeren, de stand van de binnenthermometer D gedurende de laatste vijf minuten voor de aanvang van de hoofdperiode binnen 0.001° C. constant is gebleven in de onmiddellijke nabijheid van de streep 1.000° .

De multiplicator M wordt op 10 gezet en de schakelaar L op de knoppen VV. Thans schakelt men bij W_3 een weerstand in, welke men bij een oriënterende proef als de meest geschikte heeft gevonden. Ofschoon de proef feitelijk door één waarnemer kan worden uitgevoerd, wordt de zekerheid der waarnemingen bevorderd, indien twee personen zich daaraan wijden. Gedurende de hoofdperiode bevindt de ene waarnemer zich in de onmiddellijke nabijheid van het toestel (Fig. 3). Zijn taak is, elke halve minuut beurtelings een der beide thermometers D en Z (dus de temperaturen T_1 en T_2) af te lezen, benevens om de vier minuten de kamertemperatuur, T_3 .

Verder regelt hij het tempo van stijging van de buitenthermometer Z (Fig. 3) met behulp van de schuifweerstand W_3 (Fig. 4) en de regelkraan W (Fig. 3). Ook bepaalt hij begin en einde van de hoofdperiode door in- en uitschakelen van de verwarmingsstroom en leest de drie temperaturen T_1 , T_2 en T_3 af, ook gedurende de nagang.

De tweede waarnemer leest gedurende de hoofdperiode elke minuut de potentiometer af en controleert zodoende het potentiaalverschil aan de uiteinden van de verwarmingsdraad.

De duur van de hoofdperiode, die bij ongeveer al onze proeven 22 minuten bedroeg, werd binnen 0.5 sec. nauwkeurig bepaald met behulp van een zeer betrouwbaar stophorloge, dat vergeleken was met een standaardklok van de Utrechtse Sterrenwacht.

Even voordat de hoofdperiode aanvangt, hebben de waarnemers hun plaatsen ingenomen. Beiden zijn voorzien van een (gewoon) horloge met seconde-wijzer, de eerste

waarnemer bovendien van het reeds genoemde, geijkte stophorloge. Deze laatste noteert de temperaturen T_1 , T_2 en T_3 en schakelt nu door middel van U (Fig. 4) de verwarmingsstroom van het petroleumbad in. Ongeveer een halve minuut later legt hij de wip P_2 (Fig. 4) om en zendt zodoende de stroom der accumulatorenbatterij door S_1 . Zoveel mogelijk tegelijkertijd brengt hij het stophorloge in gang, terwijl hij de andere waarnemer een signaal geeft. Dit gewichtige tijdstip, waarop dus de hoofdperiode aanvangt, noemen wij het tijdstip nul. De verwarmingsstroom van het petroleumbad wordt daarom een halve minuut eerder ingeschakeld, omdat, zoals reeds in Hoofdstuk V is uiteengezet, dit bad in verband met zijn veel grotere warmtecapaciteit, veel langzamer reageert dan de calorimeter en diens inhoud (om dezelfde reden wordt ook de buitenstroom ongeveer op het tijdstip $21\frac{1}{2}$, dus ten naaste bij $\frac{1}{2}$ minuut voor 't einde van de hoofdperiode uitgeschakeld).

De hoofdperiode is nu begonnen. Op het tijdstip $\frac{1}{2}$ volgt de eerste aflezing van de buitenthermometer (T_2), op het tijdstip 1 de eerste aflezing van de binnenthermometer (T_1), terwijl T_3 de eerste maal gecontroleerd wordt op het tijdstip 4. De tweede waarnemer verricht de eerste potentiometeraflezing op het tijdstip 1, de laatste op het tijdstip 21. Bij $21\frac{1}{2}$ schakelt de eerste waarnemer de verwarmingsstroom van het petroleumbad uit, bij 22 (precies; stophorloge!) legt hij de wip P_2 om, waarmede de hoofdperiode eindigt. De tweede waarnemer vervangt nu de weerstand van 4 Ohm, die in de technische weerstandsbank W_2 stond, door 90 Ohm, waardoor de sterkte van de batterijstroom, die thans door het klosje S_2 gaat, weer de waarde bereikt, die vereist wordt voor het meten van de weerstand van de verwarmingsdraad S_1 na afloop van de nagang. De eerste waarnemer volgt de nagang totdat de aflezing van de binnenthermometer gedurende ten minste vijf minuten onveranderd is gebleven.

Na deze uiteenzettingen zal het thans volgende proef-schema zonder meer duidelijk zijn. Dit schema betreft een proef, uitgevoerd over het traject 12° — 16° C. ongeveer.

1e. Vergelijking der thermometers D en Z onderling en met de normaalthermometer P.T.R. 481.

1.000° (aflezing van D) correspondeert met

0.847° (aflezing van Z) en met 11.88° C. (gecorrigeerd).

2e. Bepaling resp. contrôle van het gewicht van het voor de proef gebruikte benzol:

Afwegen (vóór de proef)		Contrôle (na de proef)	
Calorimeter		Calorimeter	
+ inhoud	1640.49 g.	+ inhoud	1640.46 g.
id. ledig	959.20 g.		
	681.29 g.		
benzol			
Tijd: 15 u. 45		Tijd: 18 u. 35.	

3e. Meting van de weerstand van de verwarmingsdraad (aflezingen van de potentiometer):

Vóór de proef		Na de proef	
Knoppen BB	Knoppen VV	Knoppen BB	Knoppen VV
14515	14576 ⁵	14514	14584 ⁵

4e. Vergelijking van de E.K. van de werkaccumulator met die van de normaalelementen N_1 en N_2 (schakelaar L op de knoppen AA).

Aflezingen aan de potentiometer:

Vóór de proef		Na de proef	
N_1	N_2	N_1	N_2
7687	7686 ⁵	7687 ⁵	7687 ⁵

Tabel 8.

5e. Het verloop van de hoofdperiode en van de nagang.

Tijd in minuten	T ₁ (afl. op D)	T ₂ (afl. op Z)	T ₃	Aflezing van de Potentiometer (Schakelaar L. op VV; mult. op 10).	Tijd in minuten	T ₁ (afl. op D)	T ₂ (afl. op Z)	T ₃
0	1.000	0.700	16.8		23½		4.878	
½		0.756			24	5.073		17.4
1	1.152			7327—	24½		4.869	
1½		0.930			25	5.059		
2	1.354			7326 ^s	25½		4.845	
2½		1.133			26	5.049		
3	1.551			7326+	26½		4.833	
3½		1.331			27	5.042		
4	1.746		17.0	7326	27½		4.828	
4½		1.530			28	5.037		17.3
5	1.935			7326	28½		4.825	
5½		1.731			29	5.032		
6	2.126			7326	29½		4.825	
6½		1.931			30	5.030		
7	2.311			7326	30½		4.826	
7½		2.116			31	5.028		
8	2.498		17.2	7326	31½		4.826	
8½		2.291			32	5.025		17.3
9	2.680			7327	32½		4.829	
9½		2.478			33	5.024		
10	2.867			7327 ^s	33½		4.831	
10½		2.666			34	5.023		
11	3.054			7327 ^o	34½		4.836	
11½		2.844			35	5.023		
12	3.236		17.3	7328+	35½		4.830	
12½		3.030			36	5.022		17.3
13	3.423			7328+	36½		4.822	
13½		3.216			37	5.022		
14	3.607			7328 ^s	37½		4.821	
14½		3.396			38	5.021		
15	3.789			7328 ^s	38½		4.821	
15½		3.571			39	5.021		
16	3.972		17.4	7329—	39½		4.822	
16½		3.750			40	5.021		17.2
17	4.150			7328 ^s	40½		4.827	
17½		3.922			41	5.020		
18	4.337			7328+	41½		4.831	
18½		4.113			42	5.020		
19	4.515			7328	42½		4.835	
19½		4.315			43	5.020		
20	4.698		17.5	7328+	43½		4.831	
20½		4.505			44	5.020		17.2
21	4.877			7327	44½		4.831	
21½		uit			45	5.020		
22	stop				45½		4.833	
22½		4.840			46	5.020		
23	5.091				46½		4.836	

In de Tabellen 9a en 9b doen wij thans volgen de berekening van de stralingscorrectie. Wat betreft de hoofdperiode is deze berekening tamelijk ingewikkeld. Deze geven wij in Tabel 9a.

In Kolom I van Tabel 9a vindt men nogmaals de aflezingen op de thermometer Z (dus aflezing van T_2).

In Kolom II zijn deze aflezingen omgerekend op aflezingen aan de thermometer D door steeds 0.153°C . op te tellen (zie: onderlinge vergelijking der thermometers, blz. 71).

In Kolom III zijn deze aflezingen weer omgerekend op gehele minuten door interpoleren, zodat men nu waarden verkrijgt, direct vergelijkbaar met de aflezingen op D.

In Kolom IV vindt men nogmaals aflezingen op de thermometer D (dus aflezing van T_1), doch zoals in het vorige hoofdstuk (blz. 63) opgemerkt, zijn deze waarden slechts schijnbaar juist.

Kolom V bevat de gecorrigeerde waarden der aflezingen van T_1 (zie eveneens Hoofdstuk V, blz. 63).

Kolom VI geeft de temperaturen, omgerekend op absolute waarden in 0.1°C . nauwkeurig. Hierbij is gebruik gemaakt van de gegevens uit Kolom V (zie verder: vergelijking van de normaalthermometer volgens BECKMANN D met de normaalthermometer P.T.R. 481, blz. 71).

Kolom VII geeft het verloop van de kamertemperatuur, verkregen door interpolatie uit Kolom IV van Tabel 8.

Kolom VIII geeft de waarde van het verschil $V = T_3 - T_1$, zoals dit van minuut tot minuut wisselt.

Kolom IX:

De bij elke waarde van V uit Kolom VIII behorende waarde van E.C. (d. i. $V \times 0.03$, zie Hoofdstuk V, blz. 61).

Kolom X:

De waarden der gedurende het verloop van de hoofdperiode vereiste evenwichtstemperatuur, omgerekend op de schaal van de thermometer D (verkregen door de waarden van de E.C. in Kolom IX af te trekken van de overeenkomstige gecorrigeerde waarden van T_1 uit Kolom V).

Kolom XI:

Het bedrag der afwijkingen van T_2 van de evenwichtstemperatuur (dus de waarden uit Kolom III verminderd met de overeenkomstige uit Kolom X).

In Tabel 9*b* vindt men de berekening van de afwijkingen van T_2 van de vereiste evenwichtstemperatuur gedurende de nagang. Aangezien hier het petroleumbad als thermostaat fungeert, hebben wij het volgende overwogen: gedurende de gehele nagang is de ware eindtemperatuur van de calorimeter 15.9°C ., de gemiddelde kamertemperatuur 17.3°C ., dus $V = 17.3^\circ - 15.9^\circ = 1.4^\circ \text{C}$., dus E.C. = 0.042°C .; omdat T_3 iets lager was dan 17.3°C ., nemen wij voor de waarde van E.C. aan: 0.041°C . De buitenthermometer moet dus tijdens de nagang de temperatuur: $5.020 - 0.153 + 0.041 = 4.826^\circ \text{C}$. aanwijzen (Kolom II Tabel 9*b*).

In Kolom I van Tabel 9*b* vindt men nogmaals de waarden van T_2 volgens de schaal van thermometer Z gedurende de nagang, in Kolom III weer de afwijkingen van de evenwichtstemperatuur.

Hierbij is, evenals in Tabel 9*a* een afwijking steeds positief gerekend, als T_2 hoger was dan de evenwichtstemperatuur en negatief, als T_2 lager was.

Het saldo der gezamenlijke positieve en negatieve afwijkingen over hoofdperiode en nagang, blijkt $+0.283^\circ \text{C}$. te zijn. Volgens de regel, gegeven aan het einde van Hoofdstuk V, blz. 64 correspondeert dit met een stijging

Tabel 9b.

Berekening der Stralingscorrectie, wat betreft de Nagang.

I	II	III
4.869	4.826	+0.043
4.845	„	+0.019
4.833	„	+0.007
4.828	„	+0.002
4.825	„	—0.001
4.825	„	—0.001
4.826	„	±0.000
4.826	„	±0.000
4.829	„	+0.003
4.831	„	+0.005
4.836	„	+0.010
4.830	„	+0.004
4.822	„	—0.004
4.821	„	—0.005
4.821	„	—0.005
4.822	„	—0.004
4.827	„	+0.001
4.831	„	+0.005
4.835	„	+0.009
4.831	„	+0.005
4.831	„	+0.005
4.833	„	+0.007
4.836	„	+0.010

van 0.003° C. van de binnenthermometer, die dus niet een gevolg is van het toevoeren van elektrische energie. De stralingscorrectie bedraagt dus in dit geval -0.003° C. Van het waargenomen bedrag der temperatuurstijging moet dus 0.003° C. worden afgetrokken (slechts een enkele maal werd bij een proef dit bedrag groter dan 0.010° C.).

De ware temperatuurstijging tengevolge van de toegevoerde stroomwarmte berekent men nu als volgt: Afgelezen eindtemperatuur op D: 5.020° , begintemperatuur 1.000° . Bij 5.000° bedraagt de kalibercorrectie van de thermometer D 0.000° , bij 1.000° bedraagt deze -0.002° .

De gecorrigeerde aflezingen zijn dus 5.020° en 0.998° resp., de stijging dus 4.022° C. De graadwaarde bedraagt 0.9998° C., zodat het bruto bedrag der stijging $4.022 \times 0.9998 = 4.021^{\circ}$ C. blijkt te zijn. Dit bedrag wordt nu nog verminderd met 0.003° C. (de stralingscorrectie), zodat de ware temperatuurstijging is: 4.018° C.

Thans volgt de berekening van de weerstand van de verwarmingsdraad.

Bij de aanvang van de proef is deze:

$$\frac{14576^s}{14515} \times 20.999 = 21.088 \text{ Ohm (Zie: meting van de}$$

weerstand van de verwarmingsdraad, blz. 71; verder is volgens de correctie-tabel van de normaalweerstandsbank de gecorrigeerde waarde van de 21 Ohm ingeschakelde weerstand 20.999 Ohm).

Na afloop van de nagang blijkt de weerstand van de verwarmingsdraad iets veranderd. Deze bedraagt nu:

$$\frac{14584^s}{14514} \times 20.999 = 21.101 \text{ Ohm.}$$

Het gemiddelde dezer beide, d. i. dus 21.094 Ohm, nemen wij aan als de weerstand van de draad gedurende de proef. Dit bedrag moet nog worden verhoogd met 0.004 Ohm, rekening houdend met de parallel-geschakelde 100.000

Ohm van de multiplicatorweerstand zie blz. 56). De gecorrigeerde waarde van de weerstand r gedurende de proef is dus $21.094 + 0.004 = 21.098$ Ohm.

Het gemiddelde der potentiometer-aflezingsen gedurende de hoofdperiode bedraagt 7327, het gemiddelde van de aflezingsen betreffende de metingen der E.K. van de werkaccumulator 7687. Het potentiaalverschil e , aan de uiteinden van de verwarmingsdraad is dus geweest:

$$\frac{7327}{7687} \times 1.0181 \times 9.9967 \text{ Volt} = 9.7010 \text{ Volt, met}$$

uiterst geringe schommelingen. Het getal 1.0181 stelt hierin voor de E.K. van het WESTON-normaalelement bij 25° C., het getal 9.9967 de multiplicatorconstante (zie blz. 56).

De duur t van de hoofdperiode bedraagt 22.00 minuten = 1320 seconden.

$$\text{Toegevoerde hoeveelheid elektrische energie} = \frac{(9.7010)^2}{21.098}$$

$\times 1320 \times 0.2389 \text{ g. cal.} = 1406.64 \text{ g. cal.}$ Per graad temperatuurstijging zijn dus nodig geweest:

$$\frac{1406.64}{4.018} = 350.1 \text{ g. cal.}$$

Daar de waterwaarde van de calorimeter is vastgesteld op 75.5 gram, zijn er dus $350.1 - 75.5 = 274.6 \text{ g. cal.}$ nodig om het benzol 1.000° C. te verwarmen.

Het gewicht van het benzol bedraagt 681.3 g. in lucht, d.w.z. $681.3 \times 1.00122 \text{ g.} = 682.1 \text{ g.}$ in vacuo.

Voor de intermediaire soortelijke warmte over het traject $11.88^{\circ} - 15.90^{\circ}$ C. vinden wij dan:

$$\frac{274.6}{682.1} = 0.4026.$$

D. De afsluiting van de calorimeter en de invloed der verdamping op het resultaat.

De grote vluchtigheid van het benzol, gepaard gaande met een vrij aanzienlijke verdampingswarmte (in het door ons onderzochte temperatuurgebied van 8° — 24° C. ongeveer 100 calorieën per gram), kan een bron van ernstige storing worden bij bepalingen als bovenstaande. Het bleek ons daarom noodzakelijk, tussen de calorimeter A en het deksel B nog een extra tussenlaag aan te brengen ter betere afsluiting. Na verschillende mislukkingen met ander materiaal (als geperst papier bijv.), verkregen wij tenslotte alleen met een gummiring als tussenlaag een behoorlijke afsluiting. Gummi hadden wij oorspronkelijk niet als afsluitingsmateriaal in aanmerking genomen, daar wij vreesden, dat dit toch in hoge mate door het benzol zou worden aangetast. Het bleek ons echter, dat wij ons hiervan te sombere voorstellingen hadden gemaakt. Door de calorimeter, als hij eenmaal gevuld is, voorzichtig te transporteren en daarbij vooral goed recht te houden, kan men aanraking van de vloeistof met het gummi gemakkelijk vermijden, vooral indien men de calorimeter niet te hoog vult. Verder is het directe aanrakingsoppervlak tussen dit afsluitingsmateriaal en de benzoldamp slechts gering. Noemswaardige zwelling van de gummiring konden wij dan ook slechts eerst dan constateren, wanneer hij gedurende langer tijd dan een etmaal met benzoldamp in aanraking was geweest. Gedurende deze tijd is de hoeveelheid der uit de calorimeter verdampte vloeistof vrijwel evenredig met de tijd en gelijk aan ongeveer 0.01 gr. per uur, zoals speciaal daartoe uitgevoerde proeven ons leerden. Is dezelfde vulling langer dan een etmaal met dezelfde gummiring in aanraking, dan gaat de verdamping allengs sneller, terwijl ook de temperatuur van het vertrek, zoals te verwachten was, de snelheid van verdamping enigszins

beïnvloedt. Er bleek ons ook, dat gedurende de proef de verdamping niet merkbaar sneller verloopt, dan wanneer de calorimeter buiten bedrijf is. Een merkbare invloed van de verdamping op de resultaten hebben wij dan ook nooit kunnen constateren. Een eenvoudige berekening maakt zulks ook begrijpelijk. De duur van een proef is steeds ongeveer 45—50 minuten. Een verdamping van 0.01 gr. correspondeert met een warmte-effect van 1 gram-calorie ongeveer. De toegevoerde elektrische energie bij onze proeven was steeds ten naaste bij 1400 gram-calorieën, waarvan er ongeveer 1100 dienst deden voor verwarming van het benzol. De fout, door de verdamping van 0.01 gr. veroorzaakt, beïnvloedt het resultaat van de soortelijke warmtebepaling dus tot een niet groter bedrag dan 0.0004. Te meer nog, daar het er ons bij onze metingen om te doen was, soortelijke warmten bij verschillende temperaturen onderling te vergelijken, hebben wij gemeend bij de berekening van onze resultaten de invloed der verdamping buiten beschouwing te mogen laten.

E. Overzicht der resultaten.

Wij hebben steeds temperatuurtrajecten ter grootte van ongeveer 4° C. onderzocht (variërend in grootte van 3.912°—4.208° C.). Deze deden wij zoveel mogelijk samen-vallen met de trajecten 8°—12° C., 10°—14° C., 12°—16° C.,, 20°—24° C. in absolute zin. Een enkele maal hebben wij ook een traject van 3° C. bestudeerd. Deze meting betreft het traject 14.5—17.5° C. Het resultaat van deze proef sluit zich geheel bij de andere aan. Wij hebben het daarom ook in Tabel 10 (tussen haken) opge-nomen.

In de laatste kolom van Tabel 10 vindt men de gecor-rigeerde waarde der gemiddelden. Bij deze correctie, die meestal overbodig bleek, is er rekening mede gehouden,

Tabel 10.

Intermediaire Soortelijke Warmten van Benzol over verschillende Temperatuur-trajecten tussen 8° en 24° C.

(Zie de opmerking op blz. 67).

Traject C°.	Intermed. soortelijke warmten				
	Resultaten der individuele bepalingen			gem.	gem. gecorr.
8—12	0.4014	0.4006	0.4001	0.4007	0.4007
10—14	0.4018	0.4017		0.4017 ⁵	0.4017
12—16	0.4022	0.4022	0.4026	0.4023	0.4023 ⁵
14—18	0.4047	0.4045	(0.4044)	0.4045	0.4045
16—20	0.4046	0.4056	0.4049	0.4050	0.4050
18—22	0.4072	0.4083	0.4080	0.4078	0.4078
20—24	0.4084	0.4089		0.4086 ⁵	0.4086

dat de trajecten der proeven niet volkomen nauwkeurig samenvielen met die, welke men in de eerste kolom van de tabel aantreft. Strikt genomen, betreft bijv. het eerste getal 0.4022 uit Kolom 2 het traject 11.9°—15.9° C. Practisch maakt zulks geen verschil.

De intermediaire soortelijke warmte over het onderzochte gebied laat zich binnen de proeffout nauwkeurig door de vergelijking (7) als functie van de temperatuur voorstellen:

$$c_{1-2} = 0.40025 + 0.6884 \left(\frac{t_1 + t_2}{2} \right) \times 10^{-3} \dots \dots (7)$$

zoals hierna Tabel 11 doet zien.

De ware soortelijke warmten berekent men uit de vergelijking: $c_t = 0.40025 + 0.6884 (t - 10) \times 10^{-3} \dots \dots (8)$.

Zij zijn in getallenwaarde gelijk aan de overeenkomstige intermediaire soortelijke warmten, doch interesseren ons

Tabel 11.

Intermediaire Soortelijke Warmten van Benzol voor verschillende Temperatuur-trajecten.

(Zie de opmerking op blz. 67).

Traject C°.	c_{1-2} (ber. uit verg. (7))	c_{1-2} (gev.)	c_{1-2} (ber.-gev.) $\times 10^4$
8—12	0.4002 ⁵	0.4007	— 4 ⁵
10—14	0.4016	0.4017	— 1
12—16	0.4030	0.4023 ⁵	+ 6 ⁵
14—18	0.4044	0.4045	— 1
16—20	0.4058	0.4050	+ 8
18—22	0.4071	0.4078	— 7
20—24	0.4085	0.4086	— 1

verder niet. Zeker is, dat er bij onze proeven niets te voorschijn is gekomen, dat wijst op een onregelmatigheid in het verloop der soortelijke warmte met de temperatuur in het door ons onderzochte gebied, in strijd dus met de ervaringen van WILLIAMS en DANIELS. In het volgend hoofdstuk komen wij hierop nog terug.

Teneinde de invloed van sporen water op de soortelijke warmte in een enkel geval na te gaan, hebben wij een hoeveelheid van ons benzolpreparaat \pm drie uren geschud met 0.04 gew. % water (deze werden geheel opgenomen) en vervolgens de soortelijke warmte van het mengsel bepaald. Wij kozen het traject 20°—24° C. hiertoe. Het resultaat van twee achtereenvolgende bepalingen was: 0.4088 en 0.4084. Deze waarden stemmen geheel overeen met die, gevonden voor het *droge* benzol over hetzelfde traject (Zie Tabel 10). Merkbare invloed op de soortelijke warmte hebben deze sporen water dus blijkbaar niet.

HOOFDSTUK VII.

ANDERE ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE DE SOORTELIJKE WARMTEN VAN BENZOL IN HETZELFDE TEMPERATUUR- GEBIED.

Zoals reeds eerder (blz. 14) opgemerkt, vormde een mededeling van J. W. WILLIAMS en FARRINGTON DANIELS¹⁾ de aanleiding tot het tweede gedeelte van ons onderzoek. Deze auteurs vatten hun resultaten betreffende de soortelijke warmten van benzol samen in een diagram (Fig. 5), waarin men twee krommen, I en II aantreft. I geldt droog benzol, II een preparaat, waaraan 0.035 gew. % water is toegevoegd. De in het diagram voorkomende vierkantjes en driehoekjes betreffen de resultaten van een vroeger onderzoek²⁾ van dezelfde auteurs. Verdere aanwijzingen ontbreken. Steunende op de door hen verkregen resultaten, besluiten WILLIAMS en DANIELS tot het bestaan van een onregelmatige verandering van de soortelijke warmte van droog benzol met de temperatuur. Getallenwaarden ontbreken, zodat men deze uit het diagram moet aflezen. Blijkbaar heeft de kromme I bij omstreeks 20° C. een minimum. Bovengenoemde auteurs schrijven de door hen gevonden onregelmatigheden toe aan een vertraging in het bereiken van het inwendig evenwicht tussen verschillende soorten van moleculen tengevolge van intensieve droging. Toevoeging van water in kleine hoeveelheid zou deze onregelmatigheden dan doen verdwijnen, zoals II te zien geeft.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 1569 (1924).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 903 (1924).

Wat betreft de herkomst van het door hen gebruikte benzol-preparaat geven WILLIAMS en DANIELS niet volkomen zekerheid, dat het werkelijk droog was: „ After three specific heat determinations, the

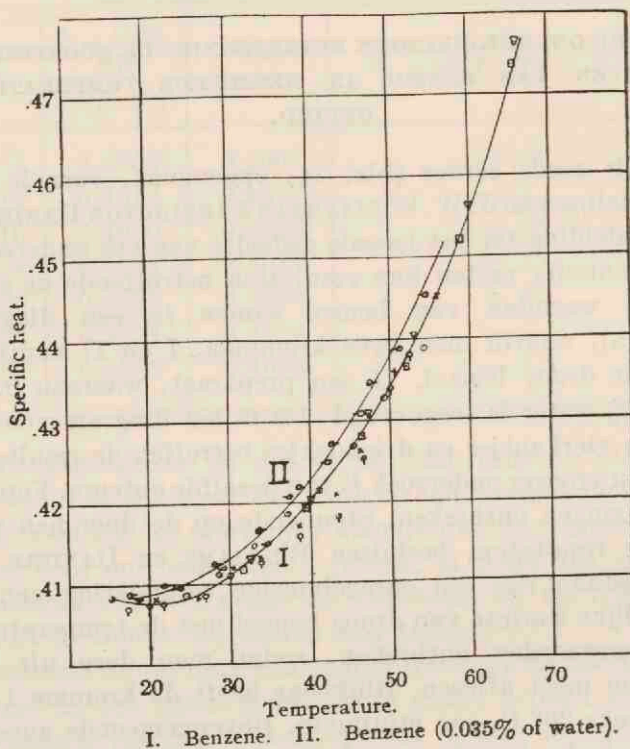


Fig. 5.

liquid froze at 5.44° , which corresponds to a total impurity of less than 0.1 mole-per cent. of water,”

Deze opmerking doet vermoeden, dat de vloeistof gedurende het verloop van de meting toch een weinig vocht heeft aangetrokken, zodat men in dat geval reeds niet meer met intensief gedroogd materiaal experimenteert.

0.1 mol. % water correspondeert n.l. met ruim 0.02 gew. %, d. i. reeds meer dan de helft van de ter verkrijging van II opzettelijk toegevoegde hoeveelheid. Zoals wij reeds in Hoofdstuk VI (blz. 82) hebben medegedeeld, konden wij een invloed van 0.04 gew. % opgelost water op de intermediaire soortelijke warmte van zuiver benzol niet constateren, althans niet over het traject 20°—24° C. Ook hebben wij de door WILLIAMS en DANIELS waargenomen onregelmatigheden, wat betreft de soortelijke warmte van de zuivere vloeistof niet kunnen terugvinden.

Naar aanleiding van het voorkomen van enige onderling strijdige getallenwaarden betreffende de soortelijke warmten van benzol in een latere publicatie van dezelfde auteurs¹⁾, hebben wij ons, nadat ons eigen onderzoek reeds was afgesloten, schriftelijk tot Prof. FARRINGTON DANIELS gewend. Deze was zo vriendelijk ons mede te delen, dat de door ons bedoelde tegenstrijdigheden inderdaad bestaan en moeten worden toegeschreven aan leemten in de methodiek zijner metingen: „. . . . The deviations which you note are due simply to experimental error. I regret that the experimental error was so large but there seems to be something very difficult about the accurate measurement of the specific heat of liquids, particularly of benzene”.

Gebruik makende van een geheel nieuwe, speciaal voor dit doel gebouwde calorimeter, heeft Prof. FARRINGTON DANIELS waarden van de soortelijke warmten bij 20° en bij 30° C. gevonden, welke sterk afwijken van die, medegedeeld in de eerste door ons aangehaalde publicatie, doch zoals hij verder mededeelt, bevredigt zijn methodiek hem ook nu niet.

Door dit bericht van Prof. FARRINGTON DANIELS komen de resultaten van zijn onderzoek van het jaar 1924 op losse

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **47**, 1490 (1925).

schroeven te staan, zodat wij dit onderzoek verder buiten beschouwing laten, alhoewel het de stoot heeft gegeven tot het onze.

M. LE BLANC en E. MÖBIUS¹⁾, die weliswaar de door hen gevonden waarden der soortelijke warmten van benzol in slechts 3 decimalen nauwkeurig opgeven en o.a. mededelen: „. . . . Wir haben zwischen 6° und 15° zwar keine ganz exakten Messungen gemacht”, besluiten op grond hunner metingen, welker resultaat is samengevat in Tabel 12, tot het optreden van een minimum in de soortelijke warmte als functie van de temperatuur in de omgeving van 15°—18° C.

Tabel 12.

Soortelijke Warmten van vloeibaar Benzol bij verschillende Temperaturen, volgens LE BLANC en MÖBIUS.

Temperatuur in C°.	Soortelijke Warmte (c_p) (intermediair)	Aantal Bepalingen
5.70	0.412	8
5.75	0.413	7
5.82	0.414	3
6.95	0.414	5
14.90	0.408	12
18.05	0.408	8
25.15	0.412	2
30.15	0.416	2

De nauwkeurigheid hunner metingen schatten zij op 0.5 %. Het optreden van het minimum, zoals dit uit hun proeven moet worden afgeleid, willen de auteurs verklaren

¹⁾ Ber. Verhandl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig. Math.-phys. Klasse **85**, 75 (1933).

als een nawerking van het smeltverschijnsel. Behalve op de door ons reeds aangehaalde verhandeling van WILLIAMS en DANIELS beroepen LE BLANC en MÖBIUS zich op de resultaten van J. E. MILLS en DUNCAN MAC RAE ¹⁾ en op die van H. M. HUFFMAN, G. S. PARKS en A. C. DANIELS ²⁾, welke volgens hen in overeenstemming zijn met de hunne. Wij zijn er niet in geslaagd deze overeenstemming te vinden, hetgeen uit het volgende zal blijken:

MILLS en MAC RAE, die, hoewel zij, in tegenstelling tot de reeds genoemde onderzoekers, niet een adiabatiscbe calorimeter hebben gebruikt, doch zich zeer goed reken-schap hebben gegeven van de invloed van mogelijke foutenbronnen op hun metingen en de nauwkeurigheid van deze ongeveer op 0.5% schatten, besluiten tot het bestaan van een *lineair verloop* van de soortelijke warmte van vloeibaar benzol met de temperatuur tussen 0° en 70° C. Uit hun experimenteel materiaal zijn echter conclusies omtrent het verloop der soortelijke warmte in het door ons onderzochte temperatuurgebied (8°—24° C.) moeilijk te trekken, zoals Tabel 13 doet zien.

Tabel 13.

Soortelijke Warmten van vloeibaar Benzol bij verschillende Temperaturen volgens MILLS en MAC RAE.

Temperatuur in C°.	Soortelijke Warmte (intermediair)
9.64	0.4022
9.77	0.4025
13.88	0.4059
14.08	0.4031
24.17	0.4110
25.08	0.4096

¹⁾ J. Phys. Chem. **14**, 797 (1910).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **52**, 1547 (1930).

De verwarmingstrajecten zijn dikwijls te groot (zelfs tot ruim 11.5°C.), terwijl, wat betreft het gebied, gelegen tussen 14.08° en 24.17°C. , gegevens ontbreken.

HUFFMAN, PARKS en DANIELS geven voor de soortelijke warmten van benzol de volgende waarden:

Tabel 14.

Soortelijke Warmten van vloeibaar Benzol bij verschillende Temperaturen volgens HUFFMAN, PARKS en DANIELS.

Temperatuur in C° .	Soortelijke Warmte (intermediair)
8.0	0.403
9.0	0.404
13.2	0.406
16.8	0.408
21.8	0.410
26.9	0.414

Zij vinden dus over het gehele traject een voortdurende stijging van de soortelijke warmte met de temperatuur, in overeenstemming met onze eigen ervaringen. De auteurs verwijzen naar de reeds aangehaalde mededeling van WILLIAMS en DANIELS en merken naar aanleiding hiervan op: „. . . . In a very interesting investigation WILLIAMS and DANIELS have recently reported on the discovery of small irregularities in the specific heat curves of liquid benzene and ethylbenzene, which they attributed to superdrying of the liquids. We failed to observe these irregularities, possibly because our hydrocarbon samples had not been specially dried”.

De herkomst van het door hen gebruikte preparaat

beschrijven zij echter als volgt: „. . . . The benzene was a very pure sample of „reagent quality” obtained from the MALLINCKRODT Chemical Works. It was dried over phosphorus pentoxide and then carefully fractionated by distillation. The middle portion was next subjected to six successive fractional crystallizations. The final product gave a very sharp melting point (5.5°) during the determination of the heat of fusion, indicating a high degree of purity”.

Hieruit krijgt men de indruk, dat hun preparaat toch wel zeer zuiver en droog is geweest en dus niet inferieur aan dat, hetwelk WILLIAMS en DANIELS hebben gebruikt.

Een blik op de onderzoeken, welke wij hier de revue deden passeren, doet wel duidelijk zien, dat zij niet met die nauwkeurigheid zijn uitgevoerd, welke ter beantwoording der gestelde vraag moet worden geëist, behalve wellicht die van HUFFMAN, PARKS en DANIELS, maar juist deze leveren een resultaat, dat geheel met het onze overeenstemt.

HOOFDSTUK VIII.

ANDERE VERMEENDE ONREGELMATIGHEDEN IN DE SOORTELIJKE WARMTE EN IN ENKELE ANDERE PHYSISCHE GROOTHEDEN VAN BENZOL ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR.

A. *De soortelijke warmte.*

Op grond van het resultaat van de metingen van R. TRÉHIN¹⁾ menen MENZIES en LACOSS²⁾ de soortelijke warmte van vloeibaar benzol tussen 0° en 58° C. door twee rechte lijnen te moeten voorstellen, die elkaar bij ongeveer 44° C. zouden snijden. Een en ander schijnt echter op een vergissing te berusten, daar TRÉHIN zelf er op wijst, dat de soortelijke warmte zich in het traject 16°—58° C. door de vergelijking:

$$c = 0.405 + 93 (t - 15) \cdot 10^{-5} \dots \dots (9)$$

als functie van de temperatuur laat beschrijven, zoals Tabel 15 doet zien.

Wij zullen in het midden laten, of het door TRÉHIN gebruikte benzolpreparaat die hoge graad van chemische zuiverheid bezat, welke vereist wordt, wanneer men uit de resultaten conclusies wil trekken, zoals MENZIES en LACOSS zulks doen.

Zoals deze zelf toegeven, blijkt uit de metingen van J. W. WILLIAMS en FARRINGTON DANIELS³⁾ niets, dat zou wijzen op de aanwezigheid van een knik in de temperatuurkromme der soortelijke warmte in het gebied 20°—70° C.

¹⁾ Ann. Phys. **15**, 246 (1921).

²⁾ Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 144 (1932).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 1569 (1924).

Tabel 15.

*Soortelijke Warmten van Benzol tussen 16° en 58° C.
volgens TRÉHIN.*

t in C°.	c _{gev.}	c _{ber.}	(c _{ber.} — c _{gev.}) × 10 ³
16.21	0.402	0.406	+ 4
20.22	0.412	0.410	— 2
24.04	0.415	0.413	— 2
27.57	0.418	0.417	— 1
30.98	0.419	0.420	+ 1
34.83	0.424	0.423	— 1
38.84	0.426	0.427	+ 1
42.80	0.429	0.431	+ 2
46.77	0.433	0.435	+ 2
50.44	0.437	0.438	+ 1
54.43	0.443	0.422	— 1
58.19	0.449	0.445	— 4

ALLAN FERGUSON en J. F. MILLER¹⁾, die de soortelijke warmte van vloeibaar benzol in het traject 20°—50° C. hebben bepaald aan een preparaat, dat een smeltpunt van 5.48° C. bezat, vonden een lineair verband tussen de soortelijke warmte en de temperatuur, uitgedrukt door de vergelijking:

$$c = 0.395_s + 0.00125 (t - 20) \dots \dots (10)$$

Inmiddels heerst er nog te weinig overeenstemming tussen de resultaten der verschillende onderzoekers, dan dat hier een definitief oordeel gewettigd zou zijn. Er bestaat echter tot nu toe geen reden, aan te nemen, dat de temperatuurkromme der soortelijke warmte van vloeibaar benzol in de omgeving van 40° C. een knik zou vertonen.

¹⁾ Proc. Phys. Soc. London **45**, 194 (1933).

B. De brekingsindex.

MENZIES en LACOSS¹⁾ spreken zich uit voor de aanwezigheid van een knik in de temperatuurkromme van de brekingsindex van vloeibaar benzol in de omgeving van 43° C. Zij gronden deze uitspraak op het resultaat der metingen van W. B. PARKER en G. THOMPSON²⁾ in het interval 10°—70° C. Uit de duplo-bepalingen van deze auteurs blijkt, dat de nauwkeurigheid hunner metingen niet verder reikt dan tot op 1 eenheid van de vierde decimaal. Dr. L. C. J. TE BOEKHORST leidde volgens de methode der kleinste kwadraten de volgende vergelijking af:

$$n = 1.5128^{\circ} - 0.0061559 \frac{t}{10} - 0.0000475 \left(\frac{t}{10} \right)^2 \dots (11),$$

welke de resultaten van PARKER en THOMPSON binnen de proeffout nauwkeurig beschrijft, zoals blijkt uit Tabel 16:

Tabel 16.

Brekingsindex van Benzol tussen 10° en 70° C. volgens PARKER en THOMPSON.

t in C°.	n _{gev.}	n _{ber.}	(n _{ber.} — n _{gev.}) × 10 ⁴
10.0	1.5068	1.5067	— 1
20.0	1.5002	1.5004	+ 2
30.0	1.4940	1.4940	± 0
40.0	1.4876	1.4875	— 1
50.0	1.4809	1.4809	± 0
60.0	1.4742	1.4742	± 0
70.0	1.4675	1.4675	± 0

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

²⁾ J. Chem. Soc. **121**, 1341 (1922).

Wij laten wederom in het midden of het preparaat van PARKER en THOMPSON aan hoge eisen van chemische zuiverheid voldeed, hoewel het ons bevreemdt, dat zij opgeven $n_D^{20} = 1.5002$, terwijl MENZIES en LACOSS¹⁾ zelf voor zuiver benzol vonden $n_D^{20} = 1.5014$, gemeten aan een preparaat met het smeltpunt $5.49^\circ \pm 0.02^\circ \text{ C}$.

BIAGIO PESCE²⁾, die eveneens (echter eerst drie jaren na de mededeling van MENZIES en LACOSS) duplo-bepalingen heeft uitgevoerd met een zorgvuldig gezuiverd preparaat komt tot de conclusie, dat de door hem gevonden waarden van de brekingsindex van vloeibaar benzol in het traject $25^\circ\text{--}80^\circ \text{ C}$. zich door één enkele derde-graads-vergelijking binnen de proeffout nauwkeurig laten beschrijven. Uit de duplo-bepalingen van PESCE blijkt, dat de reproduceerbaarheid zijner metingen beter is dan die van de metingen van PARKER en THOMPSON.

Het behoeft wel geen verwondering te wekken, dat PESCE in deze dan ook uitdrukkelijk stelling neemt tegenover de opvattingen van MENZIES en LACOSS.

C. De dampdruk.

De „International Critical Tables”³⁾ geven voor het verband tussen de temperatuur en de dampdruk van vloeibaar benzol twee vergelijkingen, de eerste geldig over het interval $0^\circ\text{--}42^\circ \text{ C}$., de tweede over het interval $42^\circ\text{--}100^\circ \text{ C}$.

$$0^\circ\text{--}42^\circ \text{ C}.: \log_{10} p_{\text{mm.}} = \frac{-0.05223 \times 34172}{T} + 7.9622$$

..... (12)

$$42^\circ\text{--}100^\circ \text{ C}.: \log_{10} p_{\text{mm.}} = \frac{-0.05223 \times 32295}{T} + 7.6546$$

..... (13)

¹⁾ J. Phys. Chem. **36**, 1967 (1932).

²⁾ Gazz. chim. ital. **65**, 440 (1935).

³⁾ Intern. Crit. Tables **3**, 215 en 221 (1928).

waarin p de dampdruk in mm. kwik en T de absolute temperatuur voorstelt. Deze vergelijkingen vatten, zoals wordt medegedeeld, de resultaten van niet minder dan negen verschillende onderzoekingen, van een zeer heteroogeen experimenteel materiaal dus, samen. De chemische zuiverheid van de voor deze metingen gebruikte benzolpreparaten was dikwijls twijfelachtig en evenzo de thermometrie. Uit het feit, dat de I.C.T. deze beide vergelijkingen geven, trekken MENZIES en LACOSS de conclusie, dat de dampdrukkromme van benzol tussen 0° en 100° C. een knik vertoont.

Nu is het een feit, dat, anders dan bij de tot nu toe ter sprake gekomen fysische grootheden, een *knik* in de dampdrukkromme werkelijk een aanwijzing zou vormen voor het bestaan van allotropie in de vloeibare toestand. Wat betreft de andere fysische grootheden zou deze aanwijzing eerst dan bestaan, indien een *discontinuïteit* in de temperatuurkromme zou optreden.

Nu is het wel duidelijk, dat vergelijkingen van het type als (12) en (13) niet over een groot temperatuurgebied de feiten kunnen beschrijven, aangezien zij zijn afgeleid in de onderstelling, dat de verdampingswarmte van benzol over het betreffende gebied constant is, dus onafhankelijk van de temperatuur. Over grote temperatuurgebieden is zulks echter zelfs niet bij benadering het geval.

Ook uit het volgende blijkt dit duidelijk:

SMITH en MENZIES ¹⁾ hebben metingen van de dampdruk uitgevoerd aan een benzolpreparaat (smp. 5.40° C.) met behulp van de z.g. „dynamische isotenoscoop” in het temperatuur-interval 65° — 120° C. In het voorbijgaan merken wij op, dat de door hen gevonden waarden in het traject 65° — 100° C. afwijkingen vertonen tot een bedrag van 1% van die, berekend uit verg. (13).

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **32**, 1448 (1910).

Het blijkt echter tevens, en hierop willen wij in het bijzonder de aandacht vestigen, dat ook de resultaten van SMITH en MENZIES zich niet over het gehele traject 65°—120° C. door één enkele vergelijking van het type: $\log p = \frac{A}{T} + B$ laten voorstellen. Een zodanige vergelijking, afgeleid volgens de methode der kleinste kwadraten, doen wij hier volgen:

$$\log_{10} p = \frac{1652.9}{T} + 7.55831 \dots \dots (14).$$

Tabel 17 doet zien, dat tussen de berekende en gevonden waarden van p weer verschillen voorkomen tot een grootte van meer dan 1%.

Wij hebben getracht een betere aansluiting te krijgen door middel van een vergelijking (15), die drie constanten bevat i.p.v. twee. Bij de afleiding van deze verg. (15) hebben wij ondersteld, dat de verdampingswarmte van benzol in het betreffende interval een lineaire functie van de temperatuur is, hetgeen vanzelfsprekend ook nog maar slechts bij benadering het geval is.

De aldus gevonden vergelijking is de volgende:

$$\log_{10} p = -\frac{2119.5}{T} - 2.9682 \log_{10} T + 16.44369 \dots (15).$$

Zoals ook Tabel 17 doet zien, beschrijft verg. (15) de feiten iets beter dan verg. (14), hoewel ook thans de aansluiting nog verre van fraai is. Hieruit blijkt wel, dat het zeker niet geoorloofd is, een lineair verband tussen $\log p$ en $\frac{1}{T}$ aan te nemen over een groot temperatuurtraject.

De dampdrukkromme tussen 65° en 120° C. is een zwak gebogen lijn, die zich bij benadering door twee (of meer) rechten laat voorstellen. Men kan zodoende weer een willekeurig aantal willekeurig gelegen knikken invoeren, die echter een fysieke betekenis niet hebben.

Tabel 17.

Dampdruk van vloeibaar Benzol bij verschillende Temperaturen tussen 65° en 120° C. volgens SMITH en MENZIES.

Temperatuur in C°.	p in mm. gev.	p ₂ in mm. volgens verg. (13)	p-p ₂ in mm.	p ₃ in mm. volgens verg. (14)	p-p ₃ in mm.	p ₄ in mm. volgens verg. (15)	p-p ₄ in mm.
63.16	439.1	434.7	+4.4	439.2	-0.1	437.2	+1.9
66.55	492.0	487.8	+4.2	491.7	+0.3	490.6	+1.4
71.09	563.7	567.0	-3.3	570.0	-6.3	570.1	-6.4
74.79	640.8	639.4	+1.4	641.2	-0.4	642.1	-1.3
80.30	765.5	761.2	+4.3	760.4	+5.1	762.6	+2.9
90.48	1031	1035	-4	1028	+3	1032	-1
95.67	1197	1203	-6	1191	+6	1195	+2
100.42	1364	—	—	1358	+6	1362	+2
105.97	1581	—	—	1577	+4	1578	+3
111.54	1820	—	—	1824	-4	1821	-1
119.93	2235	—	—	2253	-18	2239	-4

H. W. DEINUM¹⁾, die in deze geheel aan onze zijde staat, heeft dampdrukmetingen verricht aan vloeibaar benzol in het gebied 0°—80° C. en verkrijgt met een vergelijking van het type: $\log p = \frac{A}{T} + B \log T + C$ over het gehele traject een zeer behoorlijke aansluiting aan de experimenteel verkregen getallenwaarden. DEINUM berekent uit de (denkbeeldige) knik van MENZIES en LACOSS een (eveneens denkbeeldige) overgangswarmte van 3 cal/g., die bij een meting der soortelijke warmte niet aan de waarneming zou kunnen ontsnappen. Toch is er nooit iets geconstateerd in deze richting.

MENZIES en LACOSS zijn slachtoffers geworden van de omstandigheid, dat zij hun fantasie te veel de vrije loop hebben gelaten. Voorlopig is er geen enkele reden, vloeibaar benzol tot de allotrope stoffen te rekenen, terwijl ook het optreden van allerlei knikken in de temperatuurkromme van verschillende fysieke grootheden ontkend moet worden, althans niet bewezen is.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 1061 (1934).

SAMENVATTING.

In dit onderzoek hebben wij aangetoond, dat, in tegenstelling tot de opvatting van MENZIES en LACOSS en enige andere auteurs er vooreerst geen enkele reden bestaat, aan te nemen, dat vloeibaar benzol allotroop is. Wij hebben de dichtheid als functie van de temperatuur bestudeerd in het interval 20° — 60° C. aan een preparaat, dat aan de hoogste eisen van chemische zuiverheid voldeed. Onze bepalingen in duplo stemden steeds binnen $1^{\circ}/_{00}$ overeen (behoudens een enkele uitzondering). Er bleek ons, dat binnen het bedoelde temperatuurgebied een „knik” in de lijn, die het verband tussen de dichtheid en de temperatuur voorstelt, niet optreedt en dat een kwadratische interpolatie-vergelijking het verband tussen die beide binnen de proeffout nauwkeurig weergeeft.

Verder hebben wij naar aanleiding van de uitspraak van sommige onderzoekers, als zou de soortelijke warmte van zuiver benzol als functie van de temperatuur in de omgeving van 18° — 20° C. een minimum vertonen, de temperatuurafhankelijkheid van deze grootheid onderzocht, eveneens aan het reeds boven genoemde preparaat, in het traject 8° — 24° C. Daarbij bleek ons, dat deze afhankelijkheid zich in dit gebied binnen de proeffout ($2.5^{\circ}/_{00}$) door een rechte lijn laat voorstellen, zodat ook hier geen enkele onregelmatigheid is te voorschijn gekomen.

Terwijl WILLIAMS en DANIELS een invloed van geringe hoeveelheden opgelost water (0.035 gew. %) op de soortelijke warmte van benzol menen te hebben geconstateerd,

hebben wij daarvan bij 20.0° C. niet de geringste aanwijzing gevonden; hetzelfde geldt voor de invloed van dergelijke sporen op de dichtheid en de brekingsindex bij 20.0° C.

Aan de hand van een uitvoerig literatuuronderzoek hebben wij doen zien, dat verreweg het grootste deel der beschikbare gegevens niet die nauwkeurigheid waarborgt, welke vereist wordt tot het trekken van conclusies als die van MENZIES en LACOSS. Volgens de tegenwoordige stand van zaken is er dan ook geen enkele reden, aan te nemen, dat physische grootheden als o.a. de dichtheid, de soortelijke warmte, de brekingsindex en de dampdruk van benzol in temperatuurgebieden liggend tussen 0° en 70° C. op zodanig onregelmatige wijze met de temperatuur veranderen, dat daaruit bij deze stof tot het bestaan van allotropie in de vloeibare toestand mag worden besloten.

STELLINGEN

I.

De door Wo. OSTWALD berekende „activiteiten” van het dispersiemedium zijn niet een juiste maatstaf voor de invloed van electrolyten op de sol-stabiliteit.

Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).

Kolloid-Z. **75**, 39 en 297 (1936).

II.

De uitlating van K. HERRMANN, volgens welke bij de ware isotrope vloeistoffen de moleculen in een toestand van statistische wanorde zouden verkeren, zodat een periodiciteit in de massa-verdeling zou ontbreken, is niet in overeenstemming met de gangbare opvatting hieromtrent.

Z. Krist. **92**, 49 (1935), spec. pag. 76.

III.

De onderzoeken van BEYERSTEDT en McELVAIN hebben SCHEIBLERS theorie der estercondensatie nog minder aannemelijk gemaakt dan ze reeds was.

J. Am. Chem. Soc. **58**, 529 (1936).

IV.

De mutarotatie van suiker-osazonen berust op hydrolyse.

LEWIS L. ENGEL, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2419 (1935).

D
U
1