



Over de viscositeit van vloeistoffen

<https://hdl.handle.net/1874/363536>

A. qu. 192, 1943

OVER DE VISCOSITEIT
VAN VLOEISTOFFEN

W. A. SEEDER

s.
cht

3

OVER DE VISCOSITEIT VAN VLOEISTOFFEN

Promotor PROF. DR. J. M. W. MILATZ

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2450 104 5

Diss. Utrecht 1943

OVER DE VISCOSITEIT VAN VLOEISTOFFEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS L. VAN VUUREN,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR
TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 11 JUNI 1943
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

WILHELM ADOLF SEEDER

GEBOREN TE AMSTERDAM





Aan mijn Vrouw
Aan Nelleke

INHOUD

	Blz.
I. Inleiding	1
II. Methoden voor meting van de viscositeit van vloeistoffen onder druk	14
III. Methoden voor het meten van het specifiek volume van vloeistoffen onder druk	34
IV. Resultaten der viscositeits- en volumemetingen	42
V. Bespreking van de resultaten	53
VI. Samenvatting	75

HOOFDSTUK I

INLEIDING

Wanneer delen van een vloeistof zich ten opzichte van elkaar bewegen en de snelheden, die hierbij optreden, niet al te groot zijn, is de stromingstoestand in de vloeistof zodanig, dat evenwijdige lagen met verschillende snelheid over elkaar glijden (laminaire stroming). Hierbij oefent een sneller stromende laag een versnellende kracht uit op een naburige, langzamer stromende laag. Volgens Newton is deze kracht evenredig met het oppervlak van de lagen, welke over elkaar glijden en bovendien evenredig met het snelheidsverval in een richting loodrecht op de stromingsrichting. Tevens is deze kracht nog evenredig met een materiaalconstante (viscositeitscoëfficiënt, ook wel kortweg viscositeit genoemd), die een maat is voor de taaiheid (viscositeit) van de vloeistof.

In de praktijk wordt de viscositeit van een vloeistof meestal gemeten met een capillairviscosimeter. Deze bestaat uit twee boven elkaar gelegen reservoirs, verbonden door een capillaire buis. Onder invloed van de zwaartekracht of van een constante gasdruk stroomt de vloeistof uit het bovenste reservoir naar het onderste. De uitstromingstijd is evenredig met de viscositeit η en in geval van uitstroming onder invloed van de zwaartekracht bovendien evenredig met het specifiek volume v van de vloeistof. Omdat de grootheid ηv bij vele problemen optreedt, heeft men deze een speciale naam gegeven. Men noemt ηv de „kinematische” viscositeit (η_k). In tegenstelling tot deze grootheid wordt η veelal aangeduid door „dynamische” viscositeit. De CGS eenheid voor de dynamische viscositeit is de „poise”, genoemd, naar den medicus Poiseuille, die de belangrijkste wetten betreffende de stroming van vloeistoffen door buizen gevonden heeft.

De grootheid $\frac{1}{\eta}$ wordt fluiditeit genoemd. In aansluiting met de voorgaande benamingen stellen we voor, de grootheid $\frac{1}{\eta v}$, die in het volgende herhaaldelijk gebruikt zal worden, „kinematische fluiditeit” te noemen. In geval v niet het specifieke volume is maar het

volume van een grammolecuul van de vloeistof, zullen we spreken van de „molaire kinematische fluiditeit”.

Terwijl onze kennis van de mechanische eigenschappen van vaste stoffen en gassen goed gefundeerd is, is dit wat betreft de mechanische eigenschappen van vloeistoffen niet het geval. Wel bestaan er een groot aantal theorieën ter verklaring van de viscositeitsverschijnselen bij vloeistoffen. Geen enkele dezer theorieën wordt echter algemeen aanvaard, omdat voor het geheel der waargenomen verschijnselen geen bevredigende verklaring kan worden gegeven.

Voor een goed begrip van het wezen van de vloeistofoestand is het noodzakelijk, dat de theorie, die de mechanische eigenschappen der vloeistoffen verklaart, niet alleen de viscositeit als functie van de temperatuur beschrijft, maar ook de wijze, waarop deze grootheid van de druk afhangt. Bovendien zou men willen weten in hoeverre de viscositeit samenhangt met de bijzondere aard van de moleculen van de vloeistof. De meeste der bestaande theorieën voldoen niet aan deze eis; zij trachten slechts een formule plausibel te maken, die de feiten beschrijft.

Een kort overzicht van de belangrijkste theorieën, die in twee groepen in te delen zijn, moge hier volgen.

Bij de eerste groep wordt verondersteld, dat de temperatuur niet zelf verantwoordelijk is voor de verandering der viscositeit bij verandering van temperatuur, maar dat die verandering het gevolg is van de volumeverandering, tengevolge van uitzetting der vloeistof.

Bij de tot de tweede groep te rekenen theorieën wordt een directe invloed van de temperatuur op de viscositeit verondersteld. Deze invloed wordt toegeschreven aan een verandering van de kinetische energie der moleculen, die op haar beurt de wisselwerking van de moleculen beïnvloedt. In de formule treedt hierbij de temperatuur in een factor van Boltzmann op.

Wij laten de oudere, empirische formules van Graetz¹⁾, Slotte²⁾ Thorpe en Rodger³⁾, Duff⁴⁾ en Brillouin⁵⁾ buiten beschouwing, omdat Hatschek in „Die Viskosität der Flüssigkeiten” die theorieën uitvoerig beschrijft.

¹⁾ L. Graetz, Wied. Ann. 34, 28, 1888.

²⁾ K. F. Slotte, Ofvers. Finska Vet. Förhandl., 32, 111, 1890; 37, 11, 1894; 16, 182, 1892; 19, 547, 1895.

³⁾ T. E. Thorpe en J. W. Rodger, Phil. Trans. roy. Soc. A, 185, 397, 1894.

⁴⁾ A. W. Duff, Physic. Rev., 4, 404, 1897.

⁵⁾ M. Brillouin, Ann. Chim. et Physique, 18, 197, 1909.

Eén der oudere theorieën, behorende tot de eerste groep, moeten we echter wel nader bespreken, aangezien deze van bijzonder belang is voor onze beschouwingwijze.

Batschinski ¹⁾ toonde aan, dat de viscositeit voor vele vloeistoffen een eenvoudige functie van het specifiek volume is. MacLeod ²⁾ ontwikkelde later een formule, die een nog iets betere aanpassing geeft aan het waargenomen viscositeitsverloop. Hun formules hebben resp. de vorm:

$$\eta = \frac{C}{v-b}, \quad (1)$$

en

$$\eta = \frac{C}{(v-b)^q}. \quad (2)$$

Hierin is η de viscositeitscoëfficiënt, v is het specifiek volume en b , C en q zijn constanten.

Een belangrijke theorie, behorende tot de tweede groep en van meer recente datum, is afkomstig van Andrade ³⁾. Deze gaat bij zijn redenering uit van de bouw van de vaste stof. Volgens hem trillen ook bij de vloeistof de moleculen om een bepaalde evenwichtsstand. De amplitude is wel groter dan in de vaste toestand, de frequentie is echter gelijk aan die bij de vaste stof. Door de grotere amplitude kan de evenwichtspositie zich verplaatsen. Dit denkbeeld is ontleend aan de smelttheorie van Lindemann ⁴⁾. Bij de veronderstelde grote uitwijkingen uit de evenwichtsstand komen de moleculen gedurende korte tijd in contact met elkaar, waardoor ze een gemeenschappelijke translatiesnelheid verkrijgen. Andrade zegt nu, dat de moleculen een zekere hoeveelheid wederzijdse potentiële energie moeten hebben, wil overdracht van hoeveelheid van beweging bij grote trillingen plaats vinden. De invloed van de temperatuur op de viscositeit verklaart hij door de invloed van de temperatuur op het aantal moleculen, dat bij de grootste uitwijking uit de evenwichtsstand deze potentiële energie bezit. Als resultaat van deze berekeningen vindt hij de volgende formule:

$$\eta = C v^{-\frac{1}{3}} \cdot e^{\frac{B}{vT}} \quad (3)$$

¹⁾ A. Batschinski, Z. physik. Chem., *84*, 643, 1913.

²⁾ D. B. MacLeod, Trans. Faraday Soc., *19*, 6, 1923; *21*, 151, 1925; *32*, 875, 1936.

³⁾ E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. J. Sci. (VIII), *17*, 497 en 698, 1934.

⁴⁾ F. Lindemann, Physikal. Z., *11*, 609, 1910.

In deze formule is v het specifiek volume, C een constante, T de absolute temperatuur en B een maat voor de genoemde potentiële energie. Hoewel deze zienswijze door velen wordt gedeeld, zijn er wel enkele bezwaren tegen in te brengen, want volgens deze theorie moet in een vloeistof bij constant volume altijd een directe invloed van de temperatuur op de viscositeit waar te nemen zijn, terwijl daarentegen uit metingen van Bridgman en ook uit door mij verrichte metingen (zie hiervoor hoofdstuk V) volgt, dat de viscositeit voor vele vloeistoffen bij niet te hoge drukken alleen een functie van het volume is.

Een tweede bezwaar tegen deze theorie is, dat zij ons geen inzicht kan geven in de overgang van de viscositeit van de vloeistof naar die van het dichte gas. Deze overgang verloopt namelijk veel vloeien-der dan de overgang van vloeistof tot vaste stof.

Verschillende pogingen werden reeds gedaan om tot kinetische modellen ter verklaring van de viscositeit van vloeistoffen te komen. We denken hier aan de theorieën van Jäger ¹⁾, Van der Waals Jr ²⁾, Enskog ³⁾, Herzog en Kudar ⁴⁾. Een uitstekend overzicht en een critische beschouwing van deze en andere theorieën vindt men in de artikelen van J. M. Burgers en F. M. Jaeger in het „Second Report on Viscosity and Plasticity” ⁵⁾.

Ook de door Fürth, Ornstein en Milatz ⁶⁾ ontwikkelde „Gatentheorie” voor de viscositeit van de vloeistof moeten we zien als een kinetisch model. Hierbij echter betreffen de kinetische beschouwingen niet de moleculen maar de gaten. Aangezien weinig bekend is omtrent de wijze, waarop de grootheden, die bij deze theorie in de uitdrukking voor de viscositeit voorkomen, van de druk en de temperatuur afhangen, is nog niet goed te beoordelen wat deze theorie presteert ter verklaring van de verandering van de viscositeit bij verandering van druk en temperatuur. De bovengenoemde theorie van Enskog moge hier uitvoeriger behandeld worden, omdat deze het uitgangspunt vormt voor de theorie, welke door Van Wijk ⁷⁾ opgesteld werd voor de viscositeit van de vloeistoffen. Het is deze

¹⁾ G. Jäger, Hdb. d. Physik IX, 457, 1926.

²⁾ J. D. van der Waals Jr., Proc. Amsterdam, 21, 743 en 1283, 1918/1919.

³⁾ D. Enskog, Ark. Mat. Astr. Fys., 64, 16, 1921.

⁴⁾ R. O. Herzog en H. C. Kudar, Z. Physik, 80, 217, 1933; 83, 28, 1933.

⁵⁾ J. M. Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity, blz. 1.
F. M. Jaeger, *ibid.*, blz. 29.

⁶⁾ R. Fürth, L. S. Ornstein en J. M. W. Milatz, Proc. Amsterdam, 42, 107, 1939.

⁷⁾ W. R. van Wijk en W. A. Seeder, Physica, 4, 1073, 1937.

theorie van Van Wijk, die in dit proefschrift op zijn juistheid onderzocht zal worden.

Door Enskog werd het mechanisme van de viscositeit uitvoerig bestudeerd. De zeer ingewikkelde berekeningen, die hem tot zijn formule voor de viscositeit voerden, zullen we hier niet weergeven. In plaats daarvan zullen we zijn resultaat toelichten met behulp van beschouwingen, die niet streng zijn, maar wel een inzicht geven in de viscositeit van een vloeistof.

Ter inleiding gaan wij eerst wat dieper in op de theorie van Maxwell ter verklaring van de viscositeit van een gas. — Beschouwen we daartoe een systeem van moleculen in de gastoestand en veronderstellen we, dat de dichtheid dusdanig is, dat de vrije weglengte klein is ten opzichte van de apparatuur, waarin de moleculen zich bevinden, maar groot t.o.v. de diameter van de moleculen. Tevens veronderstellen we, dat het gas in beweging is, dus dat alle moleculen behalve de snelheid, die zij in willekeurige richting ten gevolge van de ongeordende warmtebeweging bezitten, nog een snelheidscomponent hebben in een bepaalde richting. Deze richting kiezen wij als X -richting van een coördinatenstelsel.

Tenslotte veronderstellen we, dat de snelheid U slechts een functie is van z en er een snelheidsgradiënt $\frac{dU}{dz}$ is. — De stroomsnelheid van lagen met verschillende waarde van z is dus verschillend.

We willen nu bepalen, welke kracht de bewegende gasmassa, gelegen boven het vlak F ($z = z_0$), uitoefent op de gasmassa, gelegen onder dit vlak.

Uit de grondvergelijking van de mechanica volgt, dat deze kracht gelijk is aan de toename van de hoeveelheid van beweging van de onderste laag. Deze toename komt op de volgende wijze tot stand. — Omdat er een snelheidsgradiënt is, hebben de moleculen onmiddellijk boven het vlak F een andere, laat ons veronderstellen grotere, snelheid in de X -richting dan de moleculen onmiddellijk onder het vlak F .

Tengevolge van de warmtebeweging komen moleculen met de grotere hoeveelheid van beweging in de X -richting vanuit de bovenlaag in de onderlaag terecht en omgekeerd moleculen met kleinere hoeveelheid van beweging in de X -richting uit de onderlaag in de bovenlaag. De verandering per seconde van de hoeveelheid van beweging van de onderlaag tengevolge van dit transport is een maat

voor de kracht, die door de bovenlaag op de onderlaag uitgeoefend wordt.

We zullen nu aantonen hoe men door verdere uitwerking van deze beschouwing gekomen is tot de klassieke, het eerst door Maxwell afgeleide formule voor de viscositeit van een gas.

Om de berekening te vereenvoudigen, nemen wij aan, dat de moleculen tengevolge van de warmtebeweging alle een zelfde snelheid hebben, die gelijk is aan hun middelbare snelheid u (de thermische snelheid), en dat de weg l , die ze afleggen tussen twee botsingen, constant is en gelijk aan de gemiddelde weglengte. Bij strenge afleiding met de juiste verdelingswet voor de snelheden der moleculen bereikt men een uitkomst, waarbij de getalfactor, die in de formule voor de viscositeitscoëfficiënt voorkomt, een weinig verschilt van de constante, die na invoering van de hiergenoemde vereenvoudigingen gevonden wordt.

Een molecuul, dat uit ruimte A onder een hoek ϑ door het fictieve scheidingsvlak $z = z_0$ in ruimte B terecht komt, heeft na zijn laatste botsing, toen het een gerichte snelheid U had, een weg l afgelegd. Dientengevolge komt het terecht in een laag met moleculen, die een snelheid $U - l \cos \vartheta \frac{dU}{dz}$ hebben. Voor elk molecuul, dat onder deze omstandigheden van ruimte A in ruimte B komt, verdwijnt er ook een molecuul van ruimte B naar ruimte A . Dit molecuul had echter een snelheidscomponent in de X -richting gelijk aan $U - l \cos \vartheta \frac{dU}{dz}$.

De verandering van hoeveelheid van beweging per molecuul, dat het scheidingsvlak onder een hoek ϑ passeert, is gelijk aan $ml \cos \vartheta \frac{dU}{dz}$. Is n het aantal moleculen per cm^3 van het gas, dan is het aantal moleculen, dat het scheidingsvlak onder een hoek gelegen tussen ϑ en $\vartheta + d\vartheta$ passeert, evenredig met $\frac{n \sin \vartheta \cdot d\vartheta}{2}$. Het aantal moleculen, dat per seconde onder een hoek gelegen tussen ϑ en $\vartheta + d\vartheta$ per cm^2 het scheidingsvlak passeert, is, omdat de snelheid in de richting loodrecht op het vlak $u \cos \vartheta$ bedraagt, gelijk aan:

$$dn = \frac{nu}{2} \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot d\vartheta.$$

De kracht K per cm^2 , die de bovenlaag op de onderlaag uitoefent, is gelijk aan de verandering van de hoeveelheid van beweging per seconde, dus

$$K = - \int_0^{\pi} m l \cdot \cos \vartheta \frac{dU}{dz} \cdot \frac{nu}{2} \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot d\vartheta,$$

of

$$K = \frac{nmul}{3} \cdot \frac{dU}{dz}.$$

De kracht per eenheid van snelheidsverval en per cm^2 , d.w.z. $K/\frac{dU}{dz}$ noemt men de viscositeitscoëfficiënt η . Uit het bovenstaande volgt dan, dat:

$$\eta = \frac{1}{3} nmul. \quad (4)$$

Dit is de bekende formule van Maxwell. Aangezien de vrije weglengte l omgekeerd evenredig is met het aantal moleculen n per cm^3 , en de snelheid u niet van n afhangt, is η dus onafhankelijk van n , dus onafhankelijk van het specifiek volume. De snelheid u van de moleculen verandert met de temperatuur, immers $\frac{1}{3} mu^2 = kT$; dientengevolge is $\eta(\cdot) \propto \sqrt{T}$. Volgens Sutherland hangt echter de vrije weglengte ook nog af van de temperatuur, doordat deze grootte samenhangt met de diameter van de moleculen en deze een weinig met de temperatuur verandert.

Om vervolgens de formule van Van Wijk duidelijk te maken, dienen we het transport van de hoeveelheid van beweging in het dichte gas meer in detail te bezien. Hiertoe moeten wij het begrip „plaatselijke dichtheid”, dat door Enskog, bij zijn kinetische beschouwingswijze van de dichte gassen ingevoerd is, nader toelichten.

Bij de wisselwerking tusschen twee naburige moleculen speelt niet de dichtheid van de moleculen zonder meer een rol, maar een grootte, die de plaatselijke dichtheid genoemd wordt. Hiermee duidt Enskog het aantal middelpunten van de moleculen per volume-eenheid aan, dat gelegen is in een dunne schil, onmiddellijk grenzende om de bol, waarbinnen de werking van een uitgekozen molecuul beperkt is. In de formules zullen we invoceren de grootte K , d.i. de verhouding van de plaatselijke dichtheid tot het gemid-

delde aantal moleculen per volume-eenheid. Voor verdunde gassen is K gelijk aan 1.

We zagen, dat de viscositeit van verdunde gassen het gevolg is van de verplaatsing van de moleculen van ruimte A naar ruimte B en omgekeerd. Enskog toont aan, dat bij het dichte gas het transport van hoeveelheid van beweging niet alleen het gevolg is van de verplaatsing van de moleculen uit ruimte A naar ruimte B en omgekeerd,

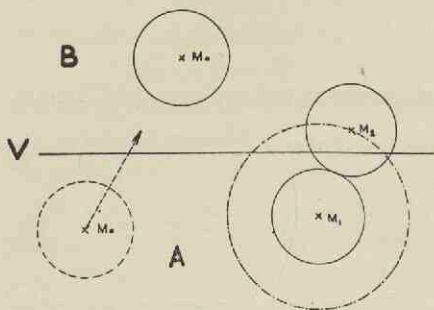


Fig. 1

1. Het molecuul M_0 beweegt zich van de ruimte A naar de ruimte B .
2. Het molecuul M_1 uit de ruimte A botst met het molecuul M_2 uit de ruimte B .

maar dat ook de botsing van moleculen uit de A -ruimte met moleculen uit de B -ruimte een rol speelt. In fig. 1 zijn beide wijzen van transport van de hoeveelheid van beweging in tekening gebracht. Bekijken we nu, wat er gebeurt bij de verplaatsing van een molecuul van de A -ruimte naar de B -ruimte (M_0) en omgekeerd. We zien gemakkelijk in, dat de gemiddelde vrije weglengte nu niet omgekeerd evenredig is met de dichtheid, maar dat hier de plaatselijke dichtheid een rol speelt, omdat deze grootte een maat is voor de kans op botsing. Het aandeel, dat de verplaatsing bij verandering van de hoeveelheid van beweging van de B -ruimte heeft, wordt dus evenredig met $\sqrt{T} \cdot n \cdot \frac{1}{nK}$, zodat dus:

$$\eta = C \sqrt{T} \cdot \frac{1}{K}. \quad (5)$$

Bij de overdracht van hoeveelheid van beweging door botsing is het anders. De kans op botsing is hier evenredig met de dichtheid n der moleculen in ruimte B en evenredig met de kans op botsing van een molecuul M_1 met molecuul M_2 , d.i. nK , dus evenredig met $n \cdot nK$.

Ook hier is het transport weer evenredig met de snelheid, dus komt ook weer \sqrt{T} in de uitdrukking voor het transport van hoeveelheid van beweging bij botsing voor.

Wanneer de inwendige wrijving in de vloeistof alleen door botsing

van moleculen veroorzaakt wordt, vinden we

$$\eta = A_2 \sqrt{T} \cdot K n^2. \quad (6)$$

In het dichte gas treedt nog een derde grootheid op. Bij beschouwing van de overdracht van hoeveelheid van beweging door botsing is niet in aanmerking genomen, dat de moleculen uit ruimte A , welke botsen met moleculen uit ruimte B , voor de botsing nog een zekere vrije weglengte af hebben kunnen leggen, dus komen uit een laag met andere stroomsnelheid. Het is begrijpelijk, dat deze correctie op de botsingsterm nog evenredig zal zijn met de gemiddelde vrije weglengte, dus omgekeerd evenredig wordt met nK . We krijgen op deze wijze een correctieterm van de vorm $A_1 \sqrt{T} \cdot \frac{1}{nK} \cdot n^2 K = A_1 \sqrt{T} \cdot n$.

Zo komen wij tot een viscositeitsformule van de vorm:

$$\eta = \sqrt{T} \cdot \left(\frac{C}{K} + A_1 n + A_2 n^2 K \right). \quad (7)$$

Voor een andere beschouwingswijze, welke tot een gelijk resultaat voert, wordt verwezen naar een publicatie in *Physica*.¹⁾

Willen we de juistheid van de bovenstaande formule toetsen aan praktische voorbeelden, dan moeten we meten hoe de plaatselijke dichtheid afhangt van het volume. Het is tot nu toe niet mogelijk gebleken met behulp van de kinetische theorie de plaatselijke dichtheid exact te berekenen, zelfs niet in het geval van starre bollen, welke geen andere krachten op elkaar uitoefenen dan die de botsing bepalen. Wel heeft men getracht met behulp van modellen gegevens omtrent deze verdelingsfunctie te verkrijgen. Aangezien dus de exacte berekening niet mogelijk is, moeten we ons met een ruwe benadering tevreden stellen.

Doordat de moleculen ondoordringbaar zijn, is slechts een deel van het uitwendige volume beschikbaar voor de middelpunten der moleculen.

In de gastoestand is, zoals bekend is, uit de afleiding van de formule van Van der Waals, het uitgesloten volume — de b van Van der Waals — gelijk aan het viervoud van het eigen-volume van de moleculen. Bij de vloeistof echter, waar de moleculen veel dichter gepakt zijn, is het ongeveer gelijk aan het volume van de moleculen der vloeistof in dichtgepakte toestand. Voor starre bollen

¹⁾ W. R. van Wijk en W. A. Seeder, *Physica*, 4, 1078, 1937.

zonder uitwendig krachtveld is dit uitgesloten volume b per gram-molecuul gelijk aan $b = 1,4 \pi \sigma^3 N/6$, waarin σ de diameter der moleculen is en N het getal van Avogadro.

Als meest aannemelijke eerste benadering voor de waarde van K neemt Van Wijk de verhouding van het totaal volume en het beschikbaar volume. Wanneer we de grootheden op een grammolecuul betrekken, wordt K , wanneer V het werkelijke volume van een grammolecuul der vloeistof is, $V/V-b$. We vinden dus uit (7) voor de viscositeit van het dichte gas en de vloeistof:

$$\eta = \sqrt{T} \cdot \left(C(V-b) + A_1 N + \frac{A^2 N_2}{V(V-b)} \right). \quad (8)$$

Wordt V , zoals bij vloeistoffen het geval is, ten naaste bij gelijk aan b , dan zijn de eerste twee termen van ondergeschikte betekenis en wordt de formule voor de viscositeit van een vloeistof dus:

$$\eta = \frac{A^2 N_2 \sqrt{T}}{V(V-b)}.$$

De factor $A_2 N^2$ zullen we in het vervolg aanduiden met C , waardoor de formule de vorm krijgt:

$$\eta = \frac{C \sqrt{T}}{V(V-b)}. \quad (9)$$

Dit resultaat is verwant aan de formules van Batschinski en MacLeod (zie verg. (1) en (2) pg. 3); immers bij het betrekkelijk kleine temperatuurinterval, waarin de viscositeit van de vloeistoffen, waaraan deze onderzoekers hun theorie toetsten, gemeten was, veranderen \sqrt{T} en V weinig. Voor vele vloeistoffen zonder inwendige structuur geldt met goede benadering de hier ontwikkelde betrekking en is dus de invloed van de temperatuur op de viscositeit voornamelijk een gevolg van de dichtheidsverandering.

Er zijn echter ook vloeistoffen, die een inwendige structuur bezitten. Met Prins¹⁾ en anderen²⁾ veronderstellen we, dat in de vloeistoffen met inwendige structuur een vervaagde kristalstructuur

¹⁾ F. Zernike und J. A. Prins, Z. Physik, 41, 184, 1927.

J. A. Prins, Naturwiss., 19, 435, 1931.

J. A. Prins en R. Fonteyne, Physica, 2, 573, 1935.

J. A. Prins, Physica, 3, 147, 1936.

²⁾ J. D. Bernal en R. H. Fowler, J. chem. Physics, 1, 515, 1933.

J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc., 33, 38 en 210, 1937.

A. G. Ward, ibid. 33, 90, 1937.

Voor verdere literatuur zie: Second Report on Viscosity and Plasticity, blz. 29-37.

aanwezig is, zodat de kans, een molecuul-middelpunt in de buurt van een willekeurig molecuul aan te treffen, afhangt van de positie, die de moleculen t.o.v. elkaar innemen. Het is duidelijk, dat de plaatselijke dichtheid nu niet alleen een functie is van het volume, maar dat ook de temperatuur daarbij een rol zal spelen. Door een toenemen van de warmtebeweging van de moleculen zal de oriëntatie en dus de kristalstructuur vervaagd worden. Het optreden van een factor van Boltzmann in de plaatselijke dichtheid ¹⁾ is dan ook aannemelijk. We zullen in dit geval voor K moeten nemen:

$$K = \frac{V}{V-b} e^{\frac{B}{RT}}, \quad (10)$$

B is hierin een energie, die een maat is voor de structuur en die nog van de temperatuur en van de dichtheid kan afhangen. We zullen de grootheid B in het vervolg aanduiden als de structuur-energie.

De formule voor de viscositeit van een vloeistof wordt nu:

$$\eta = \frac{C \sqrt{T}}{V(V-b)} e^{\frac{B}{RT}}. \quad (11)$$

We constateren een duidelijke invloed van de temperatuur op de viscositeit. Deze invloed is groter al naarmate de vloeistof een meer uitgesproken inwendige structuur bezit.

We zullen aantonen, dat de hier besproken theorie de viscositeit van de vloeistof en van het dichte gas goed verklaart. Voor het gecompriëerde gas is door Gibson ²⁾ reeds aangetoond, dat de viscositeit daarvan uitstekend door de theorie van Enskog te verklaren is.

Velen hebben zich de laatste jaren bezig gehouden met onderzoekingen betreffende de structuur van vloeistoffen. Er is echter weinig overeenstemming in de verschillende opvattingen. Toch begint in het laatste decennium door het werk van Zernike en Prins, Bernal en Fowler, Ward, Stewart en Eyring ³⁾ een beter inzicht door te breken. Van belang is, dat de veelheid van

¹⁾ W. R. van Wijk en W. A. Seeder, *Physica*, 4, 1081, 1937.

²⁾ R. O. Gibson, Thesis Amsterdam 1933.

A. Michels und R. O. Gibson, *Proc. roy. Soc. London A* 134, 304, 1931.

³⁾ Zie voor literatuur: Second Report on Viscosity and Plasticity, blz. 30-37, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1-282, 1937, en *Nederl. Tijdschr. v. Natuurk.*, 194-237, 1940.

verschijnselen, die bij vloeistoffen waargenomen worden, zich laten verklaren door één enkele theorie betreffende de structuur van de vloeistof.

De beschreven theorie kan een basis vormen voor verder onderzoek. Uit de resultaten van de metingen zal echter blijken, dat de dichte vloeistof nieuwe moeilijkheden gaat bieden. Dit is niet te verwonderen, omdat dan de bijzondere aard van de moleculen steeds groter rol gaat spelen. Van belang is ook, dat het mogelijk wordt het verband tusschen viscositeit en chemische structuur beter te begrijpen. Vooral voor de techniek is dit van betekenis. Er is nagenoeg geen industrie, die niet met viscositeitsproblemen te maken heeft; een duidelijk beeld hiervan geeft Scott Blair ¹⁾ in zijn boek.

Met voorbeelden uit de smeerolieindustrie willen we dit toelichten. De gebruiker van smeerolie verlangt een olie, waarbij de invloed van de temperatuur op de viscositeit zoo klein mogelijk is. Hij moet dit eischen, omdat hij, wanneer zijn smeerolie bij lage temperatuur te groote viscositeit heeft, moeilijkheden zal onderkennen bij het starten van zijn machines. Aan de andere kant zal een te dunne olie bij hogere temperatuur onvoldoende smerende eigenschappen hebben. Wil de fabrikant doelbewust zijn product verbeteren, dan is voor hem inzicht in het verband tusschen chemische structuur en invloed van de temperatuur op de viscositeit van belang. Tevens is voor hem de mogelijkheid aanwezig om synthetische smeermiddelen te bereiden.

Ook de invloed van de druk op de viscositeit is voor de practijk van belang. In lagers kunnen op bepaalde plaatsen aanzienlijke drukken optreden. Vloeistoffen, waarvan de viscositeit op verschillende wijze van de druk afhangt kunnen zich in lagers verschillend gedragen, al hebben zij overigens gelijke eigenschappen.

Het tot stand komen van deze drukken in een lager is een gecompliceerd verschijnsel, waarop we, ter toelichting van het belang van een gedetailleerd onderzoek van de viscositeitsverschijnselen bij smeeroliën, nader in zullen gaan.

Beschouwen we daartoe het geval van een as draaiend in een kussenblok. Bij draaiing rolt de as tegen de binnenkant van het lager als het ware omhoog, totdat hij afglijden gaat. Bij verdere

¹⁾ G. W. Scott Blair, An introduction to industrial Rheology. Churchill Ltd., London 1938.

wenteling wordt het smeermiddel aan de bovenkant der draaiende as meegenomen en geperst in de wigvormig zich vernauwende ruimte tussen as en lager, waardoor een sterke toename van de druk optreedt. Tenslotte wordt het smeermiddel door het nauwste deel der spleet tussen as en kussenblok geperst, op welke plaats hoge drukken kunnen optreden. Vervolgens komt het in een zich verwijdende ruimte, in dit deel komen onderdrukken voor. De afstand tussen lager en as in het nauwste deel der spleet hangt af van de viscositeit van het smeermiddel en de belasting; wordt de afstand te klein, zodat uitstekende delen van de oppervlakken elkaar gaan raken dan kan het zgn. vreten optreden. Om dit te voorkomen moet men een smeermiddel van voldoende hoge viscositeit toepassen. Aan de andere kant mag de viscositeit van het smeermiddel niet te hoog worden omdat dan de energieabsorptie in het lager te groot wordt, waardoor het rendement ongunstig beïnvloed wordt en ook verwarming van het smeermiddel en dientengevolge verlaging van de viscositeit met de onaangename gevolgen daarvan, gaat optreden. Voor optimale smering zal men dus rekening hebben te houden met al deze feiten. Bovendien is het vreten nog afhankelijk van andere factoren. De aard van de metaaloppervlakken en ook de samenstelling van het smeermiddel, in het bijzonder wat betreft de erin aanwezige polaire stoffen, spelen hierbij een belangrijke rol.

Uit het voorgaande blijkt duidelijk, dat vermeerdering van de kennis omtrent de viscositeit van vlocistoffen niet alleen van belang is voor de wetenschap, maar dat hij noodzakelijk is voor de verdere ontwikkeling der techniek.

HOOFDSTUK II

METHODEN VOOR METING VAN DE VISCOSITEIT VAN VLOEISTOFFEN ONDER DRUK

De instrumenten door de verschillende onderzoekers¹⁾ gebruikt voor het meten van de viscositeit van vloeistoffen onder druk, kunnen we verdelen in drie groepen.

1. Door een capillaire buis, die de verbinding vormt tussen twee reservoirs, wordt een bekend volume vloeistof van het ene in het andere reservoir gestuurd. Uit de tijd, die hiervoor nodig is, wordt de viscositeit afgeleid. De overdruk voor het voortstuwende van de vloeistof wordt meestal door een kolom kwik verkregen. Uit het verbreken of sluiten van een stroomkring door het kwik kan dan geconstateerd worden, wanneer een zeker volume vloeistof de capillair gepasseerd heeft.

2. Een metaal vallichaam valt of rolt in een cilindrische buis, gevuld met de te onderzoeken vloeistof. Met behulp van een plaatsbepalingsmethode kan op twee plaatsen van de valweg het passeren van het vallichaam geconstateerd worden en zo kan de tijd, welke het vallichaam nodig heeft om zich over deze afstand voort te bewegen, bepaald worden. Uit deze tijd wordt de viscositeit berekend.

3. Tussen de cilinderwanden van twee coaxiale cilinders bevindt zich de te onderzoeken vloeistof. Wanneer één der beide cilinders een constante rotatiesnelheid heeft, wordt tengevolge van de inwendige wrijving van de vloeistof op de tweede cilinder een koppel uitgeoefend. Dit koppel wordt gemeten en is een maat voor de viscositeit.

Bij de bepaling van de keus, volgens welke van deze beginselen wij het instrument voor de door ons te verrichten metingen zouden construeren, hadden we allereerst rekening te houden met het feit, dat van de verschillende stoffen, die wij te onderzoeken hadden, slechts kleine hoeveelheden beschikbaar waren. Het was dus nood-

¹⁾ Voor een overzicht zie:

P. W. Bridgmann, *The physics of high pressure*, Bell and Sons, London 1931.

E. Hatschek, *Die Viskosität der Flüssigkeiten*, Steinkopff, Dresden & Leipzig, 1929, blz. 76.

R. B. Dow, *Phil. Mag. J. Sci. (V)* 28, 403, 1939.

zakelijk, onze viscosimeter een klein inwendig volume te geven. Tevens leverde dit het voordeel op, dat de apparatuur dan niet te omvangrijk werd. De gebruikelijke hoge-drukapparaten zijn merendeels zwaar en moeilijk te hanteren.

Een viscosimeter volgens de tweede groep, met een valbuis en een vallichaam van kleine afmetingen scheen ons de meest gunstige oplossing. Voorlopige proeven met glazen capillairen van circa 1 mm inwendige diameter als valbuis en een granaatvormig vallichaam gaven goede resultaten. Er zijn volgens dit beginsel twee instrumenten geconstrueerd. Het eerste, dat wij als viscosimeter I zullen aanduiden, bleek bij de metingen nog verschillende bezwaren te bezitten; het tweede, verbeterde instrument, viscosimeter II voldeed in alle opzichten. Daar wij beide instrumenten voor onze onderzoekingen gebruikt hebben, zullen we ze beide beschrijven.

Viscosimeter I.

Hierbij is als buis, waarin het vallichaam, een stalen naald, valt, een glazen capillair gebruikt. Met behulp van een electrisch apparaat kan, op twee plaatsen van de weg waarlangs het vallichaam zich voortbeweegt, het passeren ervan geconstateerd worden. Na afloop van een meting kan door wentelen van de bombe de naald weer in de beginstand gebracht worden. De verschillende onderdelen van het instrument zullen we in detail beschrijven.

Meetcapillair. Waar de spleet tussen vallichaam en capillair bij vele der proeven slechts 0,03 mm bedroeg, is het wel duidelijk, dat aan de cilindrische vorm van deze onderdelen hoge eisen werden gesteld. Nu zijn er in de handel glazen capillairen van zeer nauwkeurige inwendige diameter te krijgen, de zgn. *KPG* capillairen van Schott. Deze voldeden, wat cilindrische vorm betreft, zeer goed, echter bleken ze tenslotte voor ons doel ongeschikt. Dit kwam doordat aan het binnenoppervlak vele kleine blaasjes in het glas zitten. Het ontstaan van die blaasjes is begrijpelijk, doordat de capillairen op de volgende wijze vervaardigd worden.

In een glazen capillair van ruim 1 mm inwendige diameter wordt een nauwkeurig geslepen stalen doorn van 1 mm diameter gebracht. Vervolgens wordt de glazen buis geëvacueerd en aan beide einden dichtgesmolten, waarna hij in een oven boven de verwekings-temperatuur van het glas verhit wordt. Hierdoor krimpt de glas-mantel om de doorn. Na afkoelen kan de doorn, daar deze meer

gekrompen is dan de glasbuis, er uit getrokken worden. Waarschijnlijk ontstaan de genoemde blaasjes, doordat gas bij de hoge temperatuur vrij komt. De firma Schott bleek niet in staat capillairen te leveren, waarin geen blaasjes zaten. Deze blaasjes maakten de capillairen voor ons doel ongeschikt. Immers in de blaasjes hoopt zich een kleine hoeveelheid van de vloeistof, die zich in de capillair bevindt, op. Bij het schoonmaken is die practisch niet te verwijderen. Wordt later een nieuwe vulling in het apparaat gebracht, dan diffundeert de inhoud van de blaasjes langzaam in de capillair en geeft dientengevolge bij de metingen verkeerde uitkomsten. De juistheid van deze opvatting werd gecontroleerd door een oplossing van een kleurstof in de capillair te brengen. Men kon zien, dat de blaasjes zich vulden met de gekleurde oplossing. Brachten we daarna schoon water in de capillair dan kon men de kleurstof langzaam uit de blaasjes zien diffunderen.

Ter vermindering van dit euvel was het noodzakelijk glazen capillairen, die op normale wijze getrokken waren, te gebruiken. Deze zijn echter zelden rond en hebben niet overal dezelfde diameter. Uit een vijftigtal werden met behulp van fotografische opnamen van de uiteinden de exemplaren gezocht, die rond waren. Vervolgens werden hieruit die capillairen uitgezocht, die over een lengte van 30 cm gelijkmatig van diameter waren (verschil in diameter kleiner dan 0,02 mm). Slechts twee stukken capillair bleken bruikbaar te zijn.

Vallichaam. Hiervoor werd een granaatvormige stalen naald gebruikt met puntige voorzijde en bolronde achterkant. Dit bleek na vele experimenten met verschillende vormen, de meest geschikte. Bij deze proeven namen we waar, dat het verschil maakt of het vallichaam met de punt naar voren, dan wel met de bolronde zijde naar voren valt. In het eerste geval zoekt de punt als het ware de as van de capillair en valt zonder slingerbewegingen, terwijl in het andere geval de naald een onregelmatig slingerende beweging maakt. De totale lengte (zie fig. 2) bedroeg ongeveer 12 mm, het cilindrische deel had een lengte van 8 mm. De diameter was verschillend al naar gelang van de viscositeit van de te onderzoeken vloeistof. Grote aandacht moest besteed worden aan het zeer zorgvuldig polijsten. Een minutieus werk was ook het slijpen van de naalden. Ze werden uit grammofoonnaalden gemaakt; deze

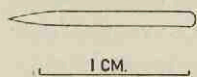


Fig. 2. Vallichaam.

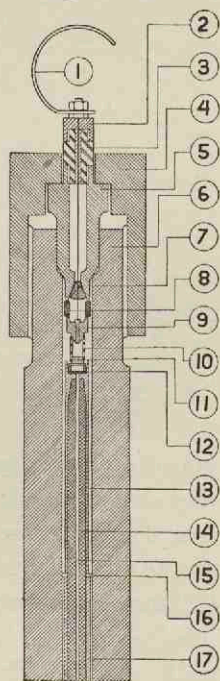
werden eerst op een horlogemakersdraaibank met behulp van een snel roterende Arkansas-steen op maat geslepen en vervolgens met chroom oxyde gepolijst.

Bepaling van de valtijd. Bij viscositeitsmetingen van vloeistoffen onder niet te hoge druk, behoeft de glazen capillair geen uitwendige bescherming en kan het passeren van twee merkstrepen door het vallichaam visueel waargenomen worden. Anders is dit echter bij metingen onder hoge druk, daar men geen glazen capillairen kan construeren, die tegen een druk van 1500 kg/cm^2 bestand zijn. De capillair moest zich dus bevinden in een met vloeistof gevulde stalen bombe en er moest één of andere indirecte methode gezocht worden om het passeren van twee vaste punten door het vallichaam te constateren. De methode van Bridgman en anderen, waarbij het vallichaam een contact sluit en verbreekt, is bij lichte vallichamen niet meer bruikbaar. Daarentegen is de door Versluys, Michels en Gerver ¹⁾ en reeds eerder door Suge ²⁾ gevolgde methode, waarbij het vallichaam door een condensator valt en de capaciteitsverandering bij het passeren door de condensator waargenomen kan worden, zeer geschikt. De wijze waarop door ons deze methode technisch uitgevoerd werd, wordt toegelicht door fig. 3, voor-

Fig. 3

Doorsnede door het bovendee van de viscosimeterbombe.
($\frac{1}{3}$ ware grootte)

1. Beugel, die het contact vormt met de geleidingen naar het meetinstrument.
2. Dop van messing, die dient voor het vastzetten van de beugel.
3. Cylinder van isolatiemateriaal.
4. Schroefkop voor het vastzetten van de doorvoering op de bombe.
5. Metalen lichaam van de doorvoering.
6. Stalen bombe.
7. Glazenprop, waarin de insmeltdraad gesmolten is.
8. Glazen steunstukjes.
9. Dop, waaraan de insmeltdraad bevestigd zit.
10. Veer.
11. Houdertje met veertjes, die contact maken met de dop.
12. Filterplaatje van gesinterd glas.
13. Stalen dop.
14. Glazen capillair.
15. Vallichaam.
16. Porceleinen isolatiering.
17. Stalen buis.



¹⁾ J. Versluys, A. Michels & J. Gerver, *Physica*, 3, 1093, 1936.

²⁾ Y. Suge, *Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo*, 10, 146, 1931.

stellende een doorsnede door het bovendee van de bombe met de meetcapillair.

De glazen capillair (14) bevindt zich in een stalen bombe (6). Om het middendeel van de capillair is een nauwsluitende stalen buis (17) aangebracht. Om zeker te zijn van een goed electricch contact tuschen deze buis en de wand van de bombe, zijn op deze buis een drietal veertjes aangebracht. Op de beide uiteinden van de capillair zitten als slijpstuk twee dunwandige stalen doppen (13). Deze maken evenwel generlei contact met de wand van de bombe. De stalen buis en de dop zijn door porceleinen ringen (16) van elkaar gescheiden. Het moment van het passeren van het vallichaam bij de porceleinen ring (15) wordt nu bepaald met behulp van de capaciteitsverandering van de electrode (13) t.o.v. (17). Een speciaal geconstrueerde electriche doorvoering (fig. 4 en 5) zorgt voor een

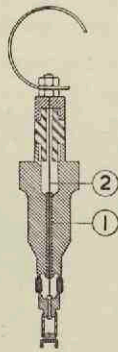


Fig. 4

Electriche doorvoering met
ingesmolten glasilolatie.

1. Ingesmolten glas.
2. Platinadraad.

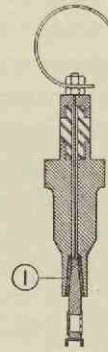


Fig. 5

Electriche doorvoering met
conus van isolatiemateriaal.

1. Conus van porcelein,
kwarts of agaat.

geïsoleerde verbinding van deze doppen met het instrument, waarmee de veranderingen van de capaciteit geconstateerd kunnen worden. Dit instrument, een Diëlcometer van Haardt, zal op de volgende bladzijden besproken worden. De wijze, waarop het vallichaam een capaciteitsverandering teweeg brengt, wordt toegelicht met behulp van het schema van fig. 6. Hierin is (4) de stalen buis, welke de capillair omsluit en welke verbonden is met een aansluitklem van de diëlcometer. De beide doppen (2) en (6) zijn door middel van geïsoleerde electriche doorvoeringen door de bombe-

wand geleidend, (8) en (11) met de tweede aansluitklem van de diëlcrometer verbonden. Bij het gaan van het vallichaam door de scheiding (3 en 5) tusschen de doppen en de buis verandert de capaciteit van het aan de diëlcrometer aangesloten systeem. Tengevolge van deze capaciteitsverandering slaat de milliampèremeter (10)

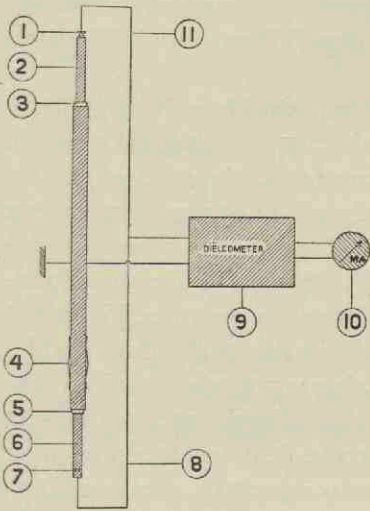


Fig. 6

Schakelschema van viscosimeter I.

1. Schroefdoop voor het afsluiten van de capillair.
2. Stalen dop op de capillair.
3. Porceleinen isolatiering.
4. Stalen mantel, waarin de capillair past en waaraan drie veren bevestigd zijn.
5. Porceleinen isolatiering.
6. Stalen dop.
7. Plaatje van gesinterd glas.
8. Verbinding met de Diëlcrometer.
9. Diëlcrometer.
10. Milli-ampèremeter.
11. Verbinding met de Diëlcrometer.

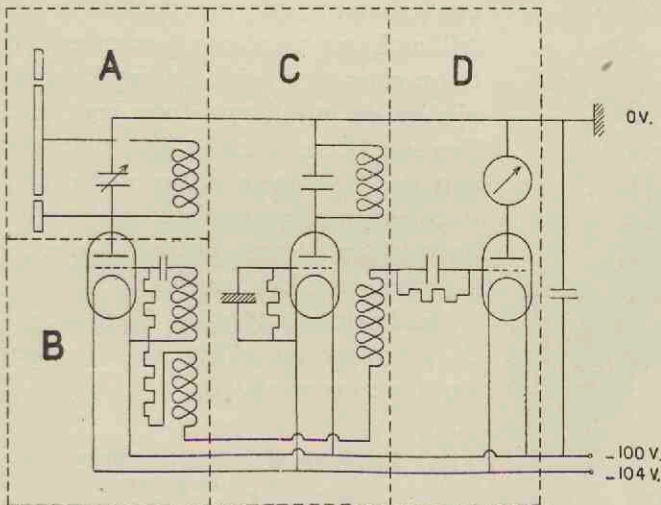


Fig. 7

Schakelschema van de Diëlcrometer.

- A. Trillingskring, waarin de viscosimeter opgenomen is.
- B. Generator, waarvan A deel uitmaakt.
- C. Generator van constante frequentie met een kwartskristal.
- D. Detector.

uit. De tijd, die verloopt tussen het passeren van het vallichaam bij (3) en bij (5) wordt met een stopwatch gemeten. Beter kan men zich waarschijnlijk de gang van zaken voorstellen met behulp van fig. 3, waar de bombe in doorsnede getekend is en het vallichaam (15) juist bij de scheiding tusschen de dop (13) en de buis (17) aangekomen is.

Het schakelschema van de Diëlcometer van Haardt is in fig. 7 weergegeven. De uitwendig aan te sluiten capaciteit maakt met de variabele capaciteit in het apparaat en een vaste spoel deel uit van een trillingskring (A). Deze trillingskring is opgenomen in een generatorschakeling (B). Het gedeelte C is een generator van constante frequentie met kwartskristal ($2 \cdot 10^6$ Hertz). De wisselspanningen opgewekt in de delen B en C worden gezamenlijk op het rooster van een roosterdetector gebracht (gedeelte D). Door middel van de milliampèremeter in de plaatkring van de detector kan zeer nauwkeurig waargenomen worden, of de trillingskringen al dan niet interfereren. Ook kan in de plaatkring van de detector een telefoon geschakeld worden en kan men de toon waarnemen, die door interferentie van de beide trillingskringen ontstaat. Met een variabele

condensator wordt de capaciteit in de eerste trillingskring dusdanig veranderd, dat de frequenties der beide trillingskringen gelijk zijn en de interferentietoon juist verdwijnt. Een zeer kleine verandering van de uitwendig aan de diëlcometer aangesloten capaciteit doet een interferentietoon ontstaan, die met de telefoon of met de milli- ampèremeter waargenomen kan worden.

Bombe en hulppapparaten. Een overzicht van de algemene opstelling van de apparatuur wordt gegeven in fig. 8.

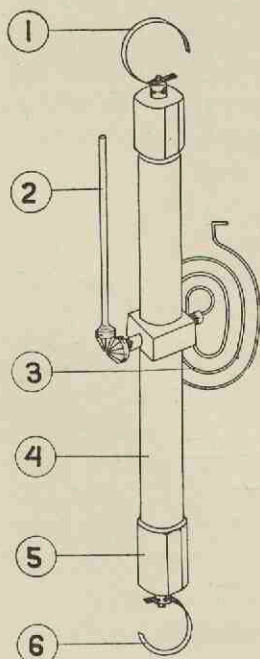


Fig. 8

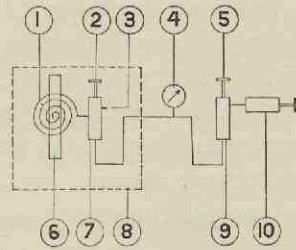
Bombe van de viscosimeter in aanzicht.
(ca $\frac{1}{6}$ ware grootte)

1. Veer voor de elektrische aansluiting.
2. As met conisch tandwiel voor het omdraaien van de bombe.
3. Spiraalvormig gewonden hoge-drukcapillair.
4. Bombe.
5. Schroefdop voor het vastzetten van de elektrische doorvoering.
6. Veer — zie 1.

Fig. 9

Schema van de opstelling van de viscosimeter I.

1. Spiraalvormig gewonden hoge-drukcapillair.
2. Afsluiter.
3. Aansluiting voor het vullen van het apparaat.
4. Manometer.
5. Afsluiter.
6. Viscosimeterbombe.
7. Kwikvat.
8. Thermostaat.
9. Kwikvat.
10. Schroefcompressor.



Door draaien van de as (2) met de conische tandwielen kan de bombe (4) 180° gedraaid worden, zodat het vallichaam, nadat het gevallen is, door het omdraaien van de bombe weer in zijn beginstand gebracht kan worden. Bij (1) en (6) bevinden zich de veren, die in de meetstand contact maken met de leidingen naar de diëlcometer. De spiraalvormig gewonden hoge-drukcapillair (3) maakt draaiing van de bombe mogelijk, zonder dat ook draaiing van de rest van de apparatuur noodzakelijk is.

De hoge druk wordt verkregen met behulp van een schroefcompressor (10), zie fig. 9. Deze bestaat uit een stalen zuiger, die door een schroef in een met vloeistof gevulde cilinder voortbewogen kan worden. Voor de goede afdichting tussen de zuiger en de cilinder zorgt een pakking uit de handel, die uit speciaal gevormde leren manchetten met grafiet bestaat. De compressor is gevuld met een zware smeerolie. Omdat de olie op kan lossen in de te onderzoeken vloeistoffen, is kwik als drukoverbrengingsvloeistof tussengeschaakeld. Het grensvlak smeerolie - kwik bevindt zich in het vat (9) met afsluiter (5); het grensvlak tussen het kwik en de te onderzoeken vloeistof in het kwikvat (7). Bij (4) is een manometer aangesloten voor het aflezen van de druk. Deze manometer, een veermanometer van Schäfer en Buddenberg, werd in het Van der Waals-laboratorium¹⁾ met een drukbalans geijkt. Aan het kwikvat (7) bevindt zich een leiding (3), waardoor de bombe met de te onderzoeken vloeistof gevuld wordt. Daarna kan deze leiding met een afsluiter gesloten worden. De viscosimeter (6) en het kwikvat (7) bevinden zich in een grote oliethermostaat (8). Met behulp van een contactthermometer volgens Jungheim en een relais is de elektrische verwarming van de thermostaat zo te regelen, dat de temperatuur op enkele tiende graden Celsius constant blijft.

¹⁾ Prof. Dr A. Michels betuigen wij hiervoor ook te dezer plaatse onze dank.

Vullen van het apparaat. De wijze van vullen was verschillend al naar gelang de te onderzoeken vloeistof bij kamertemperatuur gasvormig of vloeibaar was. In het eerste geval werd de viscosimeterbombe met de toevoerleiding naar de bombe geëvacueerd, vervolgens werd een hoeveelheid gas in de apparatuur gelaten en weer geëvacueerd; daarna werd de apparatuur door overdestilleren uit de voorraadbombe gevuld. In die gevallen, waar vermoed werd, dat zich nog geringe hoeveelheden vluchtige verontreinigingen in de te onderzoeken stof (in de voorraadbombe) bevonden, werd uit de vloeistoffase gevuld. Dit geschiedde door de bombe ondersteboven te zetten en de afsluiter te openen, waardoor de vloeistof uit de bombe in de geëvacueerde apparatuur liep. Is de stof onder normale omstandigheden vloeibaar, dan werd de apparatuur geëvacueerd, de afsluiter naar de vacuümleiding gesloten en via een tweede afsluiter de vloeistof in het apparaat toegelaten. Ook nu werd eerst met een kleine hoeveelheid damp van de vloeistof gespoeld.

Schoonmaken van het apparaat. Zeer grote zorg moest besteed worden aan het reinigen van het apparaat en er moesten bijzondere maatregelen genomen worden om te voorkomen, dat fijne stofdeeltjes in de meetcapillair drongen. De beide doppen waren daartoe voorzien van slijpstukken — evenals de meetcapillair, waar ze op passen — zodat deze gedemonteerd kon worden en de glazen capillair in een oplossing van kaliumbichromaat in sterk zwavelzuur gereinigd kon worden. De ene dop was met een schroefdopje gesloten, in de andere dop was een glasfilterplaatje van gesinterd glas aangebracht, waardoor de te onderzoeken vloeistof moest passeeren voor ze in de capillair kwam. Ook bij het in elkaar zetten en het inbrengen van het vallichaam in de capillair moest zeer zorgvuldig vermeden worden, dat stofdeeltjes in de capillair kwamen. Daartoe werd het vallichaam door een dun stuk perkamentpapier gestoken, waardoor alle stofdeeltjes op het papier achter bleven. Ook bij de kleinste spleetwijdten (0,015 mm) kreeg men bij zorgvuldig werken goed reproduceerbare resultaten.

Deze kleine spleetwijdten zijn echter niet toegepast bij de boven beschreven apparatuur doch bij viscosimeter II. Door te grote afwijking van de cilindervorm der glazen capillairen was dit bij de eerste opstelling niet mogelijk.

Meting en ijking.

De viscositeit van een vloeistof wordt dus berekend uit de tijd welke het vallichaam nodig heeft over een gegeven afstand te vallen. In geval geen turbulenties optreden bestaat tussen de valtijd t en de viscositeit η de volgende betrekking:

$$\eta = C(d_1 - d_2)t, \quad (12)$$

waarin C een constante is welke samenhangt met de spleetwijdte, de diameter van de capillair en de lengte van het vallichaam, terwijl d_1 de dichtheid van het vallichaam en d_2 de dichtheid van de vloeistof is. Kennen we dus van een ijkvloeistof de viscositeit en de dichtheid dan kunnen we uit de valtijd voor een gegeven combinatie van capillair en vallichaam de waarde van de constante C bepalen. Met behulp daarvan kan vervolgens voor een willekeurige vloeistof uit de valtijd en de dichtheid de viscositeit berekend worden.

De viscositeit van de ijkvloeistoffen wordt met behulp van een Besa-viscosimeter ¹⁾ gemeten, d.i. een standaard viscosimeter van glas, waarbij een bekende hoeveelheid vloeistof van een hoger gelegen naar een lager gelegen reservoir stroomt, en de tijd, hiervoor nodig, gemeten wordt. Deze Besa-viscosimeters zijn op hun beurt met behulp van ijkvloeistoffen door een ijkinstituut geijkt. Een absolute ijking van de apparatuur is dus niet verricht en is met het oog op de betrekkelijk geringe nauwkeurigheid der metingen (ca. 2 %) niet nodig. Aan de absolute waarde van viscositeitsmetingen moet men voorlopig nog niet al te grote betekenis hechten, aangezien dergelijke metingen nog steeds grote moeilijkheden opleveren. Als toelichting hiervan het volgende resultaat. Door de 4 belangrijkste ijkinstituten (PTR, Teddington, Poids et Mesures en Bureau of Standards) werd de viscositeit van eenzelfde olie gemeten. De gevonden waarden lagen tot 4 % uiteen.

Voor de bepaling van de viscositeit van een vloeistof met behulp van bovenstaande formule is het nodig de dichtheid van het vallichaam te kennen en tevens de dichtheid van de vloeistof. Het bepalen van de dichtheid van een dergelijk klein lichaam als de hier gebruikte vallichamen, was een minutieus werk. Daartoe werd een zeer kleine pyknometer geconstrueerd (zie fig. 10), waarin het vallichaam juist paste. De dichtheid werd bepaald met behulp van

¹⁾ E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1929, blz. 46, fig. 18.

wegingen van de pyknometer op een microbalans, eerst gevuld met een vloeistof van bekend specifiek volume (dimethylphthalaat) en vervolgens gevuld met het vallichaam en deze vloeistof. Uit deze wegingen en het gewicht van het vallichaam kan de dichtheid berekend worden. De resultaten van deze metingen waren binnen 1 % reproduceerbaar. De bepaling van het specifiek volume van de onderzochte vloeistoffen wordt besproken in hoofdstuk III.

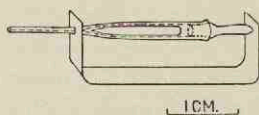


Fig. 10
Pyknometer met vallichaam.

Bij het berekenen van de viscositeit van een vloeistof uit de valtijd moesten correcties aangebracht worden voor de vervorming van capillair en vallichaam tengevolge van de hoge druk. Hierbij werd gebruik gemaakt van het werk van Lawaczek en Heinze ¹⁾.

Door hen is, zowel experimenteel als theoretisch, nagegaan, op welke wijze de constante C uit form. 12 afhangt van de spleetwijdte, de diameter en de lengte van het vallichaam. Lawaczek vond hiervoor de volgende betrekking:

$$\eta = t (d_1 - d_2) \frac{d\delta^3}{S \{3(d + 2\delta)^2 + 4\delta^2\}} \text{ g/sec/cm}^{-2}.$$

Hierin is t de valtijd, s de valhoogte, d_1 en d_2 resp. dichtheid van vallichaam en vloeistof, d de diameter van het vallichaam en δ de spleetwijdte. Met behulp van deze formule werd nagegaan welke vervorming capillair en vallichaam ondergaan tengevolge van de druk en de temperatuur. Hierbij werd gebruik gemaakt van uit de literatuur bekende waarden voor de uitzettingscoëfficiënt en de compressibiliteit van capillair en vallichaam. Na invulling vinden we dat de constante C op de volgende wijze van de druk en de temperatuur afhangt:

$$C' = C \left\{ 1 + \left(\frac{d}{2\delta} (\kappa_{vall} - \kappa_{gl}) - \frac{\kappa_{vall}}{3} \right) \right\} p + \left\{ \frac{3d}{2\delta} (\lambda_{vall} - \lambda_{gl}) + \lambda_{vall} \right\} T.$$

Hierin zijn κ_{vall} en κ_{gl} de compressibiliteitscoëfficiënten resp. van het vallichaam en de capillair, terwijl λ_{vall} en λ_{gl} de overeenkomstige uitzettingscoëfficiënten zijn.

De elektrische doorvoeringen (zie blz. 18) hebben bij deze apparatuur grote moeilijkheden opgeleverd. Verschillende uitvoeringen werden geprobeerd, waarvan hier een overzicht volgt.

¹⁾ H. Heinze, Diss. Charlottenburg, 1925.
Lawaczek, Z. VDI. 63, 677, 1919.

De eerste proeven werden verricht met een electrode, bestaande uit Poldi AKX staal; dit is een chroomnikkelstaal, dat goed met glas versmolten kan worden. In de doorvoering (zie fig. 4) is een gat geboord (1). Hier werd een platinadraad (2), waaromheen een laagje glas aangebracht is, ingesmolten. Deze electrode voldeed niet, omdat ze na een serie proeven meestal lekte. Daarna werd een methode geprobeerd, die ook reeds door andere onderzoekers is gevolgd (fig. 5), waarbij een conus van isolatiemateriaal (1) in een conisch gat ingeslepen wordt. Hiermee werden evenmin goede resultaten verkregen. Verschillende stoffen werden als isolatiemateriaal geprobeerd — nl. porcelein, kwarts en agaat — de beide laatstgenoemde om hun hoge drukvastheid. Voor de doorvoering werd een metaal van kleine uitzettingscoëfficiënt gebruikt. De levensduur van deze doorvoeringen was eveneens gering. Waarschijnlijk is hiervan het grote temperatuurtraject, waarin ze gebruikt moesten worden, de oorzaak. Ook werd nog aan de Philips Gloeilampenfabrieken gevraagd, of daar een voor ons doel bijzonder geschikte glas-metaal-combinatie beschikbaar was. Een schets van de electrode, zoals deze door de genoemde fabriek voor ons gemaakt werd, geven we in fig. 3. Het isolerende deel van de doorvoering (5), die tegen hoge druk bestand is, bestaat hier uit een conische prop glas (7), waarin een metaaldraad gesmolten is. Ter isolatie van de dop (9) met veer (10), die het contact vormt met het slijpstuk (13) op de glazen capillair, zijn een drietal glazen voetjes (8) aangebracht. Op de doorvoeringen ondersteunt een cilindrisch stuk isolatiemateriaal (3) de dop (2) met veer (1). De doorvoering wordt met behulp van een schroefdop (4) op de bombe (6) gedrukt, waarbij de afdichting tegen de hoge druk verkregen wordt door twee conussen van verschillende helling resp. aan de bombe en aan de doorvoering aan te brengen. Ook deze electrode lekte vrij spoedig. Gezocht werd daarom naar een methode om de plaats van het vallichaam te bepalen zonder daarbij van elektrische doorvoeringen gebruik te hoeven maken. Indien mogelijk moest men echter vasthouden aan het principe van een klein vallichaam, dat valt in een capillaire buis, omdat bij deze methode een kleine hoeveelheid vloeistof voor een meting gebruikt kon worden.

Viscosimeter II.

De methode voor het waarnemen van het passeren van het vallichaam, die voor deze viscosimeter door ons ontwikkeld werd en die hieronder beschreven wordt, voldeed zeer goed.

Bepaling van de valtijd. Zoals bekend, verandert de wisselstroomweerstand van een spoel, wanneer daarin een metalen voorwerp wordt gebracht en in het bijzonder, waar dit een ferromagnetisch voorwerp is. Wanneer dit in het oog gehouden wordt, kan het pas-

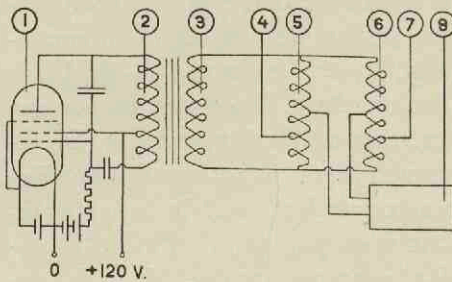


Fig. 11

Schakelschema van viscosimeter II.

1. Schermroosterlamp voor de wisselstroomgenerator (KL 4).
2. Primaire van een transformator (6000 windingen en 250 windingen voor de terugkoppeling).
3. Secundaire van een transformator (2000 windingen).
- 4-7. Spoelen (6000 windingen per spoel).
8. Wisselstroommeetinstrument (Philips oscillograaf).

seren van het vallichaam op de volgende wijze nauwkeurig geconstateerd worden. Vier onderling gelijke spoelen zijn in een brug van Wheatstone opgenomen (zie fig. 11). Hiervan zijn spoel 4 en 5 tegen elkaar geschakeld, evenals spoel 6 en 7. De brug wordt met wisselstroom van 1000 perioden gevoed. Doordat hij bestaat uit vier gelijke spoelen, is hij in evenwicht. Wordt in één der spoelen een stalen cilindertje, in casu het vallichaam, gebracht, dan is het evenwicht tussen de wisselstroomweerstand

verbroken en slaat de wisselstroomindicator (8) uit. Bevindt het vallichaam zich echter midden tussen de spoelen (4) en (5) dan is de verandering van de wisselstroomweerstand van de beide spoelen gelijk en is de brug weer in evenwicht. Het uitslaan van het wisselstroommeetinstrument bij het passeren van het vallichaam verloopt, zoals in fig. 12 is weergegeven. Het minimum A is zeer scherp waar te nemen.

Bij de praktische uitvoering zijn de paren spoelen (4) en (5), en (6) met (7) om een dikwandige capillair van roestvrij staal aangebracht (zie hiervoor (12) en (13) in fig. 13). Dit materiaal is gekozen, omdat het niet ferromagnetisch is. De aanwezigheid van de buis van roestvrij staal geeft alleen een geringe demping van de spoelen, die echter voor alle vier gelijk is. Roestvrij staal heeft nog

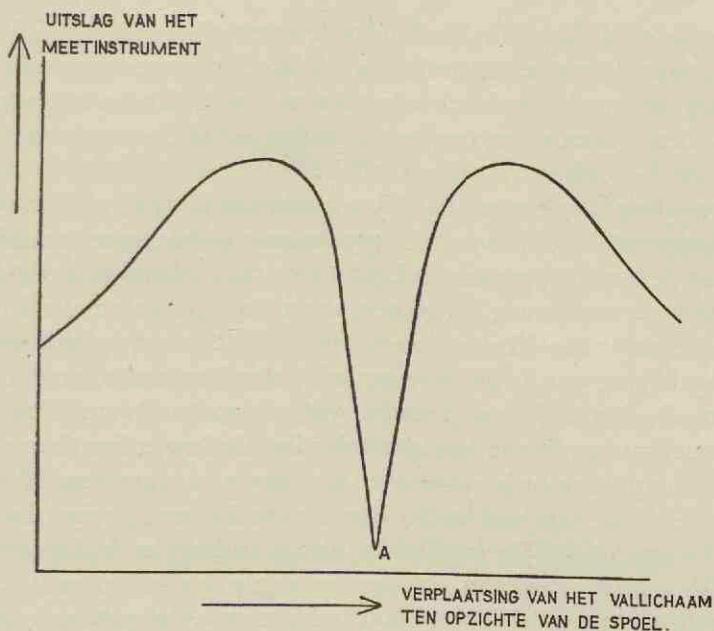


Fig. 12

De verandering van de uitslag van het wisselstroommeetinstrument bij het passeren van het vallichaam door de dubbele spoel.

andere voordelen. Door zijn goede bestendigheid tegen corrosie traden geen moeilijkheden als gevolg daarvan op. Bovendien heeft het nog goede sterkte eigenschappen bij lage temperatuur (-150°C). Aangezien metingen bij lage temperatuur ook op het programma stonden, telde deze overweging mee bij de keuze van het materiaal.

Als wisselstroombron is een lampgenerator (1) zie fig. 11, gebruikt. De trillingskring bestaat uit de primaire (2) van een transformator met twee condensatoren, waarbij een gemengd inductief-capacitieve terugkoppeling toegepast is. De brug van Wheatstone is aan de secundaire van de transformator aangesloten. Als wisselstroomindicator doet gewoonlijk een Philips kathodestraaloscillograaf (8) dienst. De voor de generator benodigde gelijkspanning is uit een met Neonlampen gestabiliseerd plaatsspanningsapparaat verkregen.

Eveneens werd geprobeerd de brug met wisselnetspanning te voeden. — Dit ging uitstekend, wanneer een vibratiegalvanometer als indicator in de brug gebruikt werd. Het bleek niet mogelijk wisselspanning van belangrijk hoger frequentie dan 1000 voor de

voeding te gebruiken, omdat dan in de roestvrij stalen capillair te sterke Foucaultstromen optraden, waardoor het magnetisch wisselveld van de spoelen te sterk afgeschermd werd. De in het voorgaande beschreven wijze van meten zullen we in het vervolg aanduiden als de „dubbele spoelmethode”.

Meetcapillair. Wij geven eerst bijzonderheden betreffende één van de belangrijkste delen van de apparatuur — de meetcapillair. Zoals uit de beschrijving van de bij dit apparaat gebruikte methode, voor het waarnemen van het passeren van het vallichaam, duidelijk is, kon niet meer een dikwandige glazen capillair in een stalen bombe met nog dikkere wand, als meetcapillair gebruikt worden, omdat de spoelen, die dan nodig zouden zijn, veel te groot werden. Daarom werd een dunwandige stalen buis gebruikt. De inwendige diameter van deze capillaire buis moest over een lengte van ongeveer 30 cm op enkele duizendste millimeter constant van diameter zijn. In de handel waren dergelijke capillairen niet te verkrijgen. We moesten deze dus zelf vervaardigen. Zij werden van nieuw-zilver gemaakt, omdat dit materiaal zich goed laat trekken en weinig corrosie vertoont. De capillairen werden als uitwendig ronde buizen uit de handel betrokken; inwendig waren deze buizen echter allesbehalve rond. De binnenwand had een gebobbelde structuur door het opstulpen van het materiaal gedurende het trekken. We hebben getracht ze te verbeteren door er een doorn doorheen te trekken. Het binnenoppervlak werd door deze bewerking echter niet volkomen glad. De plooien in het binnenoppervlak werden wel weggedrukt, maar er bleven kleine holten in de wand over. Vermoedelijk was de oorzaak hiervan dat het materiaal vrij uit kon zetten. Om dit te voorkomen werd ter hoogte waar de trekdoorn zich in de capillair bevond, aan de buitenkant een stalen plaat met een gat van speciale vorm om de capillair aangebracht. Door de capillair in een tang in de draaibank te vatten en de trekdoorn met de trekplaat in een houder in het support van de draaibank vast te zetten en vervolgens het support langzaam en eenparig door de „Leitspindel” voort te bewegen, kon een goede meetcapillair verkregen worden. Als smeermiddel bij het trekken bleek ricinusolie zeer geschikt.

Aan het maken van de trekdoorns is grote zorg besteed. Ze werden uit speciaal natuurhard staal met fijne kristalstructuur gemaakt. Een draad van dit staal werd over het grootste deel van zijn lengte electrolytisch afgeëtst, totdat de diameter iets kleiner was dan de

inwendige diameter van de capillairen. Aan het dikkere uiteinde werd een knobbel geslepen, die hoogglanzend gepolijst werd.

Bij metingen van de viscositeit van ammoniak bleek nieuw-zilver nog te veel te corroderen. Voor dit doel werd daarom een capillair van platina met 10 % iridium gemaakt. Dit leverde moeilijkheden op, omdat platina niet zo gemakkelijk te trekken is. Een ervaren fabrikant van platina buizen kon er niet in slagen capillairen, die aan de door ons gestelde eisen voldeden, te vervaardigen. Het is ons na veel proberen gelukt een capillair, die wel aan de eisen voldeed, te maken. ¹⁾ Als smeermiddel bij het trekken is paraffineolie, waaraan aluminiumstearaat en stearinezuur was toegevoegd, gebruikt. Het is mogelijk bij metingen met deze capillair spleetwijdten van 0,015 mm te gebruiken en op deze wijze ook de viscositeit van gasen nauwkeurig te meten. De nauwkeurigheid van de diameter schatten we op enkele duizendste millimeter.

Beschrijven we nu de bouw van viscosimeter II, welke in fig. 13 is afgebeeld.

In de bombe (5) bevinden zich twee boringen, die door een nauw kanaal verbonden zijn. In de linker boring is een afsluiter gemonteerd, in de rechter bevindt zich de aansluiting naar compressor en manometer (1). De afsluiter is op bijzondere wijze geconstrueerd. In de gebruikelijke naaldafsluiters wordt de afdichting tegen de buitenlucht verkregen door middel van pakking. Uit deze pakking kan gemakkelijk vet oplossen in de te onderzoeken vloeistof, die via deze afsluiter in de apparatuur toegelaten wordt. Het is daarom wenselijk een afsluiter zonder pakking te gebruiken. Dit is bereikt door een verende, dunwandige buis van tombak aan te brengen met evenwijdige ringvormige plooiën in het oppervlak van de buis, waardoor deze in de lengterichting gemakkelijk uitgerekt kan worden.

Voor deze afsluiter is een drievoudige verende buis toegepast; de wand daarvan bestaat uit drie gegolfde buizen, die over elkaar zijn aangebracht. Op welke wijze hierdoor de pakking vervangen is, zal uit de tekening duidelijk zijn. Aan de onderzijde is de verende buis verbonden met de vassing voor de conische pen (6), die de toe-

¹⁾ Bijzondere dank ben ik de Heren Mekenkamp en Stom van de instrumentmakerij van het Laboratorium der Bataafse Petroleum Maatschappij verschuldigd voor de volharding waarmee en de wijze waarop ze de vele technische moeilijkheden opgelost hebben.

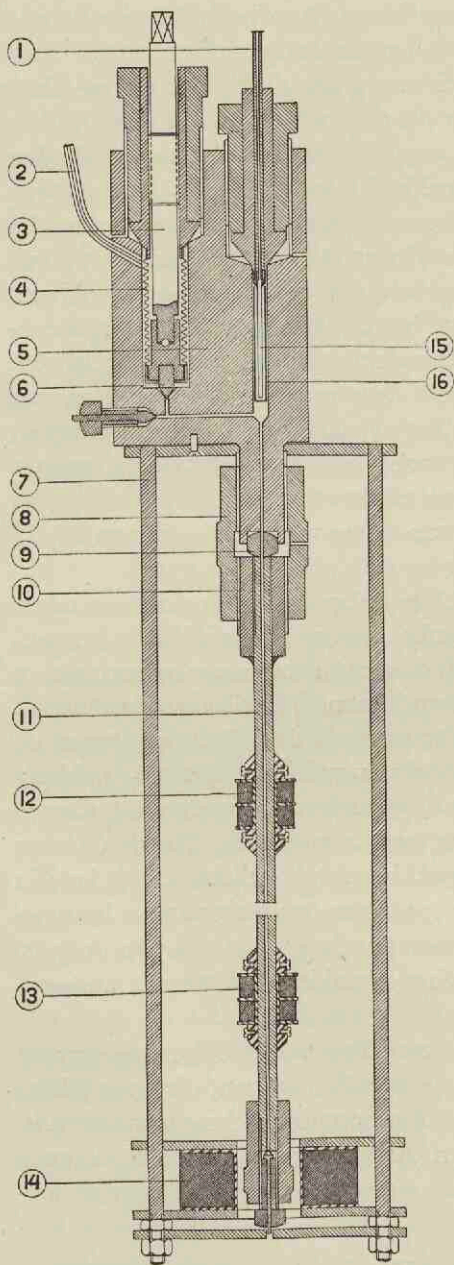


Fig. 13

Doorsnede van viscosimeter II.
($\frac{1}{3}$ ware grootte)

1. Aansluiting naar de compressor en de manometer.
2. Aansluiting voor het vullen van het apparaat.
3. Stang met schroefdraad voor het sluiten van de afsluiter.
4. Veerlichaam.
5. Bombe.
6. Conische pen van de afsluiter.
7. Geleidstangen voor de ophaal-spoel.
8. Wartel voor het aansluiten van de capillair aan de bombe.
9. Lensring.
10. Boveneinde van de hogedruk-capillair.
11. Hogedrukcapillair, waarin de valbuis van platina geplaatst wordt (totale lengte 30 cm).
12. Dubbele spoel.
13. Dubbele spoel.
14. Ophaalspoel.
15. Dunne capillair.
16. Cylindrisch vaatje.

voer afsluit, aan de andere zijde aan een conus, die met een drukschroef in de apparatuur bevestigd kan worden. Door de pen (3) met schroefdraad kan de stift (6) een op- en neergaande beweging maken.

De capillair, die de aansluiting vormt met de manometer en de compressor eindigt in de rechtse boring. Er is een dunne capillair (15) aan bevestigd. Tevens zit in de boring een cilindrisch vaatje (16). De bedoeling van deze constructie is, het kwik, dat dient om de druk over te brengen, in het vaatje terecht te doen komen en bij het afdalen van de druk het kwik weer in de toevoerleiding te krijgen. Bij zeer lage temperatuur kan kwik natuurlijk niet gebruikt worden om de druk over te brengen, het wordt dan vervangen door een lichaam geconstrueerd van dun metaalblad, dat onder druk expanderen kan; daartoe kan er iso-pentaaan in geperst worden. Iso-pentaaan toch is een vloeistof met zeer laag smeltpunt. Onder de bombe bevindt zich de aansluiting naar de valbuis (11). Door middel van een wartelmoer met linkse en rechtse draad (8) kan de roestvrij stalen capillair, waarin de valbuis van platina geplaatst is, aan de bombe geschroefd worden. Een stalen lensring (9) zorgt voor een drukdichte verbinding van de bombe met de capillair. Het einde van de capillair wordt met een conische stalen pen afgesloten.

Tot slot nog enige details over de wijze, waarop het vallichaam, nadat het gevallen is, omhoog wordt gehaald, om een nieuwe meting te kunnen verrichten. Omdat het de bedoeling was, het apparaat eventueel in een Dewar-vat te plaatsen voor het verrichten van metingen bij lage temperatuur, kon hier het vallichaam niet in de uitgangsstand teruggebracht worden door het apparaat om te keren, zoals dit bij viscosimeter I geschiedde.

Bij de viscosimeter II is hiertoe een spoel (14) aangebracht in een montuur, dat langs twee stangen (7) omhoog getrokken kan worden. Gaat nu een wisselstroom van voldoende sterkte door de spoel, dan wordt het vallichaam door het magnetische veld van de spoel vast gehouden en bij het omhoog trekken van de spoel meegenomen. Om het vallichaam te laten vallen wordt de stroomsterkte, die door de spoel gaat, niet al te snel verminderd tot nul. De bedoeling hiervan is de naald elke keer voor het vallen te ontmagnetiseren en daardoor te vermijden, dat er op het vallichaam krachten tengevolge van een uitwendig magnetisch veld werken. De valhoogte bedroeg 20 cm.

Weerstandsmeter. Omdat de meting van de druk met de veermanometer weinig nauwkeurig is, is hiervoor een weerstandsmanometer geconstrueerd. Dit type manometer is door Bridgman ¹⁾ ontwikkeld en berust op de verandering in de weerstand van een geleider tengevolge van druk. Meestal wordt deze weerstandsverandering met behulp van een compensatiebank gemeten. Aangezien wij niet de beschikking hadden over een dergelijk instrument, werd op de hierna

te beschrijven wijze een meetinstrument geconstrueerd.

De manometer bestaat uit vier gelijke, biflair gewikkelde spoelen (2), (4) en (6), fig. 14, welke als brug van Wheatstone geschakeld zijn. Voor de spoelen is manganindraad gebruikt, ze zijn gewikkeld op kleine porceleinen cilindren, waarop een schroefdraad gesneden is. Eén der spoelen (6) bevindt zich in een bombe (5). De geïsoleerde elektrische doorvoeringen zijn gemaakt met porceleinen conussen (zie blz. 25). De brug wordt met een constante stroom uit een accumulator (14) gevoed. De stroomsterkte kan met een voorweerstand (13) geregeld worden. Het constant zijn van de stroomsterkte wordt gecontroleerd door een

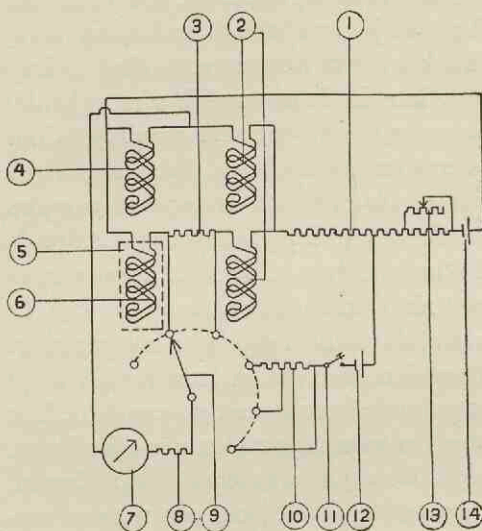


Fig. 14

Schakelschema van de weerstandsmanometer.

1. Weerstand van manganindraad met aftakkingen.
2. Twee spoelen van manganindraad.
3. Weerstand voor het verkrijgen van een ijkuitslag.
4. Spoel.
5. Bombe.
6. Spoel, die zich in de hogedrukbombe bevindt.
7. Galvanometer.
8. Voorschakelweerstand voor de galvanometer.
9. Schakelaar met 6 standen.
10. Weerstanden voor het begrenzen van de stroom bij het meten.
11. Drukschakelaar.
12. Normaalement.
13. Schuifweerstand.
14. Accumulator.

¹⁾ P. W. Bridgman, *The Physics of high pressure*, Bel and Sons, Londen 1931, blz. 70.

punt van de voorweerstand voor de brug af te takken en de stroomsterkte zo te regelen, dat de spanning tussen een uiteinde van de brug en dit punt juist gelijk is aan de spanning van een Weston normaal-element (12). De schakelaar (9) kan zo geschakeld worden, dat de gelijkheid van deze spanning met behulp van de galvanometer (7), die met een weerstand (8) is uitgerust, gecontroleerd kan worden. We kunnen deze schakelaar in verschillende standen plaatsen, waardoor verschillende weerstanden (10) voorgeschakeld worden ter begrenzing van de stroom, om zodoende het normaal-element te beveiligen. Voor het sluiten van de stroomkring is een stroomsleutel (11) aangebracht. Staat de schakelaar in de getekende stand, dan is de galvanometer in de brug geschakeld en kan hij voor drukmetingen gebruikt worden. Wordt de schakelaar een stand verder naar rechts gedraaid dan komt een kleine weerstand (3), die eerst in serie stond met spoel (2) nu in serie met spoel (6) te staan. Hierdoor verkrijgen we een uitslag van de galvanometer, waardoor zijn gevoeligheid gecontroleerd kan worden. Bij de drukmetingen wordt op de zo verkregen standaarduitslag gereduceerd. De gehele manometer met spoelen en weerstanden is ingebouwd in een thermostaat, die op 25 °C gehouden wordt. De weerstandsmanometer is geijkt in het Van der Waals laboratorium ¹⁾ met behulp van een drukbalans. De gevoeligheid is dusdanig, dat een uitslag van 0,15 mm van de galvanometer overeenkomt met ongeveer 1 kg/cm².

Opstelling. De opstelling is ongeveer gelijk aan die van viscosimeter I. Ook hier is een kwikvat met afsluiter tussen geschakeld, omdat ook bij deze opstelling kwik als vloeistof voor het overbrengen van de druk gebruikt wordt. De viscosimeter bevindt zich in een oliethermostaat, die electricisch geregeld wordt. Het vullen geschiedde op een wijze overeenkomstig aan die, beschreven bij viscosimeter I (zie blz. 22).

¹⁾ Prof. Dr A. Michels dank ik voor de toestemming de weerstandsmanometer in zijn laboratorium te ijken.

HOOFDSTUK III

METHODEN VOOR HET METEN VAN HET SPECIFIEK VOLUME VAN VLOEISTOFFEN ONDER DRUK

Evenals bij de viscositeitsmetingen willen we ook nu beginnen met een overzicht te geven van de methoden door anderen reeds gevolgd om het specifiek volume van vloeistoffen onder druk te bepalen. We kunnen ze rangschikken in vier groepen.

1. Een reservoir met een nauwe steel wordt gevuld met de te onderzoeken vloeistof en deze met behulp van kwik als drukoverbrengingsvloeistof gecompriëerd. Vervolgens wordt de stand van het kwikniveau bepaald. Dit kan op verschillende wijzen geschieden, bijv. uit de stand van een drijvertje, dat bij afnemen van de druk niet meer verplaatst of uit de amalgamering van een inwendig vergulde capillair.
2. In een vaatje, dat gevuld is met de te onderzoeken vloeistof, bevindt zich van boven een kleine opening. Door het in kwik te plaatsen en daar druk op uit te oefenen, wordt een hoeveelheid kwik door de opening geperst. Uit wegingen van het vaatje zonder en met het erin geperste kwik, kan het volume van de vloeistof onder druk bepaald worden.
3. De vloeistof, die zich in een reservoir bevindt, wordt met een niet lekkende compressor gecompriëerd. Uit de diameter van de zuiger van de compressor en zijn verplaatsing kan de volumeverandering berekend worden.
4. Een verende buis (zie blz. 29), die aan de beide uiteinden afgesloten kan worden, wordt geheel gevuld met de te onderzoeken vloeistof. Uit de lengte van de verende buis kan het specifiek volume berekend worden.

Een uitvoerig overzicht over de door verschillende onderzoekers gevolgde methoden geeft Bridgman ¹⁾. Voor onze metingen werden twee volumometers geconstrueerd, eerst één volgens het beginsel van de derde groep, later één volgens dat van de vierde groep.

¹⁾ P. W. Bridgman, *The physics of high pressure*, Bell & Sons, London 1931, blz. 98.

Volumometer I.

De toestellen, die voor deze metingen gebruikt werden, zijn onderdelen van viscosimeter I en werden reeds in het voorgaande hoofdstuk beschreven. De bombe (zie fig. 9 (6)) en de capillair (1) werden losgekoppeld en op de vrijgekomen aansluitingen van het kwikvat werden blinde conussen geschroefd. Vervolgens werd de leiding van af de manometer naar dit kwikvat losgekoppeld en van een blinde conus voorzien; ook de aansluiting bij de manometer werd dichtgestopt. Voordat het volume van de vloeistof onder druk bepaald kon worden, moest allereerst het volume van het kwikvat (7) met de aangesloten leiding bepaald worden. Dit is op twee verschillende wijzen gedaan.

Bij de eerste methode werd het kwikvat geëvacueerd en vervolgens vloeistof toegelaten uit een buret. Uit de verandering van het niveau in de buret kon de inhoud van het kwikvat met de leiding bepaald worden.

Een tweede manier was het toelaten van lucht in het geëvacueerde kwikvat uit een ballon van bekend volume. Voor en na het openen van de verbinding werd de druk in de ballon gemeten. Uit de verandering van de druk en het bekende volume kon het onbekende volume berekend worden. Beide methoden gaven goed overeenstemmende resultaten (verschillen kleiner dan ca 2 %).

Het afgesloten systeem, bestaande uit manometer (4), kwikvat (9) en schroefcompressor (10), werd nu gevuld met de vloeistoffen, die dienden voor de overbrenging van de druk (smeerolie en kwik, zie blz. 21); door draaien van de schroefcompressor werd dit deel vervolgens onder druk gebracht. De draaiing van de spindel kon in honderdste omwentelingen afgelezen worden. Op deze wijze werd verband gelegd tussen de verplaatsing van de zuiger en de druk. Nadat het kwikvat gevuld was met de te onderzoeken vloeistof, werden de blinde conussen verwijderd en de verbindingen hersteld. Weer werd de verplaatsing van de zuiger als functie van de druk gemeten. Nu werd een langzamer oplopen van de druk geconstateerd. De eerste serie metingen gaf aan, welke verplaatsing van de zuiger nodig was, om de vloeistoffen, die de druk overbrengen, tot een zekere druk samen te persen en het deel van het apparaat, waarin ze zich bevonden, te vervormen. Bij de tweede serie vonden we een grotere verplaatsing tengevolge van de compressie van de te onderzoeken vloeistof. Uit het verschil van de beide metingen kon

bepaald worden hoe groot het specifiek volume van de te onderzoeken vloeistof is. Hierbij moest nog rekening gehouden worden met de vervorming van het vat, waarin de vloeistof zich bevond en ook moest, wanneer het vat op hogere temperatuur was, het uitzetten van het kwik en van het vat berekend worden. Een deel van de onderzochte vloeistoffen is met deze volumometer gemeten.

Deze methode was niet erg nauwkeurig. Hoewel de pakking van de compressor niet lekte, trad onder druk een vervorming op, die niet volkomen reproduceerbaar was. Toen echter een nieuwe viscosimeter (II) geconstrueerd werd, waarvan de nauwkeurigheid en ook het temperatuurgebied, waarin gemeten kon worden, groter werd, moest tevens een volumometer gebouwd worden, die aan overeenkomstige eisen voldeed. We stelden ons ten doel een nauwkeurigheid van 3‰ te bereiken bij het afsluiten van het werk voor dit proefschrift werd dit wat betreft de viscositeit, nog niet bereikt.

Volumometer II.

Kwik kon niet als vloeistof voor het overbrengen van de druk gebruikt worden, omdat plannen bestonden tot metingen bij lage temperatuur. Alleen een methode met een verende buis (groep 4, blz. 30), zoals deze door Bridgman is toegepast, kwam in aanmerking. Echter kon niet de methode van Bridgman voor het meten van de lengteveranderingen van de verende buis, gevolgd worden, omdat hierbij elektrische doorvoeringen nodig waren en deze weer moeilijkheden zouden opleveren (zie blz. 25). Daarom werd nagegaan of het mogelijk zou zijn met behulp van de bij viscosimeter II ontwikkelde „dubbele-spoelmethode” (zie blz. 26) nauwkeurige bepalingen van de lengte van een veerlichaam te verrichten.

Electrische schakeling. De elektrische schakeling werd bij deze metingen enigszins gewijzigd. De generator (zie figuur 15 (1)) was dezelfde als die van de viscosimeter. De spanning, geleverd door de secundaire wikkeling van de transformator van de generator, werd nu toegevoerd aan een brug, bestaande uit een dubbele spoel (2) en een potentiometer (3). De spanning tussen het midden van de spoel en dat van de potentiometer werd door een lampversterker, bestaande uit een schermroosterlamp (4) met transformator-uitgang, versterkt. De wisselstroom, geleverd door de secundaire van de transformator (5), werd gelijkgericht met een Westinghouse meetcel (6), d.i. een sperlaag gelijkrichtcel, speciaal geconstrueerd

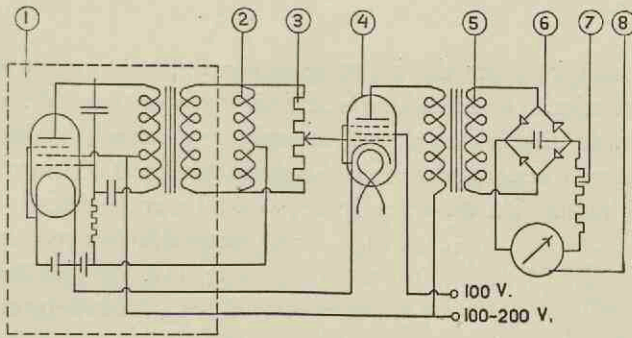


Fig. 15

Schakelschema van volumometer II.

- | | |
|--|--|
| 1. Generator voor de wisselstroom (zie fig. 11). | 5. Transformator (uitgangstrafo). |
| 2. Dubbele spoel. | 6. Westinghouse gelijkrichtcel. |
| 3. Potentiometer. | 7. Voorschakelweerstand. |
| 4. Versterkerlamp (E 446). | 8. Galvanometer (GM Galvanometer, $R_i = 20 \Omega$, $0,2 \mu A$ per schaaldeel). |

voor meetdoeleinden, en vervolgens met behulp van een galvanometer (8) gemeten. Met deze opstelling werd nagegaan, hoe groot bij een kleine verplaatsing van de spoel ten opzichte van een ijzeren cilindertje de verandering van de stroom door de galvanometer is. In fig. 16 is de uitslag van de galvanometer als functie van deze verplaatsing uitgezet. We zien dat de gevonden kromme symmetrisch is t.o.v. de lijn *AB*. Om de ligging van het punt *B* aan te geven, kunnen we de twee standen van de spoel, links en rechts van het minimum (*C* en *D*) behorende bij een bepaalde uitslag, bepalen. De halve som van de abcissen geeft de plaats van *B*. Deze methode geeft een nauwkeuriger uitkomst dan het bepalen van het minimum van de kromme. Aangezien de kromme symmetrisch is, veroorzaken langzame veranderingen van de generator en de versterker

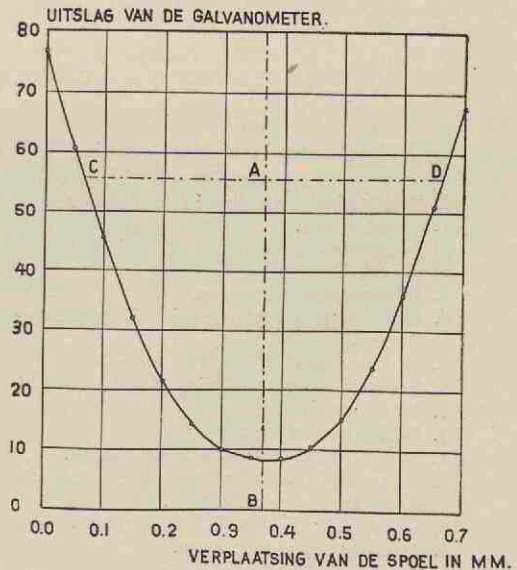


Fig. 16

Uitslag van de galvanometer bij verplaatsing van de dubbele spoel.

geen moeilijkheden; de kromme verandert weliswaar, doch de mediaan niet. De nauwkeurigheid is zo groot dat de verandering van de uitslag van de galvanometer van één schaaldeel overeenkomt met een verplaatsing van de spoel van 0,003 mm. Aangezien de lengte van de verende buis ca 30 mm bedraagt, was het

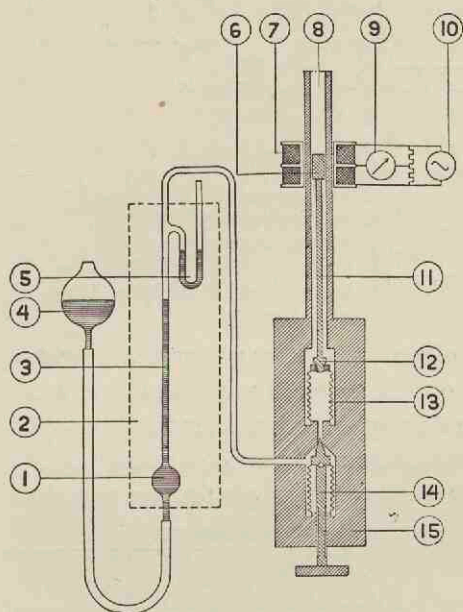


Fig. 17

Volumeter II met de opstelling voor het ijken.

1. Bolvormige verwijding in de meetburet.
2. Thermostaat.
3. Meetburet.
4. Kwikballon.
5. Differentiaalmanometer.
6. Weekijzeren cilindertje (diam. 3 mm, lengte 8 mm).
7. Dubbele spoel.
8. Roestvrij stalen capillair.
9. Meetinstrument.
10. Wisselstroomgenerator.
11. Stang bevestigd aan het veerlichaam.
12. Schroefdop voor het bevestigen van de stang aan het veerlichaam.
13. Veerlichaam (inhoud ca 3,5 cm³).
14. Afsluiter met veerlichaam.
15. Bombe.

mogelijk het specifiek volume van de vloeistoffen op 0,1 ‰ nauwkeurig te bepalen. Het is in beginsel zeker mogelijk een verplaatsing van 0,001 mm te meten, in werkelijkheid is de schroef, waarmee de spoel verschoven wordt, te weinig nauwkeurig om dit te kunnen doen. Bij nameten met een comparator bleek deze schroef fouten te hebben, die maximaal 0,003 mm bedroegen. Als materiaal voor bovengenoemd cilindertje werd ijzer van zeer hoge permeabiliteit gebruikt; dit was verkregen door zuiver ijzer in een waterstofatmosfeer bij 1200 °C te gloeien.¹⁾

Bombe en veerlichaam. Hier volgt een meer gedetailleerde beschrijving van de volumeter. Schematisch is deze in fig. 17 in doorsnede weergegeven. De verende buis (13), waarin de te onderzoeken vloeistof gebracht kan worden, bevindt zich in een roestvrij stalen bombe (15). De onderzijde is aan een sta-

¹⁾ Dr J. H. v. d. Veën ben ik dank verschuldigd voor het beschikbaar stellen van van dit materiaal, dat door hem voor zijn proefschrift geprepareerd werd.

len conus gesoldeerd (in de geschematiseerde figuur weggelaten), die in de bombe gemonteerd kan worden. De verende buis kan hier met een afsluiter (14) als beschreven op blz. 29 gesloten worden. Aan de bovenzijde, het vrij bewegelijke einde, wordt de buis door een dop (12), waaraan zich een roestvrij stalen pen (11) bevindt, gesloten. Aan het einde van de pen zit het weekijzeren cilindertje (6). De capillair, waarin de pen met cilindertje op en neer kan bewegen, is, omdat hij niet ferromagnetisch mag zijn, van roestvrij staal. Buiten om de capillair bevindt zich ter hoogte van het weekijzeren cilindertje de dubbele spoel (7) met de aansluitingen naar het meet-instrument (9) en de generator (10). De spoel is gemonteerd op een brug van messing, die door middel van een micrometerschroef op en neer bewogen kan worden. Verplaatsingen van 0,001 mm kunnen op de in 0,01 mm verdeelde trommel van de schroef afgelezen worden.

Ijking. Bij een bepaalde stand van het weekijzeren cilindertje behoort dus een bepaald volume van de verende buis. Dit volume moest door ijking bepaald worden, waarvoor de volgende apparaten gebruikt worden.

Aan de bombe kon een meetburet (3) met een differentiaalmanometer (5) aangesloten worden. Deze differentiaalmanometer was gevuld met dimethylphtalaat, een vloeistof met zeer lage dampspanning. De buret en de manometer bevonden zich in een thermostaat (2), een langgerekte bak met twee vlakke vensters. De temperatuur van deze thermostaat werd constant op 25 °C gehouden. De verende buis werd geëvacueerd, daarna werd de afsluiter (4) gesloten en de meetburet aan de bombe aangesloten. Bij de aansluiting stond het kwikniveau in de meetburet onder het bolletje (1). Dit niveau werd zo ingesteld, dat de vloeistofniveau's in de beide benen van de differentiaalmanometer even hoog stonden. Volgens werd de stand met behulp van een kathetometer afgelezen. Nu werd de afsluiter (14) zeer voorzichtig geopend, zodat langzaam lucht uit de buret in de geëvacueerde verende buis stroomde. Door tegelijkertijd de ballon (4) omhoog te brengen werd gezorgd, dat de differentiaalmanometer niet te ver uitsloeg. Doordat de inhoud van het bolletje (1) ongeveer gelijk was aan de inhoud van de verende buis in een stand, waarbij deze zo veel mogelijk ingedrukt was, stond het kwikniveau, na toetreding van de lucht, onmiddellijk boven het bolletje. Het ventiel werd nu geheel opengedraaid, tot

het stuitte tegen een nok. De stand van het kwikniveau werd met de kathetometer afgelezen en de plaats van het weekijzeren cylindertje met de micrometerschroef bepaald. Nadat op deze wijze het volume van de ineengedrukte verende buis bekend was, werd het volume bij verschillende uitrekking gemeten. Hiertoe was aan de bovenzijde — in de figuur niet getekend — van het ijzeren cylindertje een stang aangebracht met aan het einde een schroefdraad. Met behulp van een paar moeren en een houder aan de capillair kon de stang omhoog getrokken en de verende buis uitgerekt worden. Steeds werd nu de verende buis een stukje verder uitgerekt en door omhoog brengen van het kwikniveau in de buret de differentiaalmanometer weer op nul gebracht; vervolgens werden de standen van het kwikniveau en van het ijzeren cylindertje afgelezen.

Een correctie moest aangebracht worden, omdat bij opening van de afsluiter de lengte van de verende buis veranderde en hierdoor niet alleen de geëvacueerde buis met lucht gevuld werd, uit de buret, waaraan deze buis was aangesloten, maar ook een volumevergroting van het aangesloten systeem optrad. Door het aanbrennen van een stuitnok, waardoor de afsluiter op reproduceerbare wijze geopend kon worden, was de grootte van deze correctie te bepalen.

Uit het resultaat van deze metingen blijkt, dat het volume van de verende buis een lineaire functie is van de aflezing van de micrometerschroef. De afwijkingen van een lineair verband zijn van de orde van de meetnauwkeurigheid.

Als resultaat van een serie metingen werd bijv. gevonden:

$$V = 5,285 - 0,1124 l.$$

Hierin is l de aflezing van de micrometerschroef in mm en V het volume van de verende buis in cm^3 .

Correcties. Bij deze metingen en bij de volumemetingen onder druk moeten bepaalde correcties aangebracht worden.

Wanneer de bombe onder druk wordt gebracht, vervormt deze, de bombe en de capillair worden langer tengevolge van de druk, de stang, waaraan het weekijzeren cylindertje zit, wordt door de druk gecompriëerd. De grootte van deze correctie werd op de volgende wijze bepaald. Een stuk weekijzer (Armco-ijzer) van dezelfde afmetingen als de verende buis werd op gelijke wijze als de verende buis in de bombe gemonteerd. Op dit staafje ijzer werd de stang

met het weekijzeren cilindertje geschroefd. Vervolgens werd de apparatuur onder druk gebracht en de verplaatsing van het cilindertje ten opzichte van het gestel van de micrometerschroef bepaald. Deze metingen zijn bij verschillende temperaturen verricht. Daar de compressibiliteit van Armco-ijzer door Bridgman¹⁾ bij verschillende temperaturen bepaald is, kan met behulp van zijn metingen de vervorming van het weekijzer geëlimineerd worden.

Bij de volumemetingen moest nog een tweede correctie aangebracht worden. Het tombak van de verende buis wordt door de alzijdige druk gecompriëerd, waardoor de diameter van de verende buis kleiner wordt. Wanneer χ de compressibiliteitsmodulus van het tombak is, moet het gemeten volume van de verende buis onder druk vermenigvuldigd worden met $(1 - \frac{2}{3} \chi p)$, waarin p de druk is.

Daar deze correctie klein is, kunnen we volstaan met hiervoor de uit de literatuur bekende waarde voor de compressibiliteitsmodulus van een materiaal te nemen, dat ongeveer de samenstelling van tombak heeft.

De nauwkeurigheid van de op deze wijze bepaalde volumina onder druk bedraagt ongeveer 0,1^{0/100}.

¹⁾ P. W. Bridgman, The physics of high pressure, blz. 154.

HOOFDSTUK IV

RESULTATEN VAN VISCOSITEITS- EN VOLUMEMETINGEN

Volgens de in het eerste hoofdstuk behandelde theorie van Van Wijk is $\frac{1}{\eta V}$, de „molaire kinematische viscositeit” bij constante temperatuur een lineaire functie van het molvolume. Zooals daar uiteengezet, vormen berekeningen van Enskog over botsingsverschijnselen bij systemen van harde bollen, de grondslag voor deze theorie. We moeten deze theorie zien als een benadering, waarmee we ons tevreden moeten stellen, aangezien het tot nu toe niet gelukt is dergelijke berekeningen uit te voeren voor het geval men niet te maken heeft met harde bollen maar met bolvormige moleculen. Bovendien zijn de moleculen vrijwel nooit zuiver bolvormig, zodat hierdoor nog een nieuwe complicatie optreedt. De opgestelde theorie blijkt echter een zeer bruikbare benadering te geven. Men mag verwachten, dat men aan vloeistoffen met bolvormige moleculen het best de theorie zal kunnen toetsen. Dit is echter niet goed mogelijk aangezien behalve kwik, geen der stoffen met bolvormige moleculen, bij temperaturen waarbij het goed mogelijk is viscositeitsmetingen te verrichten, vloeibaar is, uitgezonderd de meer zeldzame edelgassen. Het onderzoek van de laatst genoemde stoffen zou echter te kostbaar worden. We moesten daarom ons onderzoek beperken tot stoffen, waarvan de moleculen zo goed mogelijk bolvormig zijn.

De twee hiervoor gekozen stoffen hebben moleculen met tetraedersymmetrie, nl. tetramethylmethaan - $C(CH_3)_4$ - waarvan de moleculen bestaan uit een koolstofatoom met tetraedergewijs daaraan gekoppeld vier methylgroepen en tetrachloorkoolstof - CCl_4 - eveneens een stof met tetraedrische moleculen.

Vervolgens werden metingen aan propaan verricht, als voorbeeld van een stof met moleculen die wel niet bolvormig zijn, maar waarvan men mag verwachten dat in de vloeistof geen inwendige structuur aanwezig is.

Om voorbeelden voor het toetsen van de theorie te verkrijgen aan stoffen met inwendige structuur, was het niet nodig nieuwe metingen te verrichten, maar konden metingen van Bridgman gebruikt worden.

Ter verkrijging van een inzicht in de viscositeit van smeeroliën zijn tenslotte stoffen onderzocht bestaande uit lange paraffineketens, waaraan verschillende groepen gekoppeld zijn. Als zodanig werden octadecylalcohol - $C_{18}H_{37}OH$ -, octadecylbenzeen - $C_{18}H_{37}C_6H_5$ - en 1,1-diphenylhexadecaan - $C_{16}H_{32}$ $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \right.$ - gekozen. Octadecylalcohol is een stof, waarbij we inwendige structuur in de vloeistof mogen verwachten.

De resultaten van onze metingen aan deze stoffen geven wij in de volgende pagina's in grafieken en tabellen. Bij elke stof geven wij bijzonderheden aangaande bereiding en zuivering¹⁾. In de grafieken wordt steeds de grootheid $\frac{1}{\eta V}$ (de molaire kinematische fluiditeit) bij constante temperatuur als functie van het volume uitgezet. In de tabellen vindt men bij elkaar behorende waarden van temperatuur, druk, molair volume, dynamische viscositeit en molaire kinematische fluiditeit.

*Tetramethylmethaan.*²⁾ Deze stof werd bereid uit methylmagnesiumbromide en tertiair butylchloride. Het ruwe reactieproduct werd ter verwijdering van diaethylaether, isobuteen enz., door 85 %-ig zwavelzuur en door loogoplossing gewassen. Vervolgens werd het door rectificatie gezuiverd. De zuiverheid van het ontstane product werd gecontroleerd door het opnemen van een smeltlijn. De hierbij gebruikte koelsnelheid is klein geweest. Er werd een volkomen horizontaal niveau gevonden bij een temperatuur van $-17,1^\circ C$. Dit smeltpunt was in redelijke overeenstemming met metingen van Aston en Messerly³⁾. Deze vonden een smeltpunt van $-16,7^\circ C$. Voor de temperatuurmetingen is een platina-weerstandsthermometer gebruikt.

¹⁾ Prof. Dr J. P. Wibaut en den Heer E. W. Jonker zijn wij dank verschuldigd voor de bereiding van octadecylbenzol en 1,1-diphenylhexadecaan.

²⁾ De bereiding en zuivering van tetramethylmethaan en propaan werd uitgevoerd door den Heren Dr H. W. Huijser en H. W. v. d. Hoeven, chemici verbonden aan het laboratorium der Bataafsche Petroleum Maatschappij, waarvoor ik hen hier dank betuig.

³⁾ J. G. Aston & G. H. Messerly, J. Amer. chem. Soc. 58, 2357, 1936.

De abnormaal hoge ligging van het smeltpunt van tetramethylmethaan t.o.v. het smeltpunt van pentaan ($-147,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) maakt het waarschijnlijk, dat tetramethylmethaan bij lagere temperatuur een overgangspunt heeft. Inderdaad vonden we in de afkoelkromme bij $-132,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ een kort niveau. Ook bij ander tetraëdrische moleculen vindt men dergelijke overgangstemperaturen in de vaste toestand

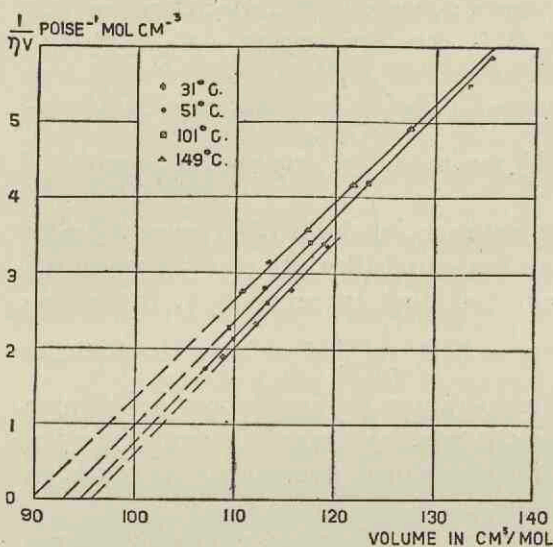


Fig. 18
Tetramethylmethaan.

De kinematische fluiditeit als functie van het mol-volume.

maat grote invloed van de druk op het smeltpunt, is bij verschillende temperaturen de druk bepaald, waarbij de stof vast werd. De resultaten van deze metingen zijn in grafiek 19 weergegeven.

Uit de metingen blijkt, dat voor elke $13,5\text{ kg/cm}^2$ drukstijging het smeltpunt $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ stijgt. Deze invloed van de druk op het smeltpunt is groter dan van enig bekende stof.

Uit de volumeverandering bij het smelten en de invloed van de druk op het smeltpunt is met de formule van Clausius-Clapeyron de smeltwarmte berekend. Deze blijkt ca. 600 cal/mol te bedragen.

¹⁾ Goldschmidt, Z. f. Kristallographie, 51, 21, 1912.

²⁾ K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 3, 63, 1929.

³⁾ J. G. Aston en G. H. Messerly, J. Amer. chem. Soc. 58, 2357, 1936.

(CCl_4^1), (CH_4^2)). Door Aston en Messerly is eveneens dit niveau gevonden, bij een temperatuur van $-133,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.³⁾

In fig. 18 zijn de resultaten in grafiek weergegeven, terwijl in tabel 1 de metingen in tabelvorm zijn samengevat.

Over de volumemetingen van deze stof nog het volgende.

Bij de metingen bleek, dat tetramethylmethaan bij relatief lage druk reeds vast werd. Omdat dit zou wijzen op een abnormaal

TABEL I

Tetramethyl-methaan

Temp. °C	Druk kg/cm ²	Volume cm ³ /mol	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^4$ poise	$\frac{1}{\eta V}$ poise ⁻¹ cm ⁻³ mol
31.5	45	119.4	24.88	3.36
31.2	165	115.7	31.12	2.78
31.1	320	112.1	38.17	2.34
30.9	510	108.8	48.47	1.90
50.8	180	118.8	24.75	3.41
50.6	410	113.2	33.65	2.62
51.0	610	109.8	42.78	2.13
50.8	810	107.0	53.30	1.75
100.6	115	133.3	13.62	5.51
100.7	330	123.3	19.29	4.20
100.6	525	177.5	24.82	3.42
100.8	760	112.9	31.52	2.81
100.8	1010	109.4	38.35	2.38
149.5	1250	110.8	32.68	2.76
149.5	1035	113.3	28.00	3.15
149.5	810	117.2	23.83	3.58
149.0	615	121.8	19.66	4.18
149.0	425	127.5	15.92	4.93
149.0	255	135.5	12.48	5.88

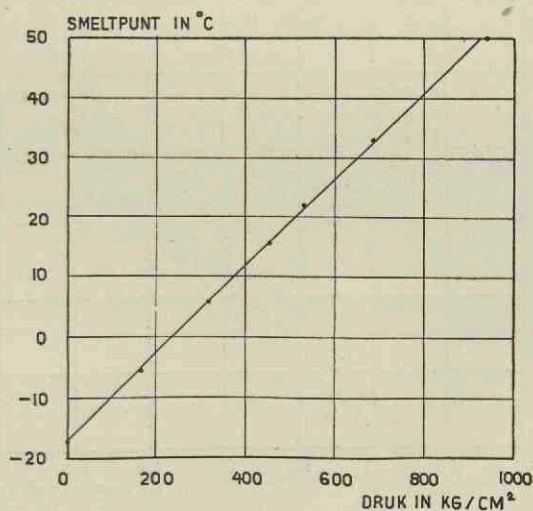


Fig. 19

Tetramethylmethaan.

De invloed van de druk op het smeltpunt.

Deze smeltwarmte is klein t.o.v. de smeltwarmte van pentaan en isopentaan (resp. 2000 en 1220 cal/mol). Als verklaring wordt aangenomen, dat de moleculen nog rotatie-trillingen uitvoeren, die eerst bij het overgangspunt verdwijnen.

Tetrachloorkoolstof. Als uitgangsmateriaal werd de zuiverste in de handel verkrijgbare tetrachloorkoolstof gebruikt. Deze werd gedurende 3 uur geschud met 3 vol. dln. $KMnO_4$ -oplossing. Vervolgens werd de vloeistof ter verwijdering van zwavelkoolstofresten behandeld met alcoholische kali. Om restanten alcoholische kali weer kwijt te raken werd daarna herhaaldelijk gewassen met aqua destillata; tenslotte werd gedroogd, eerst met $CaCl_2$, daarna met metallisch Calcium.

Deze zoo voorbehandelde tetrachloorkoolstof werd in een kolom voor analytische rectificatie gerectificeerd, waarbij een flinke voorloop verwijderd werd. Het kookpunt der verkregen vloeistof bedroeg $75,9^\circ C$ (lit. 76,8).

In grafiek 20 zijn de resultaten der metingen weergegeven; in tabel 2 zijn de metingen samengevat.

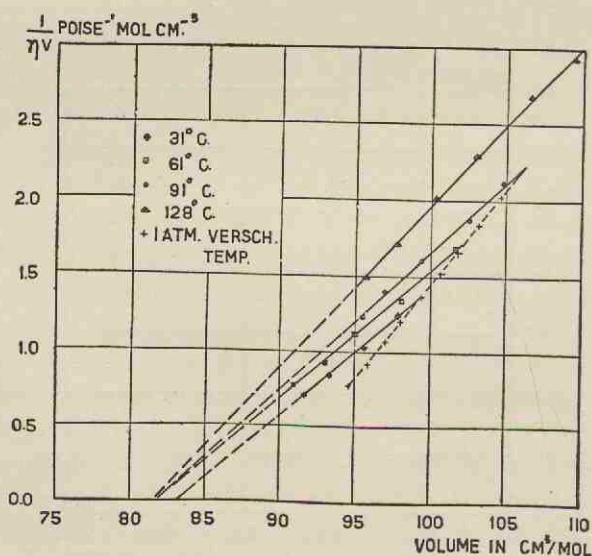


Fig. 20

Tetrachloorkoolstof.

De kinematische fluiditeit als functie van het molvolume.

TABEL 2

Tetrachloorkoolstof

Temp. °C	Druk kg/cm ²	Volume cm ³ /mol	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^4$ poise	$\frac{1}{\eta V}$ poise ⁻¹ cm ⁻³ mol
31.2	780	91.6	152.4	0.716
31.3	505	93.3	125.8	0.852
31.3	250	95.6	101.8	1.028
31.2	1	97.8	81.6	1.253
61.0	1270	90.9	141	0.780
60.9	940	93.0	115	0.935
60.9	630	94.9	93.7	1.125
61.0	330	98.0	75.7	1.348
61.1	35	101.6	58.3	1.688
90.5	915	95.4	85.1	1.232
90.5	710	96.9	74.0	1.395
90.5	460	99.3	62.9	1.601
90.5	230	102.5	52.2	1.869
90.5	70	104.7	45.0	2.12
128.0	1280	95.6	69.9	1.496
127.5	970	97.7	59.8	1.712
128.0	690	100.2	49.6	2.01
127.5	460	102.9	42.4	2.29
128.0	240	106.5	35.0	2.68
127.5	65	109.4	31.1	2.94

Propana. Een aan propaan zeer rijk aardgas werd door fractioneren gezuiverd. Analyse van het verkregen gas in een Podbielniak-apparaat ¹⁾, (een rectificatiekolom voor laag kokende producten, speciaal geconstrueerd voor de analyse van gas- en benzinemengsels) gaf als resultaat, dat in het voor het onderzoek gebruikte propaan sporen methaan aanwezig waren. Het gehalte aan propaan is 99,5 mol%, C₄ koolwaterstoffen zijn in een concentratie < ½ mol % aanwezig (fig. 21 en tabel 3).

n-Octadecylalcohol. Deze stof werd uit de handel betrokken (Deutsche Hydrierwerke). Ter zuivering werd de alcohol in een 3 m lange Vigreux kolom bij een druk van 15 mm gerectificeerd. De hoofdfractie, die overkwam bij 190 °C en een smeltpunt had van 57,2 °C werd vervolgens omgekristalliseerd uit aethylacetaat. Smeltpunt 58,6–59,4 °C. (Lit. Levene, West etc. Smeltpunt 58,5 °C).

¹⁾ W. J. Podbielniak, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 181, 1932, 5, 117 & 172, 1933.

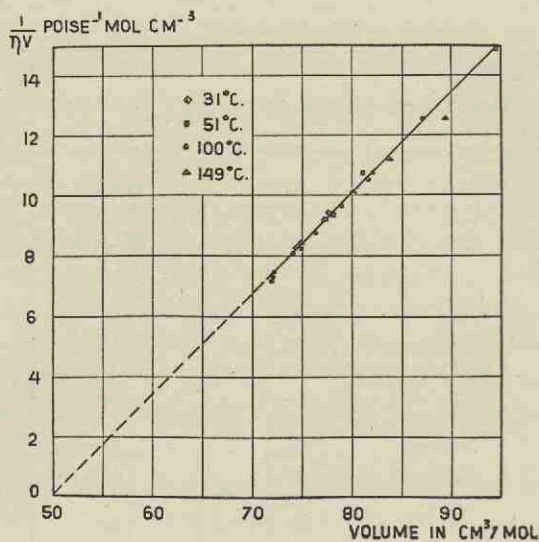


Fig. 21

Propaan.

De kinematische fluiditeit als functie van het molvolume.

TABEL 3

Propaan

Temp. °C	Druk kg/cm ²	Volume cm ³ /mol	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^4$ poise	$\frac{1}{\eta V}$ poise ⁻¹ cm ⁻³ mol
31.6	164	81.6	11.53	10.64
31.3	345	77.6	13.72	9.48
31.0	555	74.3	16.22	8.29
31.7	785	72.0	18.85	7.36
50.9	300	81.1	11.43	10.79
51.1	480	78.0	13.60	9.42
50.8	710	74.8	16.11	8.30
50.9	1010	71.8	19.33	7.20
100.8	1410	72.0	18.57	7.51
100.7	1180	74.0	16.57	8.15
100.7	965	76.2	14.85	8.83
100.7	770	78.8	13.10	9.69
100.6	585	82.0	11.37	10.73
100.8	375	87.0	9.15	12.56
149.6	1475	74.8	15.81	8.46
149.1	1225	77.3	14.03	9.23
149.0	995	80.1	12.31	10.14
149.0	775	83.7	10.60	11.27
149.0	575	88.4	8.97	12.61
149.0	385	94.4	7.10	14.93

Ook hiervan is de viscositeit en het volume als functie van de druk gemeten (zie tabel 4) en in grafiek $\frac{1}{\eta V}$ tegen V uitgezet (zie fig. 22). Tevens is de logarithme van η als functie van de druk uitgezet (zie fig. 23).

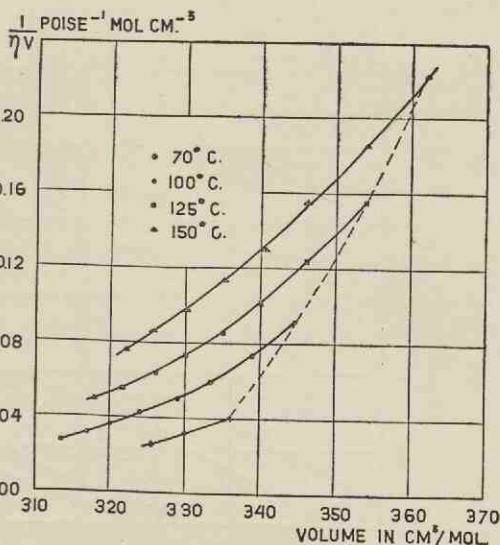


Fig. 22

n-Octadecylalcohol.

De kinematische fluiditeit als functie van het molvolume.

TABEL 4

1-Octadecyl Alcohol

Temp. °C	Druk kg/cm ²	Volume cm ³ /mol	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^4$ poise	$\frac{1}{\eta V}$ poise ⁻¹ cm ⁻³ mol
70	1	336	7.30	4.07
	200	330	9.25	3.27
	400	325 ^s	11.6	2.65
100	1	346	3.13	9.24
	200	339	4.01	7.36
	400	333	4.99	6.01
	600	329	6.00	5.07
	800	324	7.17	4.30
	1000	320	8.44	3.70
	1200	317	9.90	3.19
125	1400	313 ^s	11.5	2.77
	1	354	1.81	15.6
	200	346	2.32	12.5
	400	340	2.88	10.2
	600	335	3.47	8.61
	800	330	4.08	7.43
	1000	326	4.77	6.44
150	1200	321 ^s	5.54	5.61
	1400	318	6.31	4.99
	1	362	1.24	22.3
	200	354	1.52	18.6
	400	346	1.86	15.5
	600	340 ^s	2.26	13.0
	800	335	2.63	11.4
	1000	330	3.08	9.82
	1200	325 ^s	3.54	8.68
	1400	322	4.04	7.69

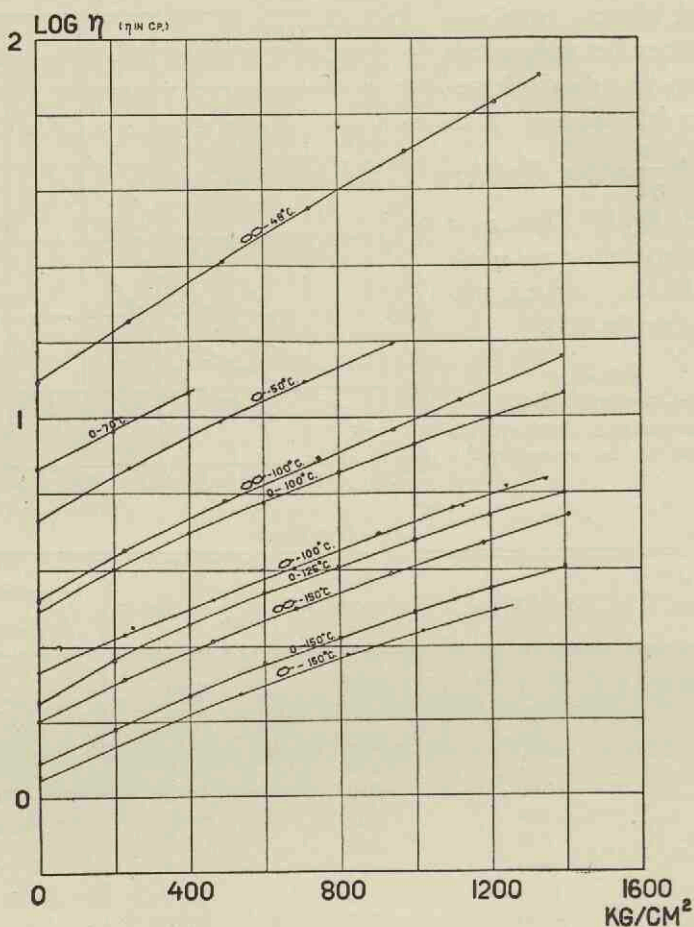


Fig. 23
 Log η als functie van de druk voor:
n-octadecylalcohol
n octadecylbenzeen
 1,1-diphenylhexadecaan

n-Octadecylbenzeen. Bij de bereiding werd de methode van Krafft gevolgd. De stof werd uit joodbenzeen, octadecyljodide en natrium gemaakt. Het smeltpunt bedroeg 35 °C. De viscositeit werd als functie van de druk gemeten (tabel 5) en de logaritme van de viscositeit tegen de druk uitgezet (fig. 23). Bij de discussie der resultaten zal uiteengezet worden waarom de volumemetingen achterwege gebleven zijn.

TABEL 5

Octadecylbenzeen

Temp. °C	Druk kg/cm ²	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^2$ poise	Temp. °C	Druk kg/cm ²	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^2$ poise
50	1	5.37	101	227	2.70
	240	7.35		464	3.32
	485	9.77		680	4.02
	710	12.40		916	4.91
	943	15.65		1130	5.79
100	1	2.16	150	1353	6.85
	249	2.83		1	1.14
	907	4.97		270	1.53
	1102	5.80		534	1.87
	1246	6.57		819	2.39
				1020	2.75
			1212	3.12	

1,1-Diphenylhexadecaan. De aethylester van palmitinezuur werd omgezet met phenylmagnesiumchloride. Het verkregen diphenylhexadecanol werd gedehydrateerd tot het olefine en dit werd vervolgens tot koolwaterstof gehydriseerd. — De zuivering van het product geschiedde op de gebruikelijke wijze door vacuumdestillatie en omkristallisatie.

Bij het onderzoek van de zuiverheid van deze stof deed zich een merkwaardig verschijnsel voor, dat nader onderzocht werd.

Bij de bepaling van het smeltpunt vonden we een relatief lang smelttraject van 23,5–27,5 °C. Om een beter oordeel betreffende de zuiverheid te verkrijgen werd vervolgens met een vrij grote hoeveelheid stof een afkoelkromme bepaald. Hierbij vertoonde zich een lang, volkomen horizontaal niveau bij 22,4 °C, hetgeen wees op een zuivere stof met een smeltpunt van 22,4 °C. Onbegrijpelijk was dan echter, dat hierbij een smelttraject van 4 °C werd waargenomen.

Het vermoeden bestond, dat deze stof in een andere modificatie met een hoger smeltpunt kon overgaan. Om dit uit te maken werd de gesmolten oplossing bij een temperatuur van 23,5 °C geënt met een kristal van de oorspronkelijke vaste stof. De temperatuur steeg nu zeer langzaam tot 27,5 °C, terwijl zich een dikke kristalbrij vormde.

1,1-Diphenylhexadecaan blijkt dus twee smeltpunten te hebben. Het lange smelttraject moest dus niet aan onzuiverheid worden toegeschreven.

De resultaten van de viscositeitsmetingen zijn op dezelfde wijze als die van de voorgaande stoffen verwerkt (zie fig. 23 en tabel 6).

TABEL 6 1-1. *Diphenylhexadecaan*

Temp. °C	Druk kg/cm ²	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^2$ poise	Temp. °C	Druk kg/cm ²	$\eta_{\text{dyn.}} \cdot 10^2$ poise
48	1	12.4	150	1	1.60
	238	17.9		226	2.06
	489	25.7		460	2.59
	722	35.8		686	3.16
	977	50.4		938	3.88
	1213	67.8		1182	4.66
	1335	79.7		1410	5.50
100	1	3.32			
	228	4.47			
	496	6.07			
	746	7.85			
	946	9.27			
	1122	11.1			
	1395	14.3			

HOOFDSTUK V

BESPREKING VAN DE RESULTATEN

Omdat in het volgende de structuur in de vloeistof voortdurend onderwerp van bespreking uitmaakt, willen we hier in het kort uiteenzetten, door welke onderzoeken daarover meer bekend geworden is.

De resultaten van de metingen van de verstrooiing van Röntgenstralen waren voor verschillende vloeistoffen slechts te verklaren wanneer men een semie-kristalstructuur veronderstelde, een gevolg dus van gerichte krachtvelden. Ook uit andere onderzoeken was men reeds tot een dergelijke conclusie gekomen. De moleculaire polarisatie, welke men uit de diëlectrische constante kan bepalen, blijkt voor vloeistoffen waarin men structuur veronderstelt, te verschillen van die voor het gas.

Ook uit de metingen van de fysische en chemische constanten en uit de structuurformule voor de molecule van vloeistoffen was men reeds tot de conclusie gekomen dat men twee groepen van vloeistoffen heeft. Onze viscositeitsmetingen zullen eveneens leiden tot een indeling van de vloeistoffen in groepen.¹⁾

De in het eerste hoofdstuk besproken theorie zal een goede verklaring blijken te geven van de resultaten van de metingen. Uit de grafieken blijkt dat de molaire kinematische fluiditeit $-\frac{1}{\eta V}$ — in overeenstemming met de theorie (zie blz. 11, form. 11),

$$\frac{1}{\eta V} = (V-b) \frac{e^{-\frac{B}{RT}}}{C\sqrt{T}}, \quad (13)$$

voor niet te kleine waarden van V en bij constante temperatuur, een lineaire functie van het volume is. De $\frac{1}{\eta V}$ -isothermen snijden van de volume-as een stuk b af, dat gelijk is aan het volume van een grammolecuul van de vloeistof in dicht gepakte toestand.

De invloed van de temperatuur is echter moeilijker te bepalen. Het wekt de indruk als zou voor verschillende stoffen $\frac{1}{\eta V}$ onafhan-

¹⁾ Voor een overzicht zie Symposium Nummer. Ned. Tijdschr. v. Nat. 7, 194, 1940.

kelijk van de temperatuur zijn. De factor \sqrt{T} zou dan uit de formule wegvallen. Doordat de temperaturen waarbij gemeten is niet ver uit elkaar liggen en de meeste stoffen slechts bij twee temperaturen gemeten zijn, kunnen we de geringe invloed van de factor \sqrt{T} opnemen in de ϵ -macht. Voor een systematisch onderzoek naar de invloed van de temperatuur op $\frac{1}{\eta V}$ zou het bijv. van belang zijn wanneer viscositeitsmetingen onder druk verricht werden van vloeibaar krypton in een zeer groot temperatuurgebied.

Aangezien de invloed van T klein is, verwachten we dat voor vloeistoffen zonder inwendige structuur, $\frac{1}{\eta V}$ nagenoeg onafhankelijk van de temperatuur en dus uitsluitend een functie van het volume is. Propaan is hiervan een voorbeeld. We zien dat voor de verschillende temperaturen de meetpunten (zie fig. 21) op één enkele rechte lijn liggen.

Twee andere stoffen waarvan we eveneens vermoedden, dat ze geen inwendige structuur bezaten, tetrachloorkoolstof (fig. 20) en tetramethylmethaan (fig. 18), geven echter niet het beeld te zien van propaan.

De $\frac{1}{\eta V}$ -isothermen zijn wel rechte lijnen, maar voor verschillende temperaturen vinden we verschillende rechte lijnen. Merkwaardig is hierbij, dat de helling van de lijnen weinig varieert, maar wel de snijpunten met de V -as. De resultaten kunnen hier niet beschreven worden met een ϵ -macht, waarin de temperatuur voorkomt, maar men moet een temperatuurveranderlijke b veronderstellen. Deze variatie van b met de temperatuur moet waarschijnlijk toegeschreven worden aan de bijzondere structuur der moleculen. Deze waarde van b is dus nog groter dan het volume der moleculen in dichtgepakte toestand. Beide molecuulsoorten hebben n.l. tetraedersymmetrie en dientengevolge grote neiging molecuulcomplexen met tetraedersymmetrie te vormen. Vermoedelijk is dit ook de oorzaak van de abnormaal hoge smeltpunten van deze stoffen. Bij tetramethylmethaan is het smeltpunt -17°C ; het ermede isomere n -pentaan heeft daarentegen een smeltpunt van -132°C . Ook in de vloeistof is deze neiging tot het vormen van tetraedrische molecuulcomplexen reeds aanwezig, de temperatuur is hierbij echter een

storende factor. In de formule voor $\frac{1}{\eta V}$ treedt dientengevolge een b op, die kleiner wordt al naarmate de temperatuur stijgt. Dergelijke temperatuurafhankelijke b 's treden vermoedelijk vooral op bij stoffen met zeer symmetrische bouw. — Bij minder symmetrisch gebouwde koolwaterstoffen als n -pentaan (zie figuur 24) en n -hexaan¹⁾ zal de dichtgepakte toestand ook de normale configuratie in de vloeistof zijn en zullen we praktisch geen invloed van de temperatuur op de waarde van b kunnen bespeuren.

Geheel anders is het echter met de polaire vloeistoffen, waarbij het polaire karakter onmiddellijk invloed heeft op de plaatselijke dichtheid. Bij deze vloeistoffen treedt de temperatuur in de viscositeitsformule in een ϵ -macht op, zoals bij de afleiding der formule (zie blz. 11 form. 11) duidelijk gemaakt is.

Laten we eerst echter het overzicht voortzetten van die vloeistoffen, die geen echte inwendige structuur bezitten. De verschillende paraffinische koolwaterstoffen hebben dit karakter, zoals blijkt uit de metingen van Bridgman van n -pentaan, n -hexaan en n -octaan. Het blijkt, dat er een lineair verband bestaat tussen de waarde van b en het aantal C -atomen. Dit is duidelijk te zien in grafiek 25, waar b als functie van het aantal C -atomen is uitgezet.

In verband met de waargenomen verschijnselen bij tetramethylmethaan is nog interessant, dat hier de waarden van b bij verschillende temperaturen, zoals men verwachten moet, groter zijn dan

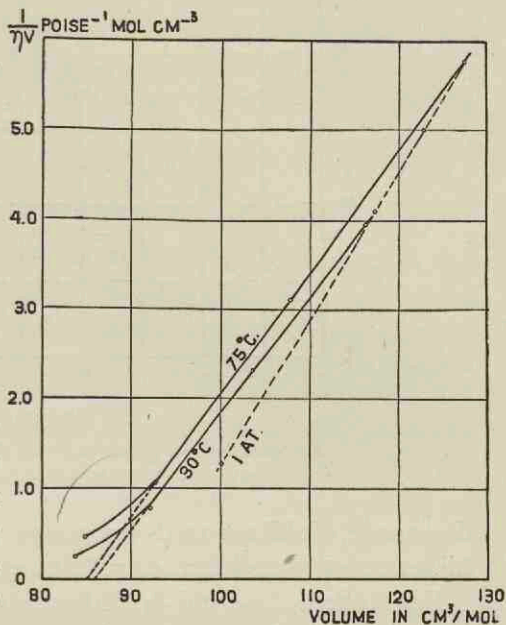


Fig. 24
 n -Pentaan.

De kinematische vloeistof als functie van het molvolume
(berekend uit metingen van Bridgman)

¹⁾ W. R. v. Wijk & W. A. Seeder, *Physica* 4, 1083, 1937.

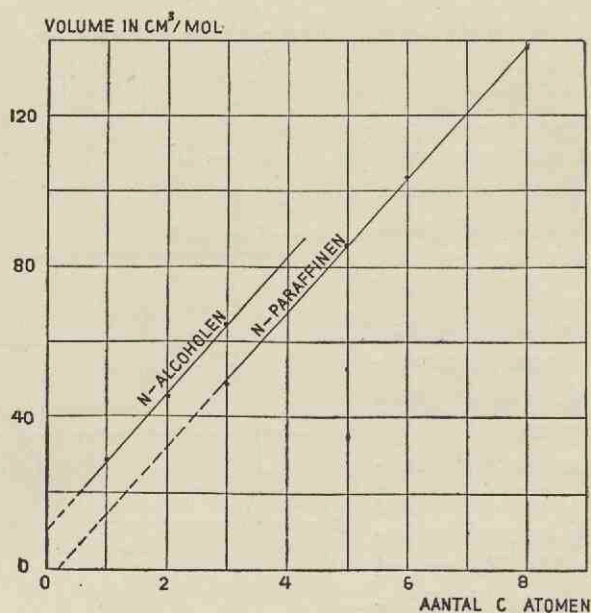


Fig. 25

De waarde van b per mol als functie van het aantal C-atomen, voor n -alcoholen en n -paraffinen.

de waarde, die bij normaal-pentaaan gevonden wordt (90–96 cm³/mol bij tetramethylmethaan tegen 86 cm³/mol bij n -pentaan.)

Een andere door ons bestudeerde stof zonder inwendige structuur is zwavelkoolstof¹⁾. Ook hier is $\frac{1}{\eta V}$ alleen een functie van V en is de invloed van de temperatuur zeer gering.

Bij tetrachloorkoolstof (fig. 20) zien we reeds een duidelijke hellingsverandering van de $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ -lijnen, wat wijst op aanwezigheid van een structuur. De structuurenergie is echter nog klein, zij bedraagt ca 600 cal/mol.

Anders wordt dit echter, wanneer we de viscositeit van een vloeistof als methylalcohol bekijken. Hier is geen sprake meer van een viscositeit, die praktisch onafhankelijk is van de temperatuur. De isothermen liggen hier ver uit elkaar (fig. 26). Uit de grafiek blijkt, dat de waarde van b nagenoeg niet door de temperatuur beïnvloed wordt. Hier krijgen we een belangrijk grotere waarde voor de struc-

¹⁾ W. R. v. Wijk & W. A. Seeder, *Physica*, 4, 1080, 1937.

tuurenergie, nl. 1600 cal/mol. Bij de hogere alcoholen wordt deze energie nog groter (zie tabel 7). In de grafiek (fig. 26) voor methylalcohol is ook de berekende kromme uitgezet bij een druk van één atmosfeer. Men ziet, dat deze kromme zeer goed aansluit bij de uit metingen verkregen resultaten.

Hier blijkt duidelijk het verschil tussen de beschreven theorie en andere theorieën. De verandering van de viscositeit van vloeistoffen door de temperatuur bij atmosferische druk moet men zien als een ingewikkeld verschijnsel, waarbij naast een eventuele echte temperatuursinvloed in de eerste plaats een indirecte invloed van de temperatuur zich doet gelden. Door de temperatuur verandert nl. het specifiek volume en het is deze grootte, die allereerst bepalend is voor de viscositeit.

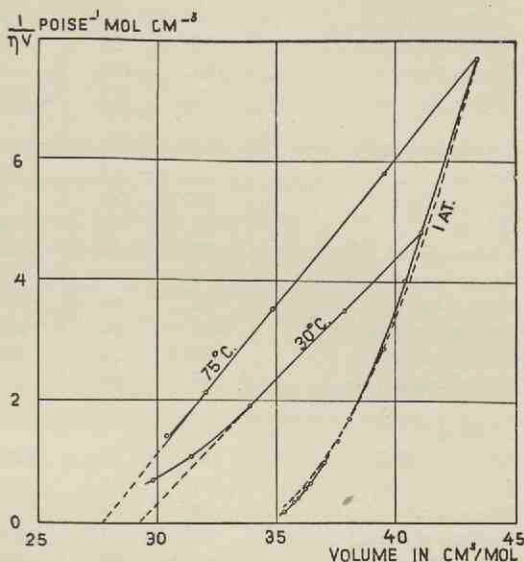


Fig. 26
Methylalcohol.

De kinematische fluiditeit als functie van het molvolume (berekend uit metingen van Bridgman).

We deelden reeds mede, dat door Bridgman vele viscositeitsmetingen van vloeistoffen onder

druk zijn verricht. In verband met de hier ontwikkelde theorie is het jammer, dat juist zijn metingen bij lagere druk minder nauwkeurig zijn. Voor ons doel zijn meestal de metingen tot drukken van 3000 kg/cm^2 het meest van belang.

Zo goed mogelijk zijn echter de resultaten van Bridgman verwerkt en in grafieken is $\frac{1}{\eta V}$ tegen V uitgezet. De viscositeitsmetingen van Bridgman zijn allen bij twee temperaturen nl. 30° en 75° C verricht, de volumemetingen echter meest bij andere temperaturen. Zo goed mogelijk is dan door extrapoleren en interpoleren het volume bij 30° en 75° C en bij verschillende druk berekend.

TABEL 7

Waarden van b en B voor verschillende verbindingen

Stof	$b_{30}^{\circ}\text{C}$ cm^3/mol	$b_{75}^{\circ}\text{C}$ cm^3/mol	B cal/mol bij gebr. van b_{30}° en b_{75}° ²⁾	B cal/mol bij gebr. v. d. gem. waarde van b ³⁾	Smelt- warmte cal/mol	Lit.
<i>Paraffinen</i>						
Propaan	49	49	0	0	—	2)
Norm. Pentaan	86	85	50	200	2000	1)
Iso-Pentaan	90	89	100	200	1220	1)
Tetramethyl-methaan	96	94	0	300	600	2)
Norm. Hexaan	103	104	0	0	3110	1)
Norm. Octaan	138	137	300	300	4930	1)
<i>Verschillende stoffen</i>						
Kwik	12	12	130	50	560	1)
Aethylaether	83	83	0	50	1750	1)
Benzol	78	75	-400	800	2350	1)
Chloorbenzol	90	89	300	400	1800	1)
Broombenzol	93	92	600	600	2000	1)
Zwavelkoolstof	46	44	-300	200	1350	1)
Tetrachloorkoolstof	83	82	600	700	650	1, 2)
Aethylbromide	57	59	800	400	1400	1)
Aethyljodide	64	64	500	500	—	1)
<i>Alcoholen</i>						
Methylalcohol	29	28	1600	1400	757	1)
Aethylalcohol	45	45	2500	2500	1150	1)
Norm. Propylalcohol	64	64	2800	2800	—	1)
Iso-Propylalcohol	66	67	3700	3600	1275	1)
Norm. Butylalcohol	81	83	4200	3100	2220	1)
Iso-Butylalcohol	81	83	4600	4100	—	1)
Iso-Amylalcohol	97	98	4800	4500	—	1)
Glycerine	70	70	11000	11000	4410	1)

1) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Ac. of Arts and Sciences, 61, 55, 1926; 62, 187, 1927.

2) Eigen metingen.

3) Op grond van de theorie zou men C evenredig met \sqrt{T} moeten nemen. B is in de tabel echter berekend met een constante waarde van C . Brengt men echter \sqrt{T} in rekening, dan vindt men een waarde, die ongeveer 320 cal/mol groter is. De negatieve waarden voor benzol en zwavelkoolstof worden dan practisch nul. De koolwaterstoffen hebben dan echter nog een structuurenergie. Wil men met zekerheid uitmaken of C evenredig is met \sqrt{T} , dan zouden in een belangrijk groter temperatuurinterval metingen verricht moeten worden.

De rechte stukken van de isothermen zijn volgens (13) voorgesteld en vervolgens zijn de waarden van b en B berekend. Bij vele stoffen blijkt de waarde van b verschillend door verschillende temperaturen. Omdat echter de ligging der krommen door het geringe aantal punten niet altijd goed te bepalen is, is bij de berekening van

B zowel uitgegaan van twee b -waarden als van een gemiddelde b -waarde. Het resultaat van deze berekeningen is samengevat in bijgaande tabel 7. Deze tabel is reeds gepubliceerd ¹⁾, doch enkele waarden uit deze tabel zijn door betere vervangen.

Aangezien reeds kleine veranderingen van de waarden van b belangrijke wijzigingen geven in de waarde van B , moet de nauwkeurigheid van de waarde van B niet al te hoog geschat worden.

Bestuderen we de in tabel 7 vermelde gegevens, dan zien we, dat bij de paraffinen de waarde van B klein is, zoals we ook moeten verwachten. Bij vele stoffen uit de tweede groep in de tabel is de waarde van B omstreeks 500 kal/mol. Belangrijk groter wordt de waarde van B echter bij stoffen met een uitgesproken polair karakter als de alcoholen. Een zeer grote B vindt men bij een stof als glycerine. Erg nauwkeurig is de waarde van B voor deze vloeistof echter niet, omdat we niet beschikken over metingen bij hoge temperatuur en we bij kamertemperatuur glycerine moeten beschouwen als een dichte vloeistof, waarvoor, zoals we later zullen zien, de ontwikkelde betrekkingen niet meer opgaan.

Het is jammer, dat het waarnemingsmateriaal niet groter is en voor ons doel te weinig nauwkeurig, zodat details verloren gaan. Juist dit soort metingen kan, naar het ons voorkomt, het inzicht in het wezen van de vloeistofstructuur en het verband tussen chemische structuur en viscositeit belangrijk verdiepen. Uit de tabel blijkt reeds het typische verschil in inwendige structuur bij verschillende vloeistoffen.

Indien we de waarde van b voor de verschillende alcoholen als functie van het aantal C -atomen, in grafiek uitzetten (zie fig. 25, blz. 56) zien we daaruit, dat de toename van b per C -aatom, evenals bij de paraffinen, constant is en zowel bij paraffinen als alcoholen 17,4 cm³/mol bedraagt. Bij de paraffinen ging de lijn, welke het verband tussen b en het aantal C -atomen weergeeft, vrijwel door de oorsprong, bij de alcoholen is dit echter, tengevolge van de aanwezigheid van de OH -groep niet het geval.

Ook Batschinski ²⁾ bereikte een dergelijk resultaat. Door hem zijn de waarden van de fluiditeit $\frac{1}{\eta}$ als functie van V uitgezet, waarbij hij alleen metingen bij 1 atmosfeer gebruikte.

¹⁾ W. R. v. Wijk & W. A. Seeder, *Physica* 6, 133, 1939.

²⁾ A. J. Batschinski, *Z. physik. Chem.* 84, 643, 1913.

Bij zijn theorie zijn de alcoholen en andere polaire vloeistoffen niet in het systeem op te nemen. Doordat Batschinski niet beschikte over metingen onder hogere druk, zoals Bridgman die verrichtte, was het hem niet mogelijk een dieper inzicht te verkrijgen in de rol, die het specifiek volume bij de viscositeit speelt. Hij kon dan ook alleen constateren, dat voor vele stoffen de fluiditeit bij atmosferische druk een lineaire functie is van het specifiek volume.

Omdat de viscositeitsmetingen van kwik een beeld geven, dat afwijkt van dat der andere vloeistoffen, dienen we over de viscositeitsverschijnselen bij deze stof meer mede te delen.

Uit de metingen van Bridgman hebben we de $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ krommen samengesteld, omdat de volumemetingen ¹⁾ verricht zijn bij 0 °C en 22 °C, terwijl de viscositeitsmetingen ²⁾ bij 30 °C en 75 °C plaats hadden, moesten de volumina bij 30 °C en 75 °C door extrapolatie uit de volumemetingen verkregen worden.

Bridgman vond, dat de resultaten der volumemetingen zich lieten beschrijven met een formule van de vorm:

$$V_{rel.} = 1 - ap + bp^2$$

in deze formule wordt met $V_{rel.}$ aangeduid de verhouding van het volume onder druk tot dat bij 1 kg/cm². De waarden voor a en b bij de beide temperaturen, waarbij hij gemeten heeft, zijn samengevat in onderstaand lijstje:

	0 °C	22 °C
$a \cdot 10^6$	3.819	3,900
$b \cdot 10^{11}$	5.714	6.001

Ter verkrijging van de waarden van de volumina bij 30 °C en 75 °C is door lineaire extrapolatie uit de waarden bij 0 °C en 22 °C de waarde van a en b bij 30 °C en 75 °C bepaald. Beiden zijn in onderstaande tabel samengevat:

	30 °C	75 °C
$a \cdot 10^6$	3.929	4.095
$b \cdot 10^{11}$	6.105	6.691

¹⁾ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 47, 347, 1911.

²⁾ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 62, 187, 1927.

Het is natuurlijk de vraag, in hoeverre door deze extrapolatie het juiste verloop van het volume onder druk verkregen is; men kan echter wel verwachten dat de afwijkingen niet groot zullen zijn. In grafiek 27 zijn de berekende waarden van $\frac{1}{\eta V}$ als functie van V uitgezet, waarbij gegevens tot een druk van 12000 kg/cm² verwerkt zijn. We zien, dat de punten nagenoeg op rechte lijnen liggen. De geringe afwijkingen kunnen zeer goed aan het onjuiste verloop van het door extrapolatie verkregen volume onder druk toegeschreven worden.

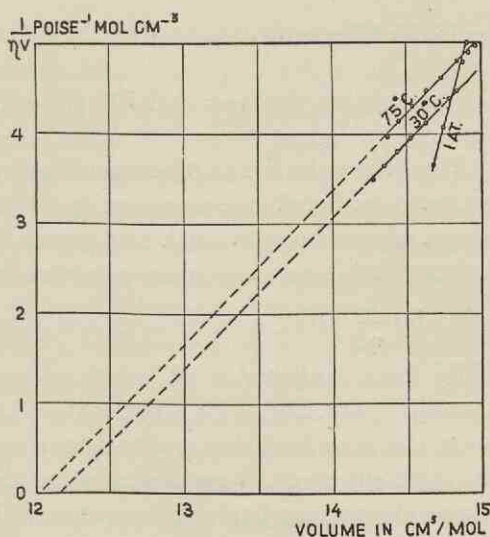


Fig. 27

Kwik.

De kinematische vloeiditeit als functie van het molvolume
(berekend uit metingen van Bridgman).

Met behulp van de methode der kleinste kwadraten is uitgerekend, welke rechte lijnen de beste aanpassing geven. Deze berekeningen zijn naast de metingen in onderstaande tabel samengevat:

TABEL 8

Kwik

p kg/cm ²	30 °C			75 °C		
	V cm ³ /mol	$\frac{1}{\eta V}$ gemeten	$\frac{1}{\eta V}$ berekend	V cm ³ /mol	$\frac{1}{\eta V}$ gemeten	$\frac{1}{\eta V}$ berekend
1	14.84	4.45	4.47	14.96	4.99	5.01
1000	14.78	4.37	4.37	14.91	4.90	4.92
2000	14.72	4.29	4.28	14.84	4.81	4.81
4000	14.62	4.11	4.10	14.73	4.64	4.62
6000	14.52	3.95	3.94	14.63	4.48	4.44
8000	14.43	3.80	3.79	14.53	4.31	4.28
10000	14.34	3.65	3.65	14.44	4.14	4.13
12000	14.27	3.49	3.52	14.37	3.96	4.00

In deze tabel is $\frac{1}{\eta V}$ bij 30 °C berekend met de formule:

$$\frac{1}{\eta V} = 1,665 (V - 12,15),$$

en bij 75 °C met de formule:

$$\frac{1}{\eta V} = 1,708 (V - 12,02).$$

We vinden dat B ca 100 cal/mol bedraagt. De afwijkingen tussen gemeten en berekende waarden in de tabel zijn gering en worden alleen bij de hoogste druk iets groter. We zien dus hier, waar b belangrijk kleiner is dan de volumina, waarbij metingen verricht zijn, dat $\frac{1}{\eta V}$ tot de hoogste druk een lineaire functie van V is.

Bij kwik schijnt dus de relatieve invloed van de temperatuur tamelijk groot. Duidelijk blijkt echter, dat de structuurenergie klein is en, dat men kwik dus moet rekenen tot de vloeistoffen zonder inwendige structuur. Voor b vinden we ca 12 cm³/mol en wat goed overeenkomt met het volume van vast kwik bij het absolute nulpunt, nl. 12.2 cm³/mol¹).

Deze uitzonderingspositie van kwik is zeer merkwaardig en hangt

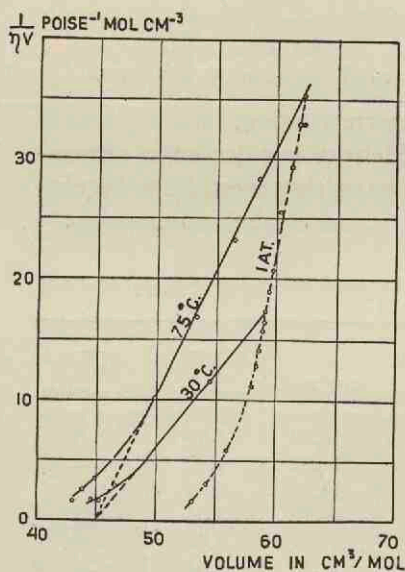


Fig. 28

Aethylalcohol.

De kinematische fluiditeit als functie van het molvolume (berekend uit metingen van Bridgman)

¹) Hertz. Z. anorg. Chem. 105, 171, 1919.

samen met de kleine uitzettingscoëfficiënt, welke laatste wijst op een abnormaal verloop van de potentiaalkromme van deze stof—de afstotingspotentiaal zou volgens een veel lager macht dan 12 van r verlopen.

Uit de grafieken (zie bijv. *n*-pentaan, fig. 24, methylalcohol, fig. 26, aethylalcohol, fig. 28), zien we dat bij kleinere mol-volumina, wanneer V ongeveer gelijk is aan $1,1 b$, de $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ -kromme zich om gaat buigen en de molaire kinematische fluiditeit van de vloeistof dus minder snel tot nul nadert, dan men op grond van een lineair verloop zou mogen verwachten. Al naar de aard van de stof ligt bij kamertemperatuur, de temperatuur, waarbij de

meeste viscositeitsonderzoekingen zijn verricht, dit volume van $1,1 b$ bij meer of minder hoge druk.

Zo liggen bij propaan (fig. 21) de molvolumina, waarbij metingen verricht zijn tussen $1,5$ en $2,0 b$, bij tetramethylmethaan (fig. 18) tussen $1,15$ en $1,4 b$. Hier liggen de meetpunten nog op volkomen rechte lijnen. De grafieken van de metingen van Bridgman, waarbij metingen tot 3000 kg/cm^2 verwerkt zijn, vertonen echter duidelijk een ombuiging. Gaan we in de homologe reeks der normale koolwaterstoffen naar een groter aantal C -atomen, dan wordt de dichtheid der stof groter en bereiken we spoedig het stadium, waarin bij kamertemperatuur en atmosferische druk het molvolume $1,1 b$ wordt en we dus niet meer een opgaan der theorie kunnen verwachten. Voor normale koolwaterstoffen is dit reeds het geval bij dodecaan. Het verloop van de viscositeit bij kamertemperatuur van normale koolwaterstoffen met een aantal C -atomen, groter dan 11 , kunnen we dus niet meer met de ontwikkelde formule vaststellen. Wel zullen zich ook hier enigszins de verschillen tussen vloeistoffen met sterke inwendige structuur en zonder inwendige structuur manifesteren, maar dit is minder goed waar te nemen. In fig. 22 zijn metingen van octadecylalcohol in grafiek uitgezet. We zien hier duidelijk het gekromd zijn der isothermen. Door extrapolatie van het lineaire verband tussen b en het aantal C -atomen bij alcoholen vinden we, dat voor deze alcohol de waarde van b ca $324 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bedraagt. De volumina, waarbij metingen verricht zijn, blijken allen tussen $1,0$ en $1,1 b$ te liggen.

Uit de krommen van stoffen zonder inwendige structuur valt te concludeeren, dat bij volumina, kleiner dan $1,1 b$, de viscositeit niet meer alleen een functie is van het volume, maar dat er ook een directe invloed van de temperatuur waar te nemen is. Dit kan een aanwijzing zijn, dat de krachten tussen de moleculen bij kleine onderlinge afstanden van karakter veranderen en de moleculaire wisselwerking onmiddellijk van de temperatuur gaat afhangen.

Volgens onze opvattingen is dus de verandering van de viscositeit van een vloeistof door uitwendige druk in de eerste plaats het gevolg van de verandering van de afstand der moleculen. Daarom verdient het aanbeveling om vloeistoffen te vergelijken bij overeenkomstige volumina en niet bij gelijke druk.

Het is zeer wel mogelijk, dat de structuur van de dichte vloeistof beter benaderd kan worden van de zijde der vaste stof en dat hier

een uitvoerig onderzoek op basis van de gathetheorie van Fürth, Ornstein en Milatz ¹⁾ resultaat zal opleveren. Voorloopig is echter de analyse nog te gecompliceerd en moeten nog te veel veronderstellingen gemaakt worden. Het is in dit verband van belang, dat in een zo groot mogelijk temperatuur- en drukgebied, viscositeits- en volumemetingen verricht worden. Door dergelijke onderzoekingen zal het waarschijnlijk mogelijk zijn een inzicht te verkrijgen in het gecompliceerde mechanisme van de viscositeit bij deze vloeistoffen.

Onderwerpen we nu de grootte van de waarden van b aan een nader onderzoek, dan is wel evident, dat b onmiddellijk samenhangt met het eigenvolume der moleculen. Bij vloeistoffen zonder inwendige structuur zou men veronderstellen, dat b het volume van het dichtgepakte molecuulsysteem is. Aangezien er volgens de theorie van Van der Waals een eenvoudig verband bestaat tussen de $b_{v.d.W.}$ uit de formule van Van der Waals en het eigen volume der moleculen en ook tussen het kritisch volume V_c en het eigen volume b_e der moleculen, gaan we na welk verband er bestaat tussen door door ons gevonden waarden van b en deze beide grootheden b_e en V_c . De verschillende waarden van b voor stoffen, waarvan gegevens bekend zijn, zijn samengevoegd in tabel 9.

TABEL 9

	b_{30}	b_{75}	Heuse	$b_{v.d.W.}$	$V_{cr.}$	$\frac{V_c}{b_{gem.}}$	$\frac{b_{v.d.W.}}{b_{gem.}}$
Propaan	50	50	54.5	84.5	190	3.8	1.69
<i>n</i> -Pentaaan	86	85	81.7	146.2	310	3.6	1.71
<i>i</i> -Pentaaan	90	89	82.7	142.0	308	3.4	1.59
id. onderkoelde vloeistof	—	—	85.1	—	—	—	—
<i>n</i> -Hexaaan	103	104	94.6	173.8	368	3.6	1.68
<i>n</i> -Octaaan	138	137	120.8	236.9	488	3.6	1.72
Benzol	78	75	69.3	115.5	257	3.4	1.51
Diaethylaether	81	—	—	134.6	278	3.4	1.68
Kwik	12.2	12.0	12.2	17.0	ca. 45	3.7	1.41
Methylalcohol .	29	28	—	67.1	118	4.1	2.35
Aethylalcohol .	45	45	—	84.1	167	3.7	1.87
<i>n</i> -Propylalcohol	64	64	—	102.7	220	3.4	1.60

¹⁾ R. Fürth, L. S. Ornstein & J. M. W. Milatz, Proc. Kon. Ned. Akad. Amsterdam 42, 107, 1939.

Tevens zijn in deze tabel de waarden opgenomen van de volumina van deze stoffen bij zeer lage temperatuur ($20^\circ K$), voor zover deze gemeten zijn (metingen van Heuse ¹).

Om na te gaan of er een constante verhouding bestaat, is in de laatste kolommen van de tabel het getal opgenomen, dat de verhouding aangeeft tussen het kritisch volume V_c en de $b_{v.d.W.}$ van Van der Waals enerzijds en de gemiddelde waarde $b_{gem.}$ van b uit de viscositeitsmetingen anderzijds.

Behoudens één uitzondering — methylalcohol — zijn de beide verhoudingen nagenoeg constant. Ze stemmen echter geenszins overeen met de verhoudingen, die volgens de theorie van Van der Waals zouden moeten bestaan. Zelfs wanneer we bij $b_{gem.}$ een vulfactor 1.4, dat is de vulfactor voor dichte bolpakking, aannemen, wat voor een dichte cylinderpakking zeker te groot is, dan vinden we, dat de $b_{v.d.W.}$ van Van der Waals 2,4 maal het eigen volume van de moleculen is ²). De theorie eist tevens, dat het kritisch volume 12 maal het eigen volume der moleculen is. Zoals duidelijk uit de tabel blijkt, komt dit niet met de waarnemingen overeen. Door Young is reeds met een groot getallenmateriaal aangetoond, dat de verhouding tusschen kritisch volume en de $b_{v.d.W.}$ van Van der Waals niet 3 maar slechts 2,1 bedraagt. Merkwaardig is dus, dat de verhouding tussen de viscositeits- b en het kritisch volume constant is en dat ook voor vloeistoffen met een sterke inwendige structuur deze constante verhouding blijft bestaan.

Aan de waarden der verschillende volumina bij de normale paraffinen zijn nog enige interessante relaties waar te nemen.

Voor de metingen van de molvolumina van Heuse geldt, dat deze volumina voor een paraffine met n koolstofatomen ongeveer gelijk zijn aan $13n + 16$, terwijl wij vinden, dat de waarden van b ongeveer gelijk zijn aan $17n$. Waarschijnlijk moet dit verschil gezocht worden in de vrije bewegelijkheid van de paraffineketen, waardoor de b -volumina evenredig worden met de volumina van de omhullende cylinders om de zig-zag-moleculen, terwijl bij de vaste stof de zig-zag-moleculen netjes aan elkaar passen en dus een kleiner volume per C-atoom innemen. Merkwaardig is, dat uit de metingen van Heuse ook volgt, dat de eindstandige koolstofatomen van de paraffineketens in het kristal niet onmiddellijk aan

¹) H. Heuse, Z. physik. Chem. (A) 147, 285, 1930.

²) Theoretisch zou deze verhouding 4 moeten bedragen.

elkaar sluiten, maar dat hier betrekkelijk grote ruimten tussen liggen ($16 \text{ cm}^3/\text{mol}$). De oorzaak moet gezocht worden in de invloed der eindstandige waterstofatomen. Bij de viscositeits- b is practisch niets van deze eindstandige waterstofatomen te bespeuren.

Wat leren ons de resultaten der verschillende metingen omtrent de waarde van de constante C uit de viscositeitsformule (blz. 11, form. 11)? Deze constante hangt samen met de thermische snelheid, met de afmetingen van het molecuul en met het wisselwerkingsphenomeen. Bij een ijle vloeistof bestaande uit bolvormige moleculen zal C evenredig zijn met de wortel uit het moleculairgewicht, omdat de thermische snelheid hiermee omgekeerd evenredig is. Een analyse door Brinkman ¹⁾ van de viscositeit van waterstof en deuterium is hiermee in overeenstemming. Het blijkt, dat de viscositeit van deze beide stoffen bij lage temperatuur, waarbij ze in vloeibare toestand zijn, zich goed laat verklaren met de viscositeitsformule.

Bij de normale koolwaterstoffen met grotere en niet meer bolvormige moleculen blijkt C evenredig te zijn met het kwadraat van het moleculairgewicht. De onderzoekingen van Van Wijk en Versteeg ²⁾ betreffende de viscositeit van de vloeibare paraffinen van C_3 tot C_{16} gaven als resultaat, dat de viscositeit van deze vloeistoffen practisch niet afhankelijk is van het aantal C -atomen, maar wel van het specifiek volume, waarbij de metingen verricht werden. Deze resultaten kunnen we verklaren, wanneer we aannemen, dat C evenredig is met M^2 . Beschouw een molecuul met n C -atomen. Laat V_0 het volume van de vloeistof per C -aatom zijn en b_0 de waarde van b per C -aatom ($17,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) dan vinden we, aangezien $M = 14n + 2$, voor de viscositeit bij een volume nV_0 :

$$\eta = \frac{A (14n + 2)^2}{nV_0 (nV_0 - nb_0)}$$

of

$$\eta = \frac{196 A \left(1 + \frac{1}{7n}\right)^2}{V_0 - b_0} \quad (15)$$

¹⁾ H. C. Brinkman, *Physica* 7, 447, 1940.

²⁾ W. R. van Wijk & J. M. Versteeg, *Proc. Second World Petroleum Congr.* II, 955, 1937.

Aangezien $\left(1 + \frac{1}{7n}\right)^2$ voor grotere n practisch gelijk aan 1 is, wordt η onafhankelijk van n .

Het specifiek volume bedraagt $\frac{nV_0}{14n} + 2$ of $\frac{V_0}{14}\left(1 + \frac{1}{7n}\right)$ en is dus practisch gelijk aan $\frac{V_0}{14}$. Bij een bepaald specifiek volume heeft dus η een vaste waarde, onafhankelijk van n . Bij kleinere waarden van n speelt de factor $1 + \frac{1}{7n}$ wel een rol; inderdaad vindt men bij de lagere koolwaterstoffen als propaan en butaan afwijkingen, die hiermee in overeenstemming zijn. Bij de normale koolwaterstoffen maakt het de indruk, wat de viscositeit betreft, alsof alle C-atomen een zelfstandige rol spelen en de binding tot moleculen voor het viscositeitsmechanisme van geen belang is.

Het lukt echter nog niet, bij meer gecompliceerde moleculen, verband te leggen tussen de waarde van C en de molecuulstructuur. Het waarnemingsmateriaal is daarvoor nog ontoereikend.

De viscositeit van ijle vloeistoffen en dichte gassen is niet meer te verklaren met een zo eenvoudige formule als die, welke geldt voor de normale vloeistoffen. Hier spelen de beide andere termen uit de formule van Enskog (blz. 9 form. 7) voor de viscositeit van het dichte gas ook een rol. Door Gibson ¹⁾ is dit bij zijn eigen metingen van stikstof aangetoond; door Enskog ²⁾ was de juistheid van zijn theorie reeds gedemonstreerd aan de metingen van koolzuur door Warburg en Von Babo ³⁾ en Phillips ⁴⁾.

Metingen van diaethylaether ⁵⁾ in de omgeving van de critische temperatuur en het critisch volume en van propaan, normaal- en iso-butaan ⁶⁾ onder dergelijke omstandigheden werden aan een onderzoek onderworpen. Het blijkt dat ook de viscositeit van de ijle vloeistof zich goed laat beschrijven met de formule van Enskog. Wel wijkt de relatieve grootte van de constanten A_1 en A_2 af van de theoretische waarden van Enskog. De waarden van A_1 worden

¹⁾ R. O. Gibson, Diss. Amsterdam, 1933.

²⁾ D. Enskog, Arkiv. f. Mat. Ast. o. Fys., 64, 16, 1921.

³⁾ E. Warburg & L. v. Babo, Wied. Ann. d. Physik, 17, 390, 1882.

⁴⁾ P. Phillips, Proc. roy. Soc. London (A) 87, 48, 1912.

⁵⁾ E. Schroer & G. Becker, Z. physik. Chem. (A) 173, 178, 1935.

⁶⁾ B. H. Sage & W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. 30, 829, 1938.

B. H. Sage, W. D. Yale & W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. 31, 223, 1939.

namelijk belangrijk groter dan men op grond van de theorie zou verwachten. Bij diaethylaether ligt het maximum der $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ -kromme bij een waarde van V tussen b en $V_{crit.}$ Bij de beide butanen zijn geen waarden van η in de buurt van het maximum gemeten, zodat dit bij deze stoffen niet vast te stellen is.

Voor vloeistoffen met inwendige structuur is het zeer moeilijk metingen in dit gebied te doen. Zo zou men bijv. willen weten, hoe bij methylalcohol, ook bij temperaturen boven de kritische temperatuur (240 °C) de $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ isothermen verlopen. De experimentele moeilijkheden bij viscositeitsmetingen onder hoge druk bij zulke hoge temperaturen zijn echter nog dermate groot, dat zulke metingen nog niet verricht zijn.

Wat de viscositeitsverschijnselen betreft is ook het gedrag van water zeer gecompliceerd. Door Bridgman zijn de viscositeiten en de volumina van water bij verschillende temperatuur en verschillende druk tot 12000 kg/cm² gemeten. De volumina, waarbij deze metingen verricht zijn, liggen tussen 14 en 18 cm³/mol. De isothermen beginnen eerst bij hogere druk recht te lopen. Bij hogere temperatuur zijn de isothermen reeds minder gekromd (zie fig. 29). Ook bij water zouden metingen bij hogere temperaturen, bijv. tot 150 ° à 250 °C en tot hoge druk ons waarschijnlijk nog meer kunnen leren omtrent de structuur. Doch ook hier stuit men voorlopig nog op de zeer grote experimentele moeilijkheden.

Bernal en Fowler¹⁾ komen door analyse van Röntgendiffractiemetingen en andere waarnemingen tot de conclusie, dat bij water in vloeibare toestand een sterke inwendige structuur optreedt. Ook uit de $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ -krommen krijgt men deze indruk. Het lijkt, of bij hoger temperatuur een configuratie optreedt, die wijder gebouwd is dan die bij lager temperatuur. Door het optreden van een met de temperatuur en de dichtheid veranderende inwendige structuur krijgen we hier een zeer ingewikkeld verloop van de $\left(\frac{1}{\eta V}, V\right)$ -krommen. Voor een sterke configuratie pleit ook het relatief grote volume van water. Immers de diameter van het watermolecuul

¹⁾ R. H. Fowler & J. D. Bernal, Trans Faraday Soc., 29, 1049, 1933.

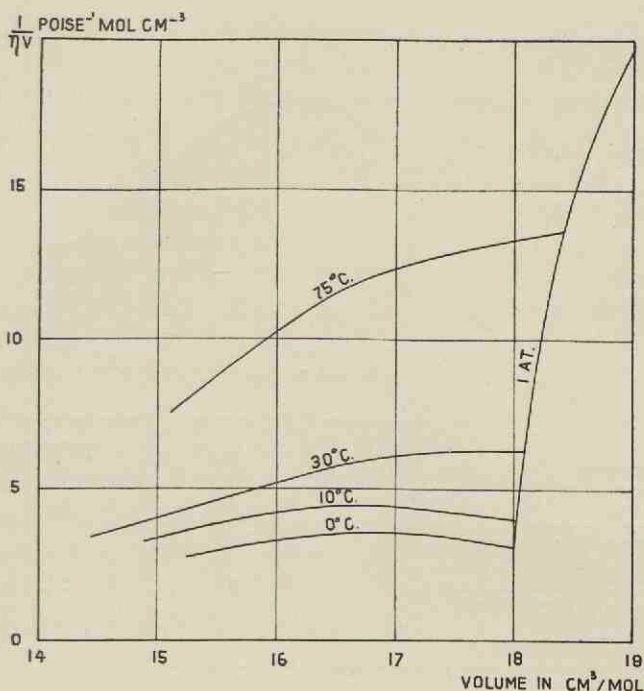


Fig. 29

Water.

De kinematische fluiditeit als functie van het molvolume
(berekend uit metingen van Bridgman e.a.)

bedraagt volgens Bernal en Fowler¹⁾ 2,76 Å. Een dichtgepakt systeem van bollen met een diameter van 2,76 Å geeft een molvolume van ca 9 cm^3/mol . Het volume van water bij 1 atmosfeer en normale druk is echter ongeveer twee maal zo groot.

Een duidelijk en gedetailleerd beeld van de structuur van water kunnen we dus uit de viscositeitsmetingen van water nog niet krijgen.

Geven we nu een overzicht van de viscositeitsverschijnselen bij de verschillende typen vloeistof. Op grond van de in het voorgaande verkregen resultaten komen we tot het volgende schema.

¹⁾ J. D. Bernal & R. H. Fowler, J. Chem. Physics, 1, 515, 1933.

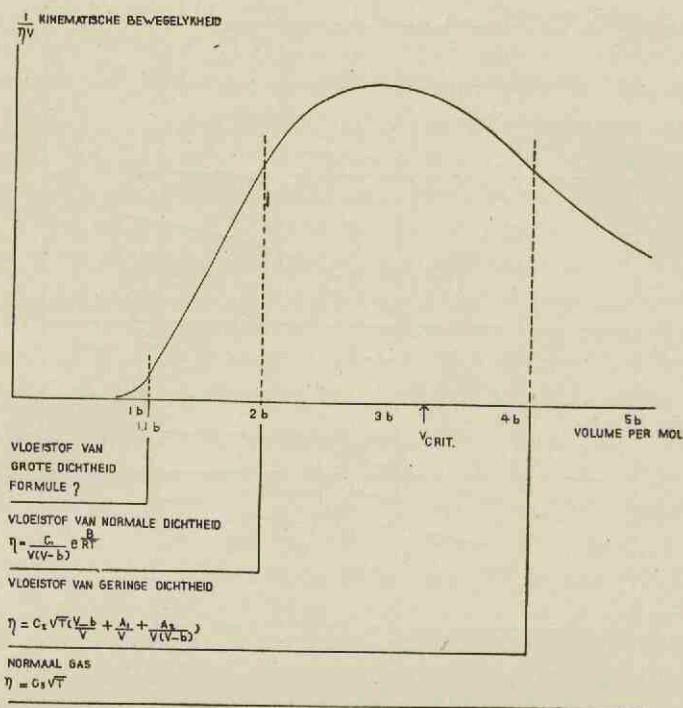


Fig. 30

Overzicht van het viscositeitsverloop bij vloeistoffen en gassen.

Voor de vaststelling van het type is van belang, hoe groot de waarde van V is ten opzichte van b . De groep van de normale vloeistoffen kunnen we nog op de volgende wijze onderverdelen:

Normale vloeistoffen	{	Zonder duidelijke inwendige structuur $B \leq RT$	$\left\{ \begin{array}{l} b \text{ onafhankelijk van de temperatuur (bijv. propaan)} \\ b \text{ afhankelijk van de temperatuur (bijv. tetrachloorkoolstof)} \end{array} \right.$
		Met inwendige structuur $B > RT$	$\left\{ \begin{array}{l} b \text{ onafhankelijk van de temperatuur (bijv. aethylalcohol)} \\ b \text{ afhankelijk van de temperatuur (bijv. methylalcohol)} \end{array} \right.$

De betekenis van de invloed van de inwendige structuur op de viscositeit bij de dichte vloeistof en bij de overgang van de ijle vloeistof naar het dichte gas is nog niet onderzocht.

De onderzoeken betreffende de dichte vloeistoffen gaan we nu nog eens uit een andere gezichtshoek bekijken.

Uit de onderzoeken van Flowers ¹⁾, Hersey & Shore ²⁻⁴⁾, Hyde ⁵⁾, Kleinschmidt ⁶⁾, Kiesskalt ⁷⁾, Suge ⁸⁻⁹⁾ en Dow ¹⁰⁾ is gebleken, dat de verandering van de viscositeit van oliën onder druk zich op eenvoudige wijze laat beschrijven.

Het blijkt dat bij constante temperatuur $\log \eta$ ($:$) p is. Dit is een empirische betrekking, waarvoor geen theoretische verklaring gevonden is. Om echter de viscositeitsverschijnselen bij dichte vloeistoffen te kunnen ordenen moeten we voorloopig van zulke betrekkingen gebruik maken. Voor de technicus zijn zulke formules van belang, omdat hij hierdoor bij zijn berekeningen de invloed van de druk op de viscositeit kan invoeren.

De juistheid van deze betrekking is tot nu toe alleen onderzocht voor smeeroliën. We willen hier nagaan of deze formule misschien algemener beteekenis heeft en ook voor zuivere vloeistoffen van het dichte vloeistoftype geldt.

De viscositeitsmetingen van *n*-octadecylbenzol, *n*-octadecylalcohol en 1.1-diphenylhexadecaan zijn in grafiek gebracht (fig. 23) waarbij $\log \eta$ als functie van p is uitgezet. We zien, dat de krommen niet meer volkomen recht zijn maar concaaf ten opzichte van de drukas verlopen. Ook blijkt, dat octadecylalcohol, een vloeistof, die we toch zeker tot de vloeistoffen met inwendige structuur moeten rekenen, een beeld geeft, dat zeer weinig van de beide andere bovengenoemde vloeistoffen afwijkt, die geen structuur vertonen. De krommen blijken steiler te gaan lopen, naarmate de viscositeit bij normale druk groter wordt.

Bij zuivere vloeistoffen van het dichte-vloeistoftype, waarvan de structuur een zekere gelijkenis vertoont met de structuur van de moleculen, die in smeeroliën voorkomen, wijkt dus het gedrag van de viscositeit onder druk slechts zeer weinig af van dat der smeeroliën. Misschien is de heterogene samenstelling van een smeeroliefractie oorzaak van dit kleine verschil in gedrag.

¹⁾ A. E. Flowers, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 14, 565, 1914.

²⁾ M. D. Hersey, J. Washington Acad. Sci. 6, 525, 1916.

³⁾ M. D. Hersey, Mech. Eng. 41, 537, 1919.

⁴⁾ M. D. Hersey & H. Shore, Mech. Eng. 50, 221, 1928.

⁵⁾ J. H. Hyde, Proc. roy. Soc. London 97, 240, 1920.

⁶⁾ R. V. Kleinschmidt, Trans. A.S.M.E. APM 50-4, 1928.

⁷⁾ S. Kiesskalt, Z.VDI. 73, 1502, 1929.

⁸⁾ Y. Suge, Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo, 10, 146, 1931.

⁹⁾ Y. Suge, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 34, 1244, 1938.

¹⁰⁾ R. B. J. Dow, J. appl. Phys., 8, 367, 1937.

Tot slot enige resultaten van nauwkeurige volumemetingen. Door Bridgman¹⁾ en door Tammann²⁾ zijn metingen verricht van het volume van aethylalcohol en diaethylaether onder druk (tabel 10 en 11). Ter contrôle van de meetapparatuur en van de

TABEL 10.

Aethylaether

Temp. °C	Druk kg/cm ²	Relatief Volume (gemeten) cm ³	Relatief Volume (berekend) cm ³	$V_{gem.} - V_{ber.}$ $\times 10^4$
20.0	1	1.0005	1.0000	5
	62	0.9908	0.9910	-2
	193	0.9726	0.9738	-12
	355	0.9542	0.9553	-11
	561	0.9354	0.9356	-2
	794	0.9181	0.9172	9
	1050	0.9020	0.9009	11
	1278	0.8897	0.8891	6
	1492	0.8793	0.8799	-6
	1331	0.8868	0.8867	1
	1050	0.9015	0.9009	6
	862	0.9130	0.9125	5
	563	0.9349	0.9354	-5
	351	0.9542	0.9558	-16
	163	0.9755	0.9776	-21
	30	0.9953	0.9956	-3
	1	1.0000	1.0000	0

TABEL 11.

Aethylalcohol

Temp. °C	Druk kg/cm ²	Relatief Volume (gemeten) cm ³	Relatief Volume (berekend) cm ³	$V_{gem.} - V_{ber.}$ $\times 10^4$
20.0	1	1.0003	1.0000	3
	78	0.9932	0.9927	5
	389	0.9676	0.9674	2
	610	0.9531	0.9526	5
	833	0.9403	0.9398	5
	1139	0.9256	0.9251	5
	1360	0.9160	0.9163	-3
	1475	0.9117	0.9121	-4
	1186	0.9234	0.9231	3
	917	0.9359	0.9355	4
	707	0.9471	0.9468	3
	482	0.9607	0.9609	-2
	234	0.9787	0.9793	-6
	2	0.9997	0.9998	-1

¹⁾ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts & Sc. 49, 1, 1913.

P. W. Bridgman, International Critical Tables, III, 42.

²⁾ G. Tammann & A. Rùhenbeck, Ann. d. Phys. (5) 13, 64, 1932.

juistheid der metingen is van beide genoemde vloeistoffen volgens de methode van de verende buis, het volume onder druk gemeten.

Wat de zuiverheid der onderzochte vloeistoffen betreft het volgende: De aether, die onderzocht is, is „pro-narcose-aether”, welke met het oog op afwezigheid van peroxyden onmiddellijk na levering gebruikt is. De metingen van aethylalcohol zijn verricht met de zuiverste in de handel verkrijgbare absolute alcohol.

De resultaten van de metingen zijn in grafiek 31 weergegeven; hierin stelt *A* de kromme voor aethylalcohol voor, *B* die voor aether. In tabel 12 zijn de metingen van andere onderzoekers vergeleken met onze resultaten. Bij aethylalcohol stemmen onze resultaten goed overeen met die van Tammann en Rùhenbeck, de waarden van Bridgman zijn bij 1500 kg/cm² ruim ½ % kleiner. Bij aether is minder overeenstemming met de waarden door anderen gevonden. Zoals door Bridgman medegedeeld was het door hem gebruikte preparaat niet erg zuiver; Tammann & Rùhenbeck delen niets mede omtrent de zuiverheid van de door hen gebruikte preparaten.

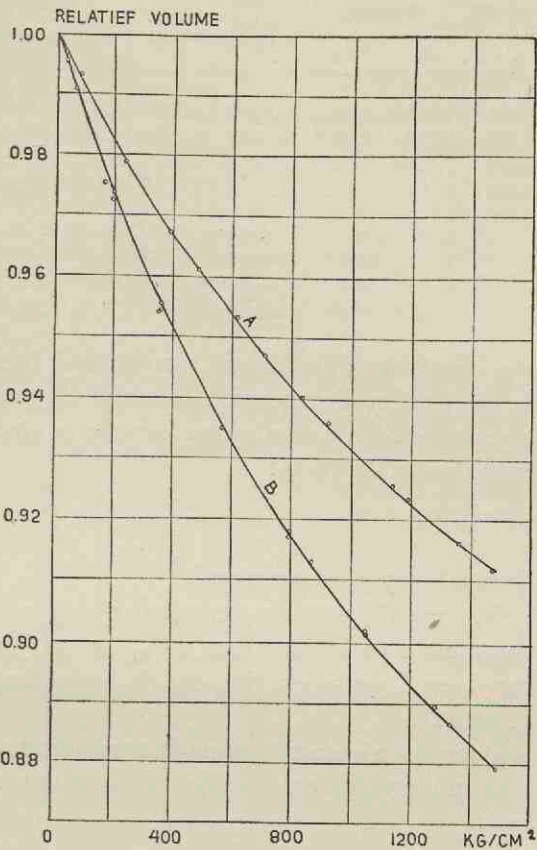


Fig. 31
Het relatief volume van aethylalcohol (*A*) en aether (*B*) onder druk (temp. 25 °C).

Omdat men mag verwachten, dat in een formule, die het volume

TABEL 12

Druk in kg/cm ²	Relatief volume								
	Aethylalcohol				Aether				
	Bridgman		Tam- mann	Deze diss.	Bridgman			Tam- mann	Deze diss.
	¹⁾	²⁾	⁴⁾		¹⁾	²⁾	³⁾	⁴⁾	
1	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
500	0.9591	0.9579	0.9629	0.9620	0.9385	0.9373	0.9355	0.9517	0.9420
1000	0.9309	0.9282	0.9353	0.9314	0.9077	0.9052	0.8997	0.9192	0.9040
1500	0.9070	0.9055	0.9103	0.9115	0.8815	0.8793	0.8744	0.8960	0.8790

¹⁾ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sc. 49, 3, 1913/1914.

²⁾ P. W. Bridgman, International Critical Tables III, 41.

³⁾ P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sc. 66, 218, 1930/31.

⁴⁾ G. Tammann & A. Rührenbeck, Ann. d. Phys. (5), 13, 63, 1932.

van de vloeistof als functie van de druk beschrijft, het volume van de vloeistof in dichtgepakte toestand als grensvolume zal optreden, is geprobeerd een dusdanige formule te vinden. Het blijkt, dat een formule van de vorm:

$$\frac{V-b}{V} e^{ap} = C$$

de resultaten goed weergeeft.

De verschillen tussen gemeten en volgens deze formule berekende volumina zijn kleiner dan 2^o/₁₀₀, waarbij natuurlijk die waarden van b , en C genomen zijn, die de beste aanpassing geven (zie tabel 11 en 12).

Door Brinkman ¹⁾ is naar aanleiding van deze resultaten een toestandvergelijking voor de vloeistof van de volgende vorm afgeleid:

$$\frac{V^{\frac{1}{3}} - b^{\frac{1}{3}}}{V^{\frac{1}{3}}} e^{\frac{(p-C)b}{3RT}} = 1.$$

Deze formule geeft de metingen goed weer. Zij geeft een waarde van b , die iets groter is dan de waarde van b , die uit de viscositeit volgt. Ook metingen van Bridgman bij verschillende temperaturen laten zich met deze formule beschrijven, zoals door Brinkman in zijn publicatie is medegedeeld.

¹⁾ H. C. Brinkman, Physica 7, 447, 1940.

HOOFDSTUK VI

SAMENVATTING

Voor het meten van de viscositeit en het volume van vloeistoffen onder druk zijn apparaten geconstrueerd. Met een viscosimeter van de volgende, constructie zijn goede resultaten verkregen.

Een kleine stalen naald kan vallen in een verticaal staande, speciaal voor dit doel getrokken, capillaire buis (inwendige diameter ca 1mm), die zich in een dikwandige buis van niet-magnetisch staal bevindt. Om deze buis zijn op twee plaatsen twee, tegenover elkaar geplaatste spoelen aangebracht, die in een brug van Wheatstone geschakeld zijn. Wanneer het stalen vallichaam in één der spoelen komt, verandert de wisselstroomweerstand van deze spoel, welke verandering met behulp van een wisselstroomindicator geconstateerd kan worden. Zeer nauwkeurig kan bepaald worden, wanneer het vallichaam het hart van het spoelenpaar passeert, doordat men dan een scherp minimum in de uitslag van de wisselstroomindicator waarneemt. Uit de tijd, die het vallichaam nodig heeft om van het hart van het eerste spoelenstel tot dat van het tweede stel te vallen, kan de viscositeit van de vloeistof, die zich in de capillair bevindt, bepaald worden. Omdat men bij deze methode geen speciale geïsoleerde elektrische doorvoeringen door de wand van de bombe behoeft te construeren, zoals het geval is bij de andere elektrische meetmethoden, gevolgd bij viscositeitsmetingen van vloeistoffen en gassen onder druk, biedt deze methode belangrijke voordelen.

Met toepassing van hetzelfde beginsel is een apparaat geconstrueerd voor het meten van het volume van vloeistoffen onder druk. De te onderzoeken vloeistof wordt ingesloten in een verende buis (zie blz. 38, fig. 17). Aan een lange stift, die bevestigd is aan het vrij bewegelijke uiteinde daarvan, bevindt zich een weckijzeren cylindertje. De plaats hiervan wordt met behulp van de boven beschreven dubbele-spoelmethode bepaald.

Deze bepaling kan zoo nauwkeurig geschieden, dat de lengte van de verende buis met een precisie van 0,001 mm gemeten kan worden.

Van een aantal vloeistoffen zijn bij verschillende temperaturen de viscositeit en het volume als functie van de druk gemeten. Nagegaan is in hoeverre deze metingen de door Van Wijk ontwikkelde theorie, volgens welke de kinematische fluiditeit van een vloeistof bij constante temperatuur een lineaire functie is van het volume, bevestigen. Dit is inderdaad het geval en op grond daarvan kan men tot een classificatie van de vloeistoffen komen.

We moeten al naar gelang van het specifiek volume van de vloeistof t.o.v. het specifiek volume in dicht gepakte toestand onderscheid maken tussen ijle, normale en dichte vloeistoffen. De formule:

$$\eta = \frac{C \sqrt{T}}{V(V-b)} e^{\frac{B}{RT}}$$

beschrijft in het bijzonder het gedrag van de normale vloeistoffen. Bij de normale vloeistoffen moet men nog onderscheid maken tussen vloeistoffen met kleine of zonder structuurenergie (kleine B) en vloeistoffen met grote structuurenergie (grote B). Ook kan het volume van de moleculen in dichte pakking in verschillende mate van de temperatuur afhangen.

Aangetoond wordt, dat bij normale paraffinen en normale alcoholen de grootheid b , d.i. het volume der moleculen per mol in dichtgepakte toestand, een lineaire functie is van het aantal C -atomen.

De invloed van de druk op de viscositeit van enige vloeistoffen van het dichte vloeistoftype is onderzocht, ter contrôle van een formule, die voor de viscositeit van smeeroliën onder druk ontwikkeld is. Deze formule blijkt slechts bij benadering juist te zijn.

Nauwkeurige metingen van de verandering van het volume van aethylalcohol en diaethylaether door druk zijn verricht.

De formule:

$$\frac{V-b}{V} e^{ap} = C$$

waarin het volume van de moleculen in dichtgepakte toestand optreedt, blijkt de resultaten der metingen goed te beschrijven. Ook een naar aanleiding van deze resultaten door Brinkman theoretisch afgeleide toestandsvergelijking voor de vloeistof geeft de resultaten goed weer.

Tot slot voel ik mij gedrongen mijn dank te betuigen aan de Directie van het Laboratorium van de Bataafsche Petroleum Maatschappij voor haar toestemming, de onderzoekingen, die ik in haar laboratorium verrichtte, tot dit proefschrift te verwerken. Velen van het personeel van dit laboratorium, in het bijzonder ook de technische staf, ben ik zeer dankbaar. Voor de vele discussies, die ik met Dr. W. R. van Wijk en met Dr. H. C. Brinkman mocht hebben, spreek ik hier eveneens mijn dank uit. Ook J. H. Boelhouwer, D. A. de Regt en J. Klein en anderen die mij hielpen bij het tot stand komen van dit proefschrift, ben ik zeer erkentelijk voor de hulp, die zij mij verleenden.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Messung der Viskosität und des Volumens von Flüssigkeiten unter Druck wurden Apparate konstruiert. Mit einem Viskosimeter folgender Konstruktion wurden gute Ergebnisse erzielt.

Eine kleine stählerne Nadel kann in einer vertikalen, eigens zu diesem Zweck angefertigten Kapillarröhre (innerer Durchmesser etwa 1 mm) fallen, die sich in einer dickwandigen Röhre von nicht-magnetischem Stahl befindet. Um diese Röhre sind an zwei Stellen zwei, einander gegenüber liegende Spulen angebracht, die in eine Brücke von Wheatstone eingeschaltet sind. Wenn der stählerne Fallkörper in eine der Spulen gerät, ändert sich der Wechselstromwiderstand dieser Spule, welche Veränderung mit Hilfe eines Wechselstromindikators festgestellt werden kann. Es kann ganz genau bestimmt werden, wann der Fallkörper das Herz des Spulenpaares passiert, weil man dann ein scharfes Minimum im Ausschlag des Wechselstromindikators beobachtet. Aus der Zeit, die der Fallkörper braucht, um vom Herzen des ersten Spulenpaares bis zu dem des zweiten Paares zu fallen, kann die Viskosität der Flüssigkeit, die sich in der Kapillarröhre befindet, berechnet werden. Weil man bei dieser Methode keine speziellen isolierten elektrischen Durchführungen durch die Wand der Bombe zu konstruieren braucht, wie dies bei anderen elektrischen Messverfahren der Fall ist, welche man bei Viskositätsmessungen von Flüssigkeiten und Gasen unter Druck anwendet, bietet diese Methode bedeutende Vorteile.

Unter Anwendung des gleichen Prinzips wurde ein Apparat zur

Messung des Volumens von Flüssigkeiten unter Druck konstruiert. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einen Federungskörper (siehe S. 38, Fig. 17) eingeschlossen. An seinem frei beweglichen Ende ist ein langer Stift befestigt, an dem sich ein kleiner Zylinder aus Weicheisen befindet. Sein Ort wird mit Hilfe der oben beschriebenen Doppelspulenmethode bestimmt.

Diese Bestimmung kann so genau stattfinden, dass die Länge des Federungskörpers mit einer Genauigkeit von 0,001 mm gemessen werden kann.

Von einer Anzahl Flüssigkeiten wurden bei verschiedenen Temperaturen die Viskosität und das Volumen als Funktion des Druckes gemessen. Es wurde untersucht, inwiefern diese Messungen die von Van Wijk entwickelte Theorie, nach welcher die kinematische Fluidität einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion des Volumens ist, bestätigen. Dieses ist tatsächlich der Fall und auf Grund dessen kann man zu einer Klassifizierung der Flüssigkeiten gelangen.

Wir müssen je nach dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem spezifischen Volumen in dicht gepackten Zustände unterscheiden zwischen dünnen, normalen und dichten Flüssigkeiten. Die Formel:

$$\eta = \frac{C\sqrt{T}}{V(V-b)} e^{\frac{B}{RT}}$$

stellt insbesondere das Verhalten normaler Flüssigkeiten dar. Bei den normalen Flüssigkeiten muss man noch zwischen Flüssigkeiten mit kleiner oder ohne Strukturenergie (kleines B) und Flüssigkeiten mit grosser Strukturenergie (grosses B) unterscheiden. Auch kann das Volumen der Moleküle in dichter Packung in verschiedenen Graden von der Temperatur abhängig sein.

Nachgewiesen wird, dass bei normalen Paraffinen und normalen Alkoholen die Grösze b , d.i. das Volumen der Moleküle per Mol in dichtgepacktem Zustande, eine lineare Funktion der Anzahl der C -atome ist.

Der Einfluss des Druckes auf die Viskosität einiger Flüssigkeiten des dichten Flüssigkeitstypus wurde untersucht, um eine Formel zu kontrollieren, welche für die Viskosität von Schmierölen unter Druck entwickelt wurde. Diese Formel erwies sich nur als annähernd richtig.

Genaue Messungen der Volumenänderung von Aethylalkohol

und Diäthyläther unter Druck wurden vorgenommen. Es erwies sich, dass die Formel:

$$\frac{V-b}{V} e^{ap} = C$$

in welcher das Volumen der Moleküle in dichtgepacktem Zustande auftritt, die Ergebnisse der Messungen gut darstellt. Auch eine anlässlich dieser Ergebnisse von Brinkmann theoretisch erschlossene Zustandsgleichung für die Flüssigkeit, gibt die Resultate gut wieder.

SUMMARY

For the measurement of the viscosity and the volume of liquids under pressure apparatus were constructed. Good results were obtained with a viscometer of the following construction.

A small steel needle can fall in a capillary tube standing vertically, and specially drawn for this purpose (inner diameter ca. 1 mm) which is inside a thick-walled tube of non magnetic steel. Round this tube two sets of coils have been placed connected in a Wheatstone bridge. When the steel falling body comes into one of the coils, the alternating current resistance of this coil changes, which change can be observed by means of an alternating current indicator. It can be very precisely observed when the falling body passes the centre of the set of coils, because then an acute minimum is observed in the deflection of the alternating current indicator. By the time which the falling body needs to fall from the centre of the first set of coils to that of the second, the viscosity of the liquid which is in the capillary tube, can be determined. Because with this method no special isolated electric connections through the wall of the bomb need be constructed, as is the case with other electric methods of measurement, used with determinations of the viscosity of liquids and gases under pressure, this method offers important advantages.

With the application of the same principle an apparatus was constructed for the measurement of the volume of liquids under pressure. The liquid to be examined is enclosed in an elastic metal tube (see page 38, Fig. 17). A cylinder of soft iron is attached to a long pen, which is connected with the free movable end of said

tube. The place of this is determined with the help of the double-coil method described above. This determination can be effected so exactly, that the length of the elastic tube can be measured with a precision of 0,001 mm.

Of a number of liquids the viscosity and the volume as a function of the pressure were measured at different temperatures. It was examined if these measurements confirmed the theory developed by Van Wyk, according to which the kinematic fluidity of a liquid at a constant temperature is a linear function of the volume. This is indeed the case, and in this way it is possible to come to a classification of liquids.

According to the specific volume of the liquids with respect to the specific volume in closely packed condition, we have to differentiate between thin, normal and dense liquids. The formula:

$$\eta = \frac{C\sqrt{T}}{V(V-b)} e^{\frac{B}{RT}}$$

describes in particular the behaviour of normal liquids. With normal liquids a distinction must be made between liquids with little or no structural energy (small B) and liquids with great structural energy (large B). Also the volume of closely packed molecules may in various degrees depend on the temperature.

It was shown that with normal paraffins and normal alcohols the quantity b , i.e. the volume of the molecules per mol in closely packed condition is a linear function of the number of C-atoms.

The influence was examined of the pressure on the viscosity of some liquids of the dense type to verify a formula developed for the viscosity of lubricants under pressure. This formula appears to be approximately correct.

Exact measurements were made of the change of the volume of ethylalcohol and diethylether with pressure. The formula:

$$\frac{V-b}{V} e^{ap} = C$$

in which appears the volume of the molecules in the closely packed condition, proves to give a good description of the results of the measurements. Also an equation of state for the liquid, theoretically derived by Brinkman in connection with this results, gives a good description of them.

m. 2?

STELLINGEN

I

Door consequente toepassing van de door Ornstein en Van Dijk voor reflectoren ontwikkelde werkwijze op gloeilampen, zijn lichtbronnen met ideale lichtverdelingskrommen te construeren.

Ned. Octrooi No 31151.

II

De viscositeitsmetingen van Van Itterbeek en Paemel van vloeibare gassen laten zich goed beschrijven door een formule van de vorm:

$$\eta = \frac{\sqrt{TM}}{C} \cdot \frac{1}{V(V-b)}$$

Van Itterbeek en Paemel, *Physica*, 8, 133, 1941.

III

De waarnemingen van Jørgensen over de invloed van meelverbeteringsmiddelen op de proteolytische splitsing van meel-eiwitten, worden bevestigd door spreidingsmetingen van die eiwitten.

Jørgensen, *Biochem. Z.* 1, 1935.

IV

Het is mogelijk areometers voor gassen te construeren.

V

Voor meetinstrumenten biedt de dunne vloeistofstraal, als zelfschrijvende wijzer van geringe traagheid, mogelijkheden.

VI

Het is op eenvoudige wijze mogelijk zeer nauwkeurige metingen van de compressibiliteit te verrichten.

VII

De toevoeging van aneurine aan meel van lage uitmalingsgraad ter vervaardiging van witbrood en beschuit is gewenst.

VIII

De formule:

$$\eta = A e^{\frac{b(p-p_0)}{t-t_0}}$$

geeft een goede beschrijving van de viscositeit van oliën onder druk.

Erk u. Eck, Physik. Z. 37, 113, 1936.

Suge, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 34, 1244, 1931.

U
T