Huygens Institute - Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW)

Citation:

Johannes Diderik van der Waals, Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der toestands-vergelijkingen der verschillende stoffen, edition , volume

This PDF was made on 24 September 2010, from the 'Digital Library' of the Dutch History of Science Web Center (www.dwc.knaw.nl) > 'Digital Library > Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW), http://www.digitallibrary.nl'

ONDERZOEKINGEN

OMTRENT DE

OVEREENSTEMMENDE EIGENSCHAPPEN DER

TOESTANDS-VERGELIJKINGEN

DER VERSCHILLENDE STOFFEN.

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

Uitgegeven door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1880.

GEDRUKT BIJ DE BOEVER-KRÖBER-BAKELS.

ONDERZOEKINGEN

OMTRENT DE

OVEREENSTEMMENDE EIGENSCHAPPEN DER

TOESTANDS-VERGELIJKINGEN

DER VERSCHILLENDE STOFFEN.

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

Uitgegeven door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1880.

ONDERZOEKINGEN

OMTRENT DE

OVEREENSTEMMENDE EIGENSCHAPPEN DER NORMALE

VERZADIGDEN-DAMP- EN VLOEISTOFLIJNEN

VOOR DE

VERSCHILLENDE STOFFEN EN OMTRENT EEN WIJZIGING
IN DEN VORM DIER LIJNEN BIJ MENGSELS.

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

Uitgegeven door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1880.

ONDERZOEKINGEN

OMTRENT DE

OVEREENSTEMMENDE EIGENSCHAPPEN DER NORMALE

VERZADIGDEN-DAMP- EN VLOEISTOFLIJNEN

VOOR DE

VERSCHILLENDE STOFFEN EN OMTRENT EEN WIJZIGING IN DEN VORM DIER LIJNEN BIJ MENGSELS.

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

§ 1. Zooals bekend is, bestaan er op elke isothermische lijn eener stof, beneden de kritische temperatuur, twee punten, die als de grens beschouwd mogen worden, waarbuiten het mogelijk is dat de stof homogeen de aangeboden ruimte vult. De plaats, waar die punten liggen, is echter van verschillende omstandigheden afhankelijk, zooals van den aard der wanden, den vorm der ruimte, enz. Maar voorloopig mogen, als de gewichtigste onder de mogelijke plaatsen dezer punten, diegenen beschouwd worden, welke het volume van den verzadigden damp aangeven, of van de vloeistof, als het mogelijk is om, zonder verandering van druk, van het eene volume tot het andere over te gaan. In dat geval zijn die punten, zooals het eerst door MAXWELL in 1875 en later in 1879 door CLAUSIUS is aangetoond, op zoodanige hoogte gelegen, dat deze als de gemiddelde mag beschouwd worden van de hoogten, waarop de punten der theoretische kromme boven de abscissen-as gelegen zijn.

In hoofdvorm is de lijn, die het resultaat dezer constructie is, bekend.

Denkt men zich den oorsprong der assen, zooals gewoonlijk, links geplaatst, dan heeft men aan den rechterkant de reeks van punten, die het volume en den druk van den verzadigden damp aangeven. Naarmate de temperatuur stijgt, neemt de druk toe en het volume af. Op zekere hoogte komt een buigpunt voor, en in de nabijheid van het kritisch punt is het toppunt bereikt.

In dat punt vereenigt zich de rechtertak met de rij van punten, die het volume van de vloeistof onder den druk van den verzadigden damp aangeven. Deze puntenreeks vormt een gedeelte der lijn, dat boven langzaam, maar reeds spoedig zeer snel naar beneden daalt en slechts weinig breedte in het veld der teekening inneemt, daar het grootste vloeistofvolume slechts weinig malen grooter is dan het kleinste, dat mogelijk zou zijn.

Een formule voor deze lijn is echter nog niet gevonden.

Reeds lang kwam het mij hoogst waarschijnlijk voor dat bij alle stoffen, waarbij geen bijzondere omstandigheid als dissociatie plaats grijpt, en dus waarbij de molekulen zich onafhankelijk van elkander blijven bewegen, de formule voor deze lijn een zelfde zou moeten zijn, slechts verschillend door andere waarden van daarin voorkomende constanten. Deze constanten zouden geen andere kunnen zijn dan die, welke ook voorkomen in de formule, welke de samendrukbaarheid aangeeft, en die ik in de „continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand" door a en b heb aangeduid.

§ 2. Reeds meermalen heb ik beproefd om uitgaande van de formule:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

door toepassing van den hierboven herinnerden regel van MAXWELL en CLAUSIUS, de formule der verzadigden-damp- en vloeistoflijn * vast te stellen.

De eerste poging daartoe heb ik in het werk gesteld na kennisneming van het thermo-dynamisch oppervlak van GIBBS. Dit oppervlak, waarbij volume, energie en entropie als coördinaten gekozen zijn, levert de hier besproken lijn als de meetkunstige plaats der punten, die zoo gekozen zijn, dat het raakvlak aan zulk een punt nog een tweede raakpunt met het oppervlak gemeen hebbe. Maar het bleek mij spoedig, dat de berekeningen niet eenvoudiger zijn dan het geval is, wanneer men dat oppervlak niet te hulp neemt, terwijl vereenvoudigingen in die berekeningen weder tot dezelfde wijze van bewerking voeren als uit den regel van MAXWELL-CLAUSIUS volgt.

Niet alleen de langwijlige berekening en ingewikkeldheid der eindformule

* Kortheidshalve zal ik die lijn »*grenslijn*" noemen.

hielden mij echter terug, mijn uitkomsten mede te deelen, maar ook de volgende overweging. De formule (1) toch geldt alleen voor volumes grooter dan $2\,b$. Past men nu op deze formule den regel van MAXWELL-CLAUSIUS toe, dan zal de uitkomst toch slechts kunnen gelden voor een klein gedeelte der hier besproken lijn, nl. voor de punten in de nabijheid van den top. En de meest nauwkeurige waarnemingen voor de verzadigde dampen zijn daarentegen gedaan bij drukkingen, die punten betreffen, ver van den top gelegen. Ik meende dus dat geen materiaal, ter verificatie geschikt, voorhanden zou zijn.

Op dit zelfde standpunt moet ik erkennen nog te staan, wat betreft de formule dezer lijn zelve. Het is mij echter gelukt een opmerking te maken, wat betreft de onderlinge vergelijking der verschillende lijnen voor verschillende vloeistoffen, die wel is waar ook slechts met zekerheid volgt voor punten in de nabijheid van den top, maar met hoogen graad van waarschijnlijkheid ook geldig zal moeten zijn voor het geheele beloop dezer lijnen.

§ 3. Uit de formule:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

volgt (*Continuïteit* enz. pag. 84) voor de kritische omstandigheden:

kritische druk . . . . . $p_1 = \dfrac{a}{27\,b^2}$,

kritisch volume . . . . . $v_1 = 3\,b$,

kritische temperatuur . . $1 + \alpha\,t_1 = \dfrac{8}{27}\,\dfrac{a}{b\,R}$.

Stellen wij nu

$$p = \varepsilon\,p_1,$$

$$v = n\,v_1,$$

en

$$1 + \alpha\,t = m\,(1 + \alpha\,t_1),$$

dan wordt (1):

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3\,n - 1) = 8\,m \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Uit deze formule blijkt, dat als wij den druk in deelen van den kritischen druk, het volume in deelen van het kritisch volume en de absolute temperatuur in deelen van de kritische absolute temperatuur uitdrukken, de isothermen voor alle stoffen dezelfde zijn.

Al wat de stof bijzonder eigen was, het *specifieke*, is weggevallen. De talrijke gevolgen, die hieruit af te leiden zijn, ga ik, als niet rechtstreeks tot het hier beoogde doel voerende, voorbij. Alleen herinner ik aan de bijzonderheid, dat bij de kritische omstandigheden het product van drukking en volume gebleken is steeds eenzelfde gedeelte te zijn, van wat uit de wet van BOYLE en GAY-LUSSAC zou volgen.

De lijn, door (2) voorgesteld, zal ik de gereduceerde isotherme noemen. Past men nu op zulk een gereduceerde isotherme den regel van MAXWELL-CLAUSIUS toe, dan moeten de snijpunten voor alle stoffen natuurlijk dezelfde gevonden worden, — en een gereduceerde grenslijn leveren, waaruit gemakkelijk de ware voor elke stof kan afgeleid worden.

§ 4. Volgens den regel van MAXWELL-CLAUSIUS moet, als het volume van den verzadigden damp door γ en dat van de vloeistof door v wordt aangeduid, de volgende vergelijking gelden:

$$p(\gamma - v) = \int_v^\gamma p\, dv$$

of

$$p(\gamma - v) = R(1 + \alpha t)\, Nep.\, log. \frac{\gamma - b}{v - b} + \frac{a}{\gamma} - \frac{a}{v},$$

stelt men hierin weder

$$p = \varepsilon p_1$$

$$1 + \alpha t = m(1 + \alpha t_1)$$

$$\gamma = n_3 v_1$$

en

$$v = n_1 v_1$$

dan verkrijgt men:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{3} m\, Nep.\, log. \frac{3 n_3 - 1}{3 n_1 - 1}$$

Uit deze vergelijking, en uit de beide volgende:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1^2}\right)(3n_1 - 1) = 8m$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_3^2}\right)(3n_3 - 1) = 8m$$

kan men door eliminatie van n_1 en n_3 een betrekking tusschen ε en m vinden; stellen wij ze onder dezen vorm:

$$\varepsilon = \varphi(m),$$

dan is de gedaante dezer functie onafhankelijk van den aard der stof, of met andere woorden: „*Is, voor de verschillende stoffen, de absolute temperatuur een „zelfde gedeelte van de kritische absolute temperatuur, dan is ook de druk voor „allen een even groot gedeelte van den kritischen druk.*"

§ 5. Door eliminatie van n_1 en ε, zou men een betrekking hebben kunnen vinden tusschen m en n_3. Deze zelfde betrekking zou men ook vinden tusschen m en n_1 door eliminatie van n_3 en ε.

De vergelijking:

$$n = \psi(m)$$

moet dus van dien aard zijn, dat zij ten opzichte van n ten minste tweewaardig is, en voor alle stoffen van dezelfde gedaante.

Vandaar deze tweede regel:

„*Is, voor de verschillende stoffen, de absolute temperatuur een zelfde gedeelte van „de kritische absolute temperatuur, dan is ook het volume, hetzij van den verza- „digden damp of van de vloeistof, een even groot gedeelte van het kritisch volume.*"

Een dergelijke eigenschap zal dan ook moeten gelden voor $n_3 - n_1$. Immers als:

$$n_3 = \psi_3(m)$$

en

$$n_1 = \psi_1(m)$$

zal

$$(n_3 - n_1) = \psi_2(m)$$

moeten zijn.

Op dergelijke wijze kan men tot een betrekking

$$n = \xi(\varepsilon)$$

besluiten.

Het resultaat kan men geometrisch aldus uitdrukken: „*Als men voor de verschillende stoffen de grenslijn heeft geconstrueerd — druk en volume in zoodanigen maatstaf nemende, dat het toppunt samenvalt — dan bedekken die lijnen elkander volkomen.*"

§ 6. Door CLAUSIUS is (WIEDEMANN's *Annalen* Band IX, Heft 3. 1880) een wijziging in de formule (1) voorgesteld, die haar de volgende gedaante doet aannemen:

$$\left\{p + \frac{a}{T(v+\beta)^2}\right\}(v-b) = RT \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Zonder nu de bezwaren, die in mijn oog bestaan tegen het aannemen dezer wijziging, op te noemen, zal ik doen zien, dat ook deze formule tot dezelfde uitkomsten voert, die in de twee vorige paragrafen zijn aangegeven.

Door $v + \beta = v'$ te stellen, wordt (4)

$$\left(p + \frac{a}{Tv'^2}\right)[v' - (b+\beta)] = RT.$$

Noemen wij weder den kritischen druk p_1, het kritisch volume v_1, en de absolute kritische temperatuur T_1, dan is:

$$p_1 = \frac{a}{27\,T_1(b+\beta)^2},$$

$$v_1 = 3b + 2\beta$$

en

$$T_1^2 = \frac{8}{27}\frac{a}{(b+\beta)R}.$$

Stellen wij nu:

$$p = \varepsilon p_1$$

$$T = m T_1$$

of

$$v = n(v_1 + \beta) - \beta,$$

dan wordt (4)

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn^2}\right)(3n-1) = 8m.$$

De toepassing van den regel MAXWELL—CLAUSIUS voert hier tot de betrekking:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{mn_1n_3}\right)(n_3 - n_1) = \frac{8}{}\, m\, Nep.\, log.\, \frac{3n_3 - 1}{3n_1 - 1}$$

Uit deze vergelijking en uit de beide volgende

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{m n_3^2}\right)(3 n_3 - 1) = 8 m$$

en

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{m n_1^2}\right)(3 n_1 - 1) = 8 m$$

wordt door eliminatie van n_1 en n_3 weder een vergelijking gevonden van de gedaante

$$\varepsilon = \varphi'(m),$$

waaruit wij den regel, aan het einde der 4de paragraaf gegeven, terugvinden.

Evenzoo wordt een vergelijking gevonden

$$n_3 = \psi_3(m)$$

$$n_1 = \psi_1(m)$$

en

$$(n_3 - n_1) = \psi_2(m)$$

Daar

$$n_3 - n_1 = \frac{\gamma - v}{3(b + \beta)} = \psi_2(m),$$

voert de formule van CLAUSIUS tot deze uitkomst, dat, als het volume uitgedrukt wordt in deelen van $b + \beta$, de druk in deelen van den kritischen druk en de temperatuur in deelen van de kritische temperatuur, de gereduceerde grenslijnen voor alle stoffen gelijk en gelijkvormige figuren zijn. Alleen, ze behoeven elkander niet noodwendig te bedekken.

Daar CLAUSIUS zijn formule als geldig beschouwt, ook bij alle volumes, volgt dus, dat deze regels ook bij die deelen van de grenslijn zullen moeten gelden, die ver van den top verwijderd zijn.

Worden zij echter bevestigd gevonden, dan is dit niet omgekeerd een zeker bewijs voor de juistheid van de wijziging, door CLAUSIUS aangebracht.

Daar toch reeds twee verschillende gedaanten voor de isotherme tot gelijksoortige wetten voor de grenslijn voeren, laat het zich verwachten, dat ook bij veranderlijke waarde der grootheid b, zooals die bij volumes beneden $2b$ volgens mijne beschouwing moet aangenomen worden, mits die veranderlijkheid voor de

verschillende stoffen op gelijksoortige wijze plaats grijpe, die zelfde regels voor de verzadigde dampen zullen gevonden worden.

§ 7. Voor het onderzoek of de formule

$$\varepsilon = \varphi(m)$$

voor alle stoffen met dezelfde gedaante van φ geldt, staat een uitgebreid materiaal ten dienste. Daarvoor kunnen dienen al die stoffen, waarvan de kritische druk en de kritische temperatuur, en waarnemingen voor de dampspanning bekend zijn. Tot deze stoffen behooren koolzuur, aether, zoutzuur, aethyleen, acetyleen, zwavelkoolstof, zwaveligzuur, en nog vele anderen. Voor dit onderzoek heb ik gemeend alcohol niet te moeten bezigen. De waarnemingen omtrent kritische temperatuur en druk loopen zoo ver uiteen, dat blijkbaar de waarnemers met andere stoffen geëxperimenteerd hebben. Zoo vindt CAGNIARD DE LA TOUR: $p_1 = 119$ en $T_1 = 532^0$, en SAJOTSCHEWSKY (*Beiblätter* enz. 1879, N⁰. 10) $p_1 = 62{,}1$ en $T_1 = 507^0{,}3$. Verschillend watergehalte kan hiervan oorzaak zijn.

Maar ook voor de andere stoffen, waarvoor de waarnemingen meer overeenstemmende uitkomsten opleveren, mag niet vergeten worden, dat vooral de kritische druk voor geen enkele stof met volkomen zekerheid bekend is: niet alleen, omdat de geringste vreemde bijvoeging bij de kritische omstandigheden groote wijziging in den druk veroorzaakt, maar ook omdat die druk slechts bij benadering bekend is, daar die uit het volume van een of ander permanent gas door toepassing der wet van BOYLE is opgemaakt.

Volkomen overeenstemming kan men dus in de volgende rij van getallen niet wachten.

Toch zijn de overeenstemmingen zoo groot, dat ik nog niet beslissen durf of de regel volkomen juist is, dan wel als een benaderingsregel moet aangemerkt worden over het geheele beloop der damplijn.

§ 8. Vooraf laat ik een vergelijking gaan van aether en SO_2: twee stoffen, die, wat hare samenstelling betreft, ver uit elkander liggen. De kritische druk verschilt eveneens sterk. De noodige getallen zijn ontleend aan de waarnemingen van SAJOTSCHEWSKY.

Daar deze waarnemingen de dampspanning aangeven voor temperaturen, die met 10^0 opklimmen, zijn sommige der noodige getallen niet uit de tabel zelve te ontleenen, maar moeten door interpolatie worden opgemaakt:

SO_2.		Aether.	
$p_1 = 78{,}9$	$T_1 = 428^0{,}4$	$p_1 = 36{,}9$	$T_1 = 463^0$.

Tot toelichting der volgende reeks, diene een voorbeeld voor de noodige berekeningen. Zoo geeft SAJOTSCHEWSKY voor SO_2

$$t^0 = 150 \qquad p = 71{,}45.$$

De druk voor aether, die aan dezelfde waarde van ε beantwoordt, is 33,45. Uit de tabel voor aether blijkt dat aetherdamp deze spanning heeft bij $t^0 = 183^0{,}3$. Dus is

$$m \text{ (voor } So_2) = \frac{273 + 150}{428{,}4} = 0{,}987$$

en

$$m \text{ (voor aether)} = \frac{273 + 183{,}3}{463} = 0{,}986$$

p.		m.	
SO_2	Aether.	SO_2	Aether.
60	28,4	0,964	0,963
49,97	23,4	0,941	0,940
41,56	19,4	0,918	0,918
33,95	15,9	0,894	0,895
27,82	13,0	0,871	0,872
22,47	10,5	0,848	0,849
18,09	8,46	0,825	0,828
14,31	6,69	0,801	0,807
11,09	5,18	0,777	0,784
8,43	3,94	0,754	0,762

De waarnemingen van SAJOTSCHEWSKY gaan voor SO_2 niet verder, en is dus een verdere vergelijking niet mogelijk.

Hadden wij, de waarnemingen van SO_2 vertrouwende, willen berekenen bij welke temperatuur aetherdamp 3,94 atmosfeer-spanning heeft, dan zouden wij $t = 76^0$ vinden. Volgens de waarneming zou dit bij ongeveer 79^0 het geval zijn.

Neemt men in aanmerking, dat bij al deze waarnemingen de druk niet rechtstreeks is gemeten, maar door de volumevermindering van een gas, dan moet men uit deze getallen zoo niet de volkomen juistheid van den regel, dan toch een zeer hoogen graad van benadering, waarmede hij geldt, erkennen.

§ 9. Het nauwkeurigst onderzoek naar de juistheid van dezen regel zal wel

geleverd kunnen worden, door voor elke stof naast de waarde van ε die van m op te geven. Voor een reeks van stoffen heb ik die waarden berekend.

	Aether. $p_1 = 36{,}9$	(SAJOTSCHEWSKY). $T_1 = 463$
	ε	m
	1	1
	0,865	0,978
	0,726	0,957
	0,605	0,935
	0,505	0,913
	0,418	0,892
(REGNAULT).	0,344	0,870
0,275	0,282	0,848
0,222	0,226	0,827
0,177	0,178	0,806
0,139	0,139	0,784
0,108	0,108	0,763
0,082	0,082	0,741
0,0615	0,0615	0,719
0,0451		0,697
0,0323		0,676
0,0226		0,654
0,0154		0,633
0,0102		0,611
0,0066		0,590

SO_2	(REGNAULT).	Chlooraethyl. $p_1 = 52{,}6$	(SAJOTSCHEWSKY). $T_1 = 455{,}6$
ε	m	ε	m
0,1047	0,754	1	1
0,0778	0,731	0,8	0,972
0,0572	0,708	0,681	0,950
0,0410	0,684	0,574	0,928
0,0287	0,661	0,480	0,906
0,0184	0,637	0,398	0,884
0,0127	0,614	0,330	0,862
0,0080	0,591	0,282	0,840

Koolzuur.	(ANDREWS).
$p_1 = 73$	$T_1 = 303{,}9$
	m
1	1
0,822	0,969
0,669	0,941
(REGNAULT).	
0,893	0,981
0,795	0,964
0,622	0,931
0,479	0,898
0,362	0,865
0,269	0,832
(FARADAY).	
0,510	0,895
0,421	0,876
0,367	0,858
0,312	0,840
0,266	0,821
0,223	0,803
0,185	0,786

De door verschillende waarnemers gevonden getallen loopen dikwerf zooveel uiteen, dat het vooralsnog niet met zekerheid te beslissen valt, of de regel slechts een benaderde is. Zoo leveren de waarnemingen van REGNAULT voor $\varepsilon = 0{,}269$ een waarde van $m = 0{,}832$, en die van FARADAY voor nagenoeg dezelfde waarde van ε een waarde voor $m = 0{,}821$.

§ 10. Dat de regel ook praktisch van belang is, kan o. a. blijken door de temperatuur te berekenen, waarop een damp een gegeven spanning moet hebben.

Wij willen bijv. het kookpunt van koolzuur berekenen onder den druk van een atmosfeer. Stellen wij de waarnemingen omtrent aetherdamp bekend. Dan moeten wij eerst zoeken voor welke waarde van p de grootheid ε bij aether dezelfde waarde heeft als zij bij koolzuur heeft, als $p = 1$ wordt genomen. Dit is bij een druk van 384 m.M. De temperatuur is dan ongeveer $16^0.5$ en dus $m = 0{,}625$. De waarde $0.625 \times 303{,}9$ geeft dan de absolute temperatuur. Wij vinden $t = 83^0$. De waarnemingen van FARADAY geven $p = 1{,}2$ bij $t = -79^0$. Daar voor $p = 1{,}8$ $t = -73^0{,}3$ is, levert de waarneming $p = 1$ voor $t = -81^0$.

§ 11. De regel kan ook gebezigd worden ter berekening van den kritischen druk en de kritische temperatuur eener stof, als er waarnemingen omtrent de dampspanning bekend zijn. Zoo is voor water de kritische temperatuur slechts bij benadering bekend en van den kritischen druk weet men alleen, dat deze hoog is. De kritische temperatuur op 410 + 273 stellende, heeft men de dampspanning bij bepaalde gedeelten van 683° slechts te vergelijken met de dampspanning bijv. van aether bij even groote gedeelten van 463°.

Is de kritische temperatuur van water dus goed gekozen, dan moet er tusschen de spanningen der twee dampen steeds een zelfde verhouding bestaan; dezelfde verhouding namelijk als tusschen de kritische drukkingen.

Een reeks bij elkander behoorende temperaturen zijn dan:

	Aether.	Water.
$t =$	0	128
	10	142.7
	20	157.4
	30	172.1
	40	186.8
	50	201.5.

De dampspanningen zijn dan:

Aether.	Water.
184 m.M.	1920
286	2917
432	6330
634	6250
907	8800
1264	12050.

De verhoudingen zijn:

10,3 10,2 10 9,8 9,6

Daar deze verhoudingen niet gelijk blijven, maar geregeld afnemen, is waarschijnlijk 410° te hoog voor de kritische temperatuur van water.

Neemt men daarvoor 390°, dan vindt men voor de verhoudingen:

7.63 7,6 7,5 7,52 7,55

Stelt men 7.55 als de verhouding, dan is de kritische druk van waterdamp

gelijk aan $7.55 \times 36,9 = 278$ atmosfeer. Daar wij echter niet zeker zijn, dat ver van den top der grenslijn de regel volkomen juist is, kan dat getal slechts als een aanwijzing beschouwd worden, hoe hoog de kritische druk ongeveer is.

§ 12. Wij zullen nu overgaan tot het onderzoek in hoever de formule:

$$n_3 - n_1 = \psi_2 (m)$$

als voor alle stoffen dezelfde door de ervaring bevestigd wordt.

Daartoe zullen wij ze eerst een eenigszins andere gedaante geven.

Volgens § 4 kan men daarvoor schrijven:

$$\frac{V - v}{v_1} = \psi_2 (m) ,$$

als V het damp- en v het vloeistofvolume voorstelt, en v_1 het kritisch volume.

Stellen wij de gewichtshoeveelheid een kilogram, dan wordt $V - v$ gewoonlijk door u voorgesteld. Het kritisch volume v_1 is gelijk aan $3\,b$. Maar dan is als eenheid van volume dat genomen, wat de stof onder den druk van 1 atmosfeer bij 0^0 inneemt. Noemen wij dat volume σ dan moet dus:

$$\frac{u}{3\,b\,\sigma} = \psi_2 (m)$$

zijn.

Daar σ omgekeerd evenredig aan het molekulair-gewicht μ is, kan ook de volgende gedaante gekozen worden:

$$\frac{u\,\mu}{b} = f(m) = F(\varepsilon) .$$

In woorden gebracht hebben wij dan dezen regel:

„*Het verschil van het specifiek damp- en vloeistofvolume, vermenigvuldigd met „het molekulair-gewicht en gedeeld door het volume der molekulen, is bij span- „ningen, die gelijke gedeelten van den kritischen druk zijn, voor alle stoffen even „groot.*"

Hierbij moet opgemerkt worden, dat door het volume der molekulen moet verstaan worden het *gedeelte* van de ruimte, die de molekulen bij den druk van 1 atmosfeer en bij 0^0 innemen.

De laatste formule is voor het onderzoek de geschiktste. De vorige bevat den regel onder eenvoudiger gedaante.

Voor het onderzoek stuiten wij op deze zwarigheid, dat in de nabijheid van

den top der grenslijn uiterst weinig waarnemingen bekend zijn. Wij zullen dus het onderzoek bij andere deelen dier lijn in het werk moeten stellen.

§ 13. Om bij dit onderzoek geen grootheid te behoeven te gebruiken, waaromtrent wij niet zeker zijn, zullen wij van b voorloopig geen gebruik maken.

Dan onderzoeken wij of voor twee stoffen de grootheden u bij gelijke gereduceerde temperaturen steeds een zelfde verhouding geven. Doen wij dit eerst voor aether- en waterdamp, weder 390° als kritische temperatuur aannemende.

De temperaturen zijn dan:

	Aether.	Water.
$t =$	0	118
	10	$132^1/_3$
	20	$146^2/_3$
	30	161
	40	$175^1/_3$
	50	$189^2/_3$
	60	204.

De waarden van u, aan de tafels van ZEUNER ontleend, zijn:

Aether.	Water.
1,272	0,924
0,839	0,611
0,571	0,418
0,398	0,293
0,285	0,210
0,209	0,155
0,156	?.

De verhoudingen $\frac{1,272}{0,924}$ enz. zijn:

1,37	1,37	1,36	1,36	1,36	1,35

Deze verhouding leert ons nu ook de waarde van b voor waterdamp kennen. Immers daar:

$$\frac{u\,\mu}{b} = \frac{u'\,\mu'}{b'}$$

is, en $\mu = 18$, $\mu' = 74$ stellende, vinden wij $b = \frac{b'}{5,5}$.

Wij zullen straks uit de waarnemingen van SAJOTSCHEWSKY $b' = 0,00575$ vinden, waaruit b voor water gelijk aan 0,00105 volgt.

Als verificatie zullen wij met $b = 0{,}00105$ den kritischen druk van waterdamp berekenen uit de formule $p_1 = \frac{a}{27\,b^2}$.

Wij vinden dan, daar $\frac{a}{b}$ uit de kritische temperatuur $= 8{,}2$ gevonden wordt, $p_1 = 289$. In § 11 vonden wij daarvoor 278 atmosfeer

§ 14. Maar misschien is het wenschelijk ook de formule $\frac{u\,\mu}{b} = f(m)$ rechtstreeks te toetsen bij die stoffen, waarbij b vooraf kan bepaald worden.

In § 3 is herinnerd, hoe uit de kritische omstandigheden de grootheden a en b bepaald kunnen worden.

Nog eenigszins eenvoudiger vindt men b uit de vergelijking:

$$p_1 = \frac{1 + \alpha\, t_1}{8\, b}$$

welke onmiddellijk uit de vergelijkingen van het begin van § 3 kan afgeleid worden. R is gelijk aan de eenheid gesteld, volgens de beteekenis, die wij aan b hebben gegeven.

Wij zullen dan eerst een lijst van kritische temperaturen en drukkingen en daaruit berekende waarden van b doen volgen:

		p_1	t_1	b
Koolzuur . . .	(ANDREWS)	73	30,9	0,002
Aether	(SAJOTSCHEWSKY)	36,9	190	0,00575
CS_2.	(„)	74,7	271,8	0,00334
SO_2	(„)	78,9	155,4	0,00249
Alkohol. . . .	(„)	62,1	234,3	0,00374
„	(HANNAY)	65	234,6	0,00356
„	(CAGNIARD)	119	256	0,00203
Chlooraethyl .	(SAJOTSCHEWSKY)	52,6	182,6	0,00397
Benzol.	(„)	49,5	280,6	0,00513
Aceton.	(„)	52,2	232,8	0,00444
„	(„)	60	237,5	0,00390
Chloroform . .	(„)	54,9	260	0,00444
C_2H_4	(V. D. WAALS)	58	9,2	0,00223
ClH.	(ANDSELL)	86	51,25	0,00173
C_2H_2.	(„)	68	37	0,00209
CCl_4.	(HANNAY)	58,1	277,9	0,00436
CS_2	(„)	77,9	273	0,00321

§ 15. Nemen wij nu voor de dampen, waarvoor in de tabellen van ZEUNER waarden van u te vinden zijn, een reeks van overeenstemmende drukkingen. Bijv.:

	Aether,	Alcohol,	Aceton,	Chloroform,	Chloorkoolstof.
$p =$	4953,	8325,	6982,	7400,	7826 m.M.

Dan zijn de waarden van u:

$u =$	0,056	0,058	0,056	0,027	?
$\mu =$	74	46	58	119,5	154
$b =$	0,00575	374	444	444	436
$\frac{u\mu}{b} =$	721	714	731	727	

Een andere reeks waarden voor:

$p =$	2476,	4162,	3491,	3700,	3913
$u =$	0,113	0,118	0,113	0,053	0,036

geeft voor $\frac{u\mu}{b}$

1455	1451	1476	1430	1300

Ook bij andere gelijke gereduceerde drukkingen wordt die wet bevestigd gevonden. Maar men ziet dat CCl_4 en CS_2 afwijken.

Neemt men echter in aanmerking van hoeveel bepalingen de grootheden afhangen, die tot deze vergelijking gediend hebben, dan zal men nog geen recht hebben de gegeven regels met zekerheid als slechts benaderde te beschouwen.

§ 16. Neemt men de wijziging aan, die CLAUSIUS in de formule der isotherme heeft aangebracht, dan wordt slechts weinig in het voorgaande veranderd.

Volgens § (6) moet dan $\frac{u\mu}{b+\beta}$ voor gelijke gereduceerde drukkingen of temperaturen gelijk zijn. Maar de grootheid $(b+\beta)$ van CLAUSIUS wordt uit de kritische gegevens op dezelfde wijze berekend als de hierboven gebezigde grootheid b.

Alleen bestaat er verschil hierin. Volgens mijne beschouwing is de grootheid b 4-maal het volume der molekulen; volgens CLAUSIUS' beschouwing zou die grootheid eerst met de onbekende grootheid β verminderd moeten worden om een maat voor het volume der molekulen te kunnen geven.

§ 17. Enkele andere eigenschappen der verschillende grenslijnen kunnen uit de vorige regels worden afgeleid.

Zoo zal het product $p\,u$ een maximumwaarde moeten vertoonen bij gelijke gereduceerde temperaturen.

Neemt men echter in acht, hoe onzeker de waarden van $p\,u$ nog zullen zijn, dan kan men vooral daarvoor niet dan een benaderde bevestiging wachten.

Voor 4 stoffen toonen de tafels van ZEUNER een maximumwaarde van $p\,u$. Bij aether, bij een gereduceerde temperatuur, eene die weinig van 0,8 verschilt. Ongeveer die waarde vindt men ook bij aceton, $C\,Cl_4$ en $C\,S_2$ en wel 0,8 0,73 en 0,74.

Zijn de vorige regels geheel juist, dan kan ook een verband gevonden worden tusschen de latente dampwarmte der verschillende stoffen.

Stelt men n. l. in de bekende vergelijking:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{A\,T u}$$

voor p de waarde εp_1
voor T de waarde $m\,T_1$
voor u de waarde $\varphi\,(m)\,\frac{b}{\mu}$,

dan verkrijgt men:

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{8 \times 273}{A} \cdot \frac{r\,\mu}{T_1} \cdot \frac{1}{\varphi(m)}$$

Daar bij gelijke waarde van m of bij gelijke gereduceerde temperatuur $\frac{d\varepsilon}{dm}$ dan even groot moet zijn, zal:

$$\frac{r\,\mu}{T_1} = F(m)$$

moeten zijn, waar weder F voor alle stoffen gelijk is.

Deze betrekking herinnert aan de stelling van DESPRETZ.

Men kan de laatste vergelijking n. l. ook dezen vorm geven:

$$\frac{r}{u p_1} = \psi\,(m)\,.$$

Volgens de stelling van DESPRETZ zou voor alle stoffen $\frac{r}{u}$ bij temperaturen, waarbij de dampspanning gelijk was, even groot zijn.

Volgens den vorigen regel moet $\frac{r}{u}$ bij gelijke gereduceerde temperaturen even-

redig zijn aan den kritischen druk. Wij zullen eenige getallen tot voorbeeld geven in hoever de ervaring de formule:

$$\frac{r\mu}{T_1} = f(m) = \varphi(\varepsilon)$$

bevestigt.

Nemen wij r voor de volgende stoffen onder de bijgevoegde drukkingen in atmosferen:

	Water.	Aether.	Aceton.	Chloroform.	CCl_4.	CS_2.
p . . .	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
r . . .	489	90	126,5	60	45	82,

dan is $\frac{r\mu}{T_1}$:

1,35	1,31	1,44	1,35	1,24	1,15.

Uit deze getallen schijnt te blijken, dat voor punten, die ver van den top der damp- en vloeistoflijn verwijderd zijn, de hier gevonden wetten slechts bij benadering gelden.

Waarnemingen voor punten dicht bij den top bestaan niet. De empirische formules toch voor de latente warmte gelden zeker niet voor hooge temperaturen. Er is n. l. geen enkele, die voor de kritische temperatuur een waarde $r = 0$ oplevert, zelfs niet ten naaste bij.

Nog dient opgemerkt te worden, dat de wet eischt, dat r voor alle stoffen op gelijksoortige wijze van m afhangt. Ook dat wordt niet door de empirische formules der latente warmte bevestigd; maar dit kan na de vorige opmerking over die formules ook niet verwacht worden.

§ 18. In den laatsten tijd zijn meermalen de dampspanningen van verschillende stoffen met elkander vergeleken, ten einde uit de eigenschappen van den eenen damp tot die van den anderen te kunnen besluiten. In het bijzonder is door WINKELMANN in Heft 2 en 3 der „WIEDEMANN'sche Annalen 1880" een formule, voor verschillende dampen geldig, gegeven, die volkomen dezelfde gedaante heeft, en slechts door de waarde van constanten verschilt. In die formule komen echter niet slechts 2 der grootheden p, v en T voor, maar 3, n. l. t, p en de densiteit of v. Berekent men uit die formules de grootheid, die WINKELMANN door $\frac{d_n}{d}$ voorstelt voor de kritische temperatuur der verschillende stoffen, dan

vindt men echter niet $\frac{8}{3}$, zooals de waarnemingen geleerd hebben, maar een veel kleiner getal. Dit reeds is voldoende om aan te toonen, dat deze wet alleen gelden kan bij benadering voor deelen van de damplijn, die ver van den top gelegen zijn, en nagenoeg even ver.

Zoo zal men in het algemeen, als zonder rationeele beteekenis, al die betrekkingen moeten verwerpen, waarbij eigenschappen voor gelijke spanningen of gelijke temperaturen gegeven worden. Immers, daar de kritische druk in het algemeen verschilt, kan nimmer een betrekking, die algemeen geldig moet zijn, bij gelijke spanning gelden. Is toch bij de eene stof de kritische druk aanwezig, en bij de andere nog niet, dan moet zulk een betrekking noodwendig falen.

Deze opmerking zal zeker voldoende zijn om veel van de gegeven betrekkingen onmiddellijk veel van haar beteekenis te doen verliezen.

§ 19. Een regel, die door het voorgaande veel in hechtheid van grondslag kan winnen, is de KOPP'sche regel voor de bepaling van het molekulair-volume.

De KOPP'sche regel schijnt mij uit twee afzonderlijke te bestaan, die elk voor zich op een hypothese berusten. De eerste is deze, dat men, door de ruimte, die een gram vloeistof inneemt, te vermenigvuldigen met het molekulair-gewicht, een relatieve maat verkrijgt voor de grootte der molekulen. Dit laatste zal blijkbaar waar zijn, óf als al de molekulen juist aan elkander sluiten, óf wanneer het volume juist een even groot aantal malen het molekulair-volume is. Dit laatste was de hypothese, waarop de KOPP'sche regel rustte. Aan een bewijs ontbrak het tot dusverre.

Alleen het tweede gedeelte van den regel, die, door bepaalde relatieve grootte aan de atomen toe te kennen, het molekulair-volume weder terug deed vinden, was indirect een bewijs.

Nemen wij de formule van § 5:

$$n = \psi(m),$$

waarin n de beteekenis heeft van $\frac{v\mu}{b}$, en, bedenken wij, dat b 4-maal het molekulair-volume voorstelt, dan geeft de formule:

$$\frac{v\mu}{b} = \psi(m)$$

onmiddellijk den KOPP'schen regel, mits het volume v niet, zoo als die regel zegt,

genomen worde bij zulke temperaturen, waarbij de dampspanning even groot is, maar bij temperaturen, waarbij de gereduceerde dampspanning even groot is. Daar de KOPP'sche regel gewoonlijk wordt toegepast bij de spanning van 1 atmosfeer, zullen in verreweg de meeste gevallen de fouten gering zijn.

Aan de bepaling van b door de kritische omstandigheden zou echter, volgens het vorig onderzoek, de voorkeur moeten gegeven worden, indien niet aan den anderen kant de bepaling dier omstandigheden en in het bijzonder van den druk, een volkomen zuiverheid der stof eischte. De minste bijmenging van een andere stof zal den kritischen druk merkbaar doen veranderen.

§ 20. De vorige uitkomsten betroffen stoffen, waarbij men op volkomen, of ten minste op weinig na, volkomen zuiverheid kon rekenen. De lijn, die dan de grens aangeeft, waarbuiten de stof de ruimte gelijkmatig vult, kan als de *normale* beschouwd worden.

Maar er zijn tal van omstandigheden, waarin een zeer merkbare wijziging in die grenslijn voorkomt.

In het bijzonder komt een sterke verandering in den loop dezer lijn, als men niet met een homogene stof te doen heeft, waarbij alle molekulen aan elkander zijn, maar met een mengsel.

Ofschoon nog bijna geen waarnemingen bekend zijn, waardoor het *bestaan* van zulk een lijn, al is het dan ook met sterk veranderden loop, boven allen twijfel is vastgesteld, meen ik, dat er theoretische en empirische gegevens genoeg zijn om ze hoogst waarschijnlijk te achten. Enkele aanwijzigingen over de richting der afwijking van de normale *grenslijn*, kunnen zelfs reeds worden aangegeven; aan een verder onderzoek nauwkeuriger en juistere gegevens overlatende

§ 21. Tot hiertoe heeft men, bij een mengsel van twee of meer stoffen, voor elk der bestanddeelen een gedrag gewacht, onafhankelijk of bijna onafhankelijk van de overige bestanddeelen.

De wet van DALTON over gasmengsels is de meest scherpe uiting van die beschouwingswijze. Men beschouwde ze als afzonderlijke individuën — ik meen, dat betere resultaten te wachten zijn van de omgekeerde beschouwingswijze: het mengsel n. l. te beschouwen als één individu. Daarvoor pleit in de eerste plaats, dat een mengsel even goed als een enkelvoudige stof een kritische temperatuur heeft Boven die temperatuur zijn weder alle volumes bestaanbaar, waarbij het mengsel de gegeven ruimte gelijkmatig vult. De kritische temperatuur hangt natuurlijk wel samen met die der bestanddeelen van het mengsel, en met de verhouding, waarin zij voorkomen — is echter daarvan verschillende. Enkele waarnemingen hebben het mij waarschijnlijk gemaakt, dat de kritische

temperatuur van het mengsel, zelfs buiten die der bestanddeelen kan liggen. Boven die temperatuur gedraagt het mengsel zich dus volkomen als één geheel. De gedaante der isotherme schijnt óf geheel met die van een enkelvoudige stof saam te vallen, óf ten minste in hoofdtrekken die te volgen. En de waarnemingen, over de samendrukbaarheid der gassen en den invloed der temperatuur, zijn zelfs voornamelijk op een mengsel lucht gedaan. Die waarnemingen hebben, vergeleken met die van een enkelvoudige stof, zooveel overeenstemming getoond, dat men bijna vergeten zou, dat lucht een mengsel is.

Er is dus voor elken graad van samenstelling een waarde van de grootheden a en b, die natuurlijk weder met de waarde voor de bestanddeelen en den graad van samenstelling zal samenhangen.

De kritische omstandigheden zullen dan op dezelfde wijze van deze grootheden a en b moeten afhangen, als dit bij een enkelvoudige stof het geval is.

Maar evenals bij een enkelvoudige stof beneden de kritische temperatuur een gedeelte der isotherme, wegens het labiel zijn van het evenwicht, niet te verwezenlijken is, evenzoo is dat bij een mengsel het geval. Links en rechts van dat gedeelte kan de ruimte weder gelijkmatig gevuld zijn.

§ 22. Zijn deze beschouwingen juist, dan moet dus een mengsel, mits men het óf in een groot óf in zeer klein volume brengt, weder homogeen zich vertoonen. Voor groote volumes is dit algemeen erkend. Bij elke temperatuur toch kan een mengsel van twee gassen of dampen een groote ruimte gelijkmatig vullen. Voor zeer kleine volumes scheen mij dit in den beginne als ten eenen male onbekend. Ik heb daartoe eerst voor lucht en koolzuur, later ook voor andere mengsels, in willekeurige proporties, door middel van de pomp van CAILLETET, dit gevolg van deze beschouwingen onderzocht

Voor een mengsel van 9 volume CO_2 en 1 volume lucht was de kritische temperatuur 25^0 en druk 77.5 atmosfeer. Bij $23^0,5$ begon bij $p = 73$ zich scheiding in twee gedeelten te vertoonen. Bij verder voortgezette vermindering van volume, nam de druk toe, en eerst bij 95 atmosfeer was de ruimte weder homogeen gevuld.

t	p_1	
25^0	77,5	
$23^0,5$	73	95
$20^0,4$	72	103
$19^0,2$	—	106
2^0	—	145

Bij een mengsel van 7 vol. CO_2 en 3 vol. ClH, werd het volgende gevonden:

kritische temp. = $31^0,6$ druk = 90 atm.

	Condensatie	Homogeen.
$t = 22^0,5$	$p = 69$	115
$t = 0$	$p = 39$	150

Later bleek mij, dat het verschijnsel reeds door CAILLETET was opgemerkt (*Beiblätter* 1880 N⁰. 5).

CAILLETET vond bij een mengsel van:

5 vol. CO_2 en 1 vol. lucht

de homogeniteit terug bij:

$t = 5^0,5$	10	13	18	19
$p = 132$	124	120	113	110

De proeven van HANNAY omtrent de oplosbaarheid van vaste lichamen in gassen boven de kritische temperatuur dier gassen zijn ook een steun voor deze beschouwingen.

§ 23. Het schijnt bij den eersten oogopslag vreemd, dat de druk, waarbij de homogeniteit weder intreedt, met afnemende waarde van t toeneemt. Beschouwt men de zaak echter van naderbij, dan blijkt dat dit te wachten was.

Denken wij, dat wij een mengsel, bijv. CO_2 en lucht, bij een temperatuur beneden de kritische samendrukken.

Beginnen wij met een groot volume, dan is de ruimte gelijkmatig gevuld. Eindelijk bereikt men een volume, waarbij zich scheiding in twee deelen, een van groote, en een van geringere densiteit, vertoont. Maar behalve dit verschil is er in die twee deelen nog een ander onderscheid op te merken. Ook de samenstelling verschilt. Zoo zal het deel van groote densiteit voornamelijk koolzuur zijn, echter gemengd met eenige hoeveelheid lucht. In het gedeelte van geringe densiteit is betrekkelijk een grooter gedeelte lucht.

Maakt men het volume nu kleiner, dan verandert de samenstelling der twee gedeelten. Het vloeistofgedeelte wordt meer luchthoudend; het gasgedeelte meer koolzuurhoudend. Inmiddels neemt de druk toe en eindelijk is de samenstelling der twee gedeelten weder aan elkander gelijk, en heeft er gelijkmatige vulling der ruimte plaats.

De punten, die de grens aangeven, liggen nu op de isotherme niet even hoog,

maar aan de zijde der kleine volumes veel hooger. De theoretische isotherme wordt nu niet door een rechte lijn gesneden, die evenwijdig aan de volume-as loopt, maar door een kromme lijn. De nauwkeurige gedaante dezer lijn aan te geven, schijnt mij voor het oogenblik nog niet doenlijk. Deze zal afhangen van de bestanddeelen en de gebruikte hoeveelheid. Maar zooveel volgt toch uit het voorgaande, dat een der takken der grenslijn naar boven gebogen is geworden.

Kende men de gedaante der lijn, dan kon ook aangegeven worden op welke hoogte boven de abscis-as zij zou moeten getrokken worden. De gemiddelde druk langs de theoretische isotherme en langs die der ervaring moet weder even groot zijn. Dacht men zich een enkelvoudige stof met dezelfde waarde voor a en b als die het homogene mengsel bezit, dan zou de isotherme der ervaring een rechte lijn zijn, die ook aan dezelfde eigenschap voldoet. De kromme lijn, die het mengsel, zoolang het niet gelijkmatig de ruimte vult, vertoont, zal dus aan den *rechterkant* de isotherme lager moeten snijden, dan bij een homogene stof de rechte lijn doen zou. Maar aan den linkerkant veel hooger.

Uit dit alles volgen deze eigenschappen voor de gereduceerde grenslijn van een mengsel, vergeleken met de normale. De rechtertak gelijkt veel op de normale lijn; alleen voor gelijke waarde van m is ε kleiner.

Dit zal echter voornamelijk bij den top het geval moeten zijn. Op grooteren afstand zal het zich in de meeste gevallen weinig doen gevoelen. Bij het kritisch punt, het toppunt der normale lijn, zullen de beide lijnen een punt gemeen hebben; maar van daar uit begint de gewijzigde in plaats van te dalen te stijgen, of, wil men algemeener spreken, minder snel te dalen dan de normale lijn.

In de gevallen, die in § 22 zijn medegedeeld, ziet men zelfs een sterke stijging.

§ 24. De vraag of die stijging met steeds afnemende temperatuur zal volhouden, is niet van belang ontbloot. Het schijnt mij hoogst waarschijnlijk toe, dat die stijging slechts voorbijgaande is, en dat er een temperatuur zal zijn aan te geven, waarbij de druk, die weder homogeniteit geeft, een maximum is. Dit komt beter overeen met het denkbeeld van een *wijziging* in de gedaante der normale lijn.

Tot hiertoe is het mij niet gelukt proefondervindelijk dat maximum aan te toonen. In de gevallen, die ik in § 22 heb medegedeeld, zou een zeer lage temperatuur daarvoor noodig zijn. Daarom is het wenschelijk, liever een ander mengsel te kiezen met een hoogere kritische temperatuur, opdat de gewone tem-

peratuur een lagere gereduceerde temperatuur zij. Daarom onderwierp ik aan grooten druk een zekere hoeveelheid water en aether.

Maar ofschoon de meniscus in het scheidingsvlak verdween en door een plat vlak werd vervangen, kon zelfs bij 300 atmosfeer nog duidelijk de grens tusschen de twee vloeistoffen worden waargenomen.

Toch heeft deze proef het mij waarschijnlijk gemaakt, dat voor water en aether de gewone temperatuur reeds op het weder dalende gedeelte van den tak ligt. Bij eenigszins plotselijke verwarming toch werd het water troebel, welke troebeling weder door toeneming van den druk verdween.

Dit troebel worden werd natuurlijk door uitscheiding van aether veroorzaakt. Bij hoogere temperatuur blijkt dus het homogeen mengen een meerderen druk te eischen. Trouwens, de gewone verschijnselen, die bekend staan onder den naam van oplossing van gassen, leeren dat hoogere temperatuur ook hoogeren druk vereischt.

Ook bij mengsels dus is een grenslijn aan te geven, die eerst bij volumes, kleiner dan het kritisch volume, zeer hoog boven de abscis-as verheven is, maar toch bij zeer lage temperaturen waarschijnlijk weder de abscis-as nadert en bereikt, waaruit dan deze stelling zou voortvloeien:

Alle stoffen kunnen zich met elkander mengen, mits de druk een zekere waarde te boven ga.

Om het proefondervindelijk bewijs dezer stelling te leveren, zal men óf veel hooger drukkingen, óf veel lager temperaturen moeten aanwenden. Natuurlijk dat in vele gevallen dan het vast worden van de stof wijzigend en hinderend kan optreden. Of anders zal men mengsels moeten zoeken, waarbij de druk bij gewone temperaturen niet zulk een hooge waarde heeft.

Dit zal dan een mengsel moeten zijn, waarbij bij gewone drukking reeds neiging tot mengen aanwezig is.

Zulke stoffen meen ik gevonden te hebben in mengsels van alcohol, aether en water, ofschoon ik tot dusverre verhinderd ben de proef te nemen. Lost men n. l. een zekere hoeveelheid aether in alcohol op, dan kan toevoeging van water zoo gekozen worden, dat óf homogene menging, óf afscheiding in twee lagen plaats heeft. Is de grens bereikt, dan doet een enkele druppel water een groote massa zich uitscheiden. Maar een enkele druppel alcohol geeft weder menging.

§ 25. De eigenschap der gewijzigde grenslijn, in § 23 genoemd, dat voor den tak, die het begin der condensatie aangeeft, vooral in de nabijheid van den top, voor gegeven waarde van m de waarde van ε kleiner wordt gevonden dan dit bij de normale grenslijn het geval zou zijn, kan proefondervindelijk door de volgende getallen getoetst worden.

Bij het mengsel van 7 volume CO_2 en 3 volume ClH werd gevonden de volgende reeks van drukkingen:

$t_1 = 31^0,6$	$p_1 = 90$
$t = 31^0$	$p = 82$
27^0	75
$23^0,6$	69
19^0	$63^1/_2$
$16^0,2$	$58^1/_2$
$13^0,2$	$54^1/_2$
$10^0,6$	$51^1/_2$
$8^0,5$	48
0^0	39

of:

ε	m
1	1
0,91	0,998
0,83	0,985
0,77	0,975
0,70	0,956
0,65	0,949
0,60	0,939
0,57	0,931
0,53	0,924
0,43	0,897

Uit deze getallen blijkt, als men ze met die van § 9 vergelijkt, dat werkelijk in de nabijheid van den top ε veel kleiner is. Maar aan den anderen kant ziet men reeds bij $\varepsilon = 0,6$ een meerdere overeenstemming, zoodat de verschillen van daar af onbeteekenend zijn.

Amsterdam, Augustus 1880.

NASCHRIFT.

§ 1. In „de WIEDEMANN'sche Annalen (1880, N°. 9)" wordt door U. DÜHRING een vroeger gegeven wet verdedigd, die een betrekking geeft tusschen de temperaturen, waarbij de verschillende dampen een gelijke spanning vertoonen. Dat een dergelijke wet geen rationeele beteekenis kan hebben, doordat geen rekening gehouden is met het in het algemeen ongelijk zijn van den kritischen druk, zal na het voorgaande wel geen betoog behoeven. Deze wet van DÜHRING zou echter geheel in de hier ontwikkelde overgaan, als men voor *gelijken* druk in de plaats stelde wat ik *gelijke gereduceerde drukking* genoemd heb. Immers, bij gelijke gereduceerde drukking bestaat er tusschen de temperaturen t_1 en t_2 een lineaire betrekking van den vorm:

$$\frac{1 + \alpha t_1}{T_1} = \frac{1 + \alpha t_2}{T_2}$$

of van den vorm:

$$t_1 = r + q t_2$$

welke DÜHRING geeft.

In het geval, dat twee stoffen een gelijken kritischen druk zouden hebben, is er identiteit tusschen de wet van DÜHRING en de door mij gegeven wet. Zulk een geval hebben wij, ten minste nagenoeg, bij koolzuur en stikstofoxydule. Daar de absolute kritische temperatuur van koolzuur is 303°,9 en die van stikstofoxydule 309°,4, wordt de lineaire betrekking, als t_1 de temperatuur van koolzuur en t_2 die voor N_2O voorstelt:

$$273 + t_2 = 1{,}0181\,(273 + t_1$$

of:

$$t_2 - t_1 = 4^0{,}9 + 0{,}0181\ t_1.$$

Eerst wanneer t_1 veel van 0^0 zou verschillen, zal $0{,}0181\, t_1$ in aanmerking kunnen komen; en wij vinden dus, dat er bij deze twee stoffen nagenoeg een verschil van 4 à 5 graden zal bestaan tusschen de temperaturen, waarbij zij gelijke spanning hebben.

De onderzoekingen van FARADAY leveren bijv.:

p	t_1	t_2
73	+ 30,9	+ 36,4
30,7	— 6,7	— 1,6
26,8	— 12,2	— 6,7
19,4	— 23,3	— 17,9
5,3	— 56,7	— 51,5
2,8	— 67,8	— 64,3.

Bij nog lagere temperatuur zou, als wij daar nog volkomen op de waarnemingen konden staat maken, de wet niet meer doorgaan.

Dat de wet van DÜHRING, blijkens de vele overeenstemmingen, ook beteekenis zal hebben voor ten minste een gedeelte der grenslijn, laat zich verwachten. Maar dan is dit een gevolg van eigenschappen der betrekking tusschen p en t voor een enkele stof. Een dergelijke betrekking neemt DÜHRING dan ook aan. Deze betrekking zal echter niet tot den top der grenslijn geldig zijn; ten minste zij is slechts voor andere gedeelten der lijn beproefd.

§ 2. Ofschoon ik in het algemeen weinig waarde moet toekennen aan empirische formules, heb ik, met het oogmerk om de hiervoren gegeven regels nog scherper te toetsen, een empirische formule gezocht voor de betrekking:

$$\varepsilon = \varphi\ (m).$$

Ik heb die gevonden in:

$$-\log.\varepsilon = f\,\frac{1-m}{m}.$$

In deze formule is f een constante. Uit de waarnemingen van REGNAULT voor aether en uit die van SAJOTSCHEWSKY, heb ik de waarde dezer constante

berekend. Ik heb weder $p_1 = 36{,}9$ en $T_1 = 463$ als volkomen zuiver aangenomen, en vind dan voor f:

	REGNAULT.	SAJOTSCHEWSKY.
$t = -20^0$	$f = 3{,}154$	
-10	3,147	
0	3,14	
10	3,13	
20	3,12	
30	3,13	
40	3,11	
50	3,10	
60	3,10	
70	3,10	
80	3,10	
90	3,11	
100	3,12	
110	3,13	
120	3,15	
130		= 3,13
140		3,11
150		3,13
160		3,14
170		3,08
180		2,84

Alleen de waarde 2,84 geeft een merkbaar verschil. Maar men bedenke, dat als T_1 niet volkomen scherp bekend is, dat van zeer grooten invloed zal moeten zijn bij temperaturen dicht bij T_1. Men behoeft dan ook voor $p = 31{,}9$, slechts $p = 31{,}5$ in de plaats te stellen, als de druk van aetherdamp bij 180^0, om voor de constante weder 3,1 te vinden.

Zet men voor ε en m de waarde $\frac{p}{p_1}$ en $\frac{T}{T_1}$ in de plaats, dan moet de algemeene formule der dampspanning voor stoffen, waarbij geen bijzondere omstandigheden, als dissociatie enz., plaats grijpen, de volgende zijn:

$$-\log. \frac{p}{p_1} = f \frac{T_1 - T}{T}$$

In deze formule moet, als de hiervoor gegeven regels volkomen juist zijn, f voor alle stoffen dezelfde waarde hebben.

In hoever dit door de ervaring bevestigd wordt, zal ik doen zien door op minder rechtstreeksche wijze f te berekenen. Later hoop ik den tijd te vinden tot een rechtstreeksche berekening.

Uit de formule:

$$-\log. \frac{p}{p_1} = f \frac{T_1 - T}{T}$$

volgt:

$$\frac{dp}{dT} = f \; Nep. \log. 10 \times \frac{p\, T_1}{T_2}$$

En daar $\frac{dp}{dT} = \frac{r}{A\,T\,u}$ is, volgt ook:

$$\frac{A\,p\,u}{r} = \frac{1}{f\, Nep. \log. 10} \frac{T}{T_1} \; (*)$$

Nu zijn voor verschillende stoffen de waarde van $\frac{A\,p\,u}{r}$ in de tabellen van ZEUNER gegeven. Neemt men die waarde voor $\frac{A\,p\,u}{r}$ als juist aan, dan heeft men een vergelijking ter berekening van f. Voor aetherdamp heb ik de waarde bijna overal iets grooter gevonden dan volgens de vorige opgave moest zijn. Maar het verschil blijft toch altijd gering.

(*) Deze vergelijking leert, dat de verhouding tusschen den uitwendigen arbeid en de latende warmte bij dampen alleen afhangt van het gedeelte, dat de absolute temperatuur bedraagt van de absolute kritische temperatuur. De hoogste waarde bereikt deze verhouding bij de kritische temperatuur zelve. Dan is zij ongeveer $^1/_7$.

Bij deze temperatuur zijn r en u beiden nul. Maar de verhouding is een bepaalde, voor alle dampen even groote, waarde. Tegelijkertijd blijkt, daar $\frac{r}{A\,p\,u} = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ is, dat bij de kritische temperatuur *niet*, zooals men licht meenen zou, $\frac{dp}{dT} = 0$, is. Denkt men dus het thermodynamisch oppervlak, en daarop de kromme geteekend, die voor de verzadigde dampen geldt, dan is $p = \varphi(T)$ de projectie dezer kromme op het p, T vlak. Deze projectie heeft dan een parasitisch gedeelte: een omstandigheid, die in de beschrijvende meetkunde veelvuldig voorkomt.

Past men nu ook voor andere stoffen deze formule toe, dan vindt men o. a.:

Water (T_1 = 663 aangenomen).	
0°	$f = 3{,}4$
100°	$f = 3{,}1$
200°	$f = 3{,}0$
Aceton.	
0°	$f = 3{,}8$
140°	$f = 3{,}0$
Chloroform.	
0°	$f = 3{,}3$
160°	$f = 2{,}7$
Koolzuur.	
0°	$f = 2{,}9$

Neemt men $f = 3$ aan, dan vindt men voor kwikzilver $T_1 = 1015°$, een waarde zeer dicht bij die, welke ik voor kwik berekend had op de wijze van § 11.

Ook de constanten, voorkomende in de empirische formule van MAGNUS voor waterdamp en van SAJOTSCHEWSKY voor aetherdamp, zijn een bevestiging voor de bewering, dat de waarde van f, ten minste bij benadering, voor alle stoffen even groot is.

Die formules hebben de volgende gedaante:

$$log. \frac{p}{p_0} = \frac{ct}{q+t}.$$

Uit het vorige is licht af te leiden, dat de constante c nagenoeg de waarde moet hebben van $f \frac{T_1}{273}$.

Nu is voor waterdamp volgens MAGNUS $c = 7{,}4475$ en voor aetherdamp volgens SAJOTSCHEWSKY $c = 5{,}1964$.

Hieruit volgt:

$$f = \frac{273}{663} \times 7{,}4475$$

en

$$f = \frac{273}{463} \times 5{,}1964; \text{ of } f = 3{,}06 \text{ en } f = 3{,}065.$$

Ook voor de waarnemingen van SAJOTSCHEWSKY over benzol heb ik de waarde van f berekend en hiervoor 2,94 gevonden.

In de volgende tabel staan de door de formule:

$$-\log. \frac{p}{49,5} = 2,94 \frac{280,6 - T}{T}$$

berekende waarden naast die door SAJOTSCHEWSKY opgegeven.

	Berekend.	Gevonden.		Verschil.
$t = 270$	$p = 43,37$	43,30	+	0,07
$t = 260$	38,28	38,25	+	0,03
250	33,35	33,65	—	0,30
240	28,92	29,12	—	0,20
230	25,06	24,98	+	0,08
220	21,54	21,35	+	0,19
210	18,43	18,10	+	0,33
200	15,62	15,34	+	0,28
190	13,16	13,04	+	0,12
180	11,01	11,02	—	0,01
Kookpunt . 80	0,953	1,—	—	0,047.

Bij SO_2 is f berekend uit de spanning bij 50° gelijk aan 2,98. Uit de waarneming bij 100° volgt $f = 3,04$.

Voor chlooraethyl levert het kookpunt (13°,5) een waarde $f = 2,92$.

Voor chloroform met 60° als kookpunt $f = 2,91$.

Mijn doel is natuurlijk niet geweest om deze empirische formules te geven, maar om op de meest verschillende wijzen te doen zien, dat de vroeger gegeven regels voor de verzadigde dampen voor tal van stoffen of geheel of bijna geheel juist gelden. Zijn er dan afwijkingen van deze regels, zooals bij CS_2 * o. a. het geval is, dan wordt dus het doel van het onderzoek „de oorzaken na te „sporen, waarom enkele stoffen van de gegeven regels afwijken."

Een oorzaak van afwijking zou misschien kunnen gevonden worden in de onderstelling, die vrij algemeen is, dat bij vloeistoffen een zeker aantal molekulen ten minste tijdelijk samenvallen. Dit feit behoort echter tot het gebied der dis-

* Bij den top der grenslijn voor CS_2 wordt f weder gelijk 3 gevonden. Eerst bij lagere temperaturen daalt de waarde tot 2,67.

sociatie. Ook door CLAUSIUS wordt deze onderstelling aangekleefd, en het is juist op grond daarvan, dat CLAUSIUS de hierboven herinnerde wijziging in de gedaante der isotherme heeft aangebracht. Had die oorzaak echter deze wijziging der isotherme ten gevolge, dan zouden, zooals hierboven bleek, de gevonden regels toch streng moeten gelden. Nu is echter door CLAUSIUS niet aangetoond, waarom dat mogelijk samenvallen van molekulen een dusdanige wijziging zou teweeg brengen. En de *mogelijkheid* zou dus altijd blijven bestaan, dat de afwijkingen, die hier en daar voorkomen, werkelijk toe te schrijven zijn aan het feit, dat niet alle molekulen van de stof volkomen aan elkander gelijk zijn. Een stof toch, waarbij enkele molekulen zich vereenigd hebben, moet als een mengsel beschouwd worden. Dan echter hebben de wetten der mengsels aangetoond, dat de spanning een functie van het volume is. Daar die bijzonderheid echter bij stoffen als CS_2 niet is waargenomen, verliest de onderstelling, dat de afwijkingen toe te schrijven zijn aan tijdelijk samenvallen van molekulen veel van haar waarschijnlijkheid. Dat de oorzaak te zoeken is in wijziging van de grootte van het molekuul komt mij waarschijnlijker voor.

September 1880.

OVER DE COËFFICIËNTEN VAN UITZETTING EN VAN SAMENDRUKKING

IN OVEREENSTEMMENDE TOESTANDEN DER

VERSCHILLENDE VLOEISTOFFEN.

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

Uitgegeven door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1880.

OVER DE

COËFFICIËNTEN VAN UITZETTING EN VAN SAMENDRUKKING

IN OVEREENSTEMMENDE TOESTANDEN DER VERSCHILLENDE VLOEISTOFFEN.

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

§ 1. In een der Akademie in hare vergadering van September jl. medegedeeld onderzoek, was ik o. a. tot de volgende voorstelling gekomen omtrent het gedrag der verschillende stoffen, dat — als men voor eenheid van volume het kritisch volume neemt, voor eenheid van druk den kritischen druk en voor eenheid van temperatuur de absolute kritische temperatuur — de isothermische lijnen van gelijken rang elkander volkomen bedekken. Ik zal nu eenige gevolgtrekkingen uit die voorstelling maken omtrent de waarde der coëfficiënten van uitzetting en van samendrukking voor de verschillende stoffen, in het bijzonder in den vloeistof-toestand.

Vooraf nog enkele opmerkingen tot nadere toelichting van de verkregen voorstelling.

Denkt men zich drie assen loodrecht op elkander, waar langs volume, druk en temperatuur worden gemeten, dan verkrijgt men een thermodynamisch oppervlak, dat dan ook voor alle stoffen gelijk moet zijn.

Had men de drie coördinaten echter, met de gewone eenheden gemeten, uitgezet, dan zou elke stof een ander thermodynamisch oppervlak geleverd hebben. Die oppervlakken vormen dan een groep, waarbij het geometrisch begrip van „affiniteit" vervuld is. De meetkunstige eigenschappen, die bij dergelijke groepen van oppervlakken gelden, kunnen nu dienen om overeenkomstige betrekkingen

te vinden voor de verschillende eigenschappen der stoffen, die van p, v of T afhangen. Voor elk punt op het eene oppervlak is een correspondeerend punt op het tweede oppervlak aan te wijzen, en daardoor worden telkens overeenstemmende toestanden der twee stoffen bepaald.

§ 2. Denkt men zich een doorsnede loodrecht op de P as, dan heeft men de betrekking tusschen v en T, zooals die bij den druk p is, en brengt men op correspondeerenden afstand een dergelijk vlak door het oppervlak der tweede stof, dan wordt door de doorsnede de betrekking tusschen v en T voor die stof aangegeven onder overeenstemmenden druk. Aan een paar oneindig dicht bij elkander liggende punten der eerste doorsnede, beantwoorden een paar eveneens oneindig dicht bij elkander liggende punten op de tweede doorsnede. Door deze beschouwing is het gemakkelijk de betrekking te vinden, die tusschen de waarden van $\frac{1}{v} \lim \frac{\Delta v}{\Delta T}$ voor beide stoffen in zulken overeenstemmenden toestand moet bestaan. Deze waarden dragen den naam van „uitzettings-coëfficiënt, bij gegeven T en onder gegeven druk". Daar $\frac{\Delta v}{v}$ voor beide stoffen even groot is, zal dus de waarde dezer uitzettings-coëfficiënten omgekeerd evenredig zijn met de waarden, die ΔT moet hebben om beide stoffen steeds in overeenstemmenden toestand te doen blijven.

De uitzettings-coëfficienten der verschillende stoffen in overeenstemmende toestanden zijn dus omgekeerd-evenredig met de absolute kritische temperatuur.

Algebraïsch wordt dit aldus aangetoond. Is p_1 de kritische druk, v_1 het kritisch volume en T_1 de kritische temperatuur, en stelt men $p = \varepsilon p_1$, $v = n v_1$ en $T = m T_1$, dan bestaat er een betrekking:

$$n = \varphi(\varepsilon, m)$$

of

$$\frac{v}{v_1} = \varphi\left(\frac{T}{T_1}, \frac{p}{p_1}\right)$$

Volgens de verkregen voorstelling is de functie φ voor alle stoffen dezelfde.

Door differentiatie ten opzichte van T, de waarde van p standvastig houdende, vindt men:

$$\frac{1}{v_1} \frac{dv}{dT} = \varphi' \cdot \frac{1}{T_1}$$

en dus ook

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{\varphi'}{\varphi} \cdot \frac{1}{T_1}$$

Neemt men niet $\frac{1}{v} \lim \frac{\Delta v}{\Delta T}$, maar $\frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta T}$ zelf, dan noemt men die waarde: gemiddelde coëfficiënt van uitzetting onder den druk p, voor een verwarming van T tot $T + \Delta T$ graden. Ook die gemiddelde coefficiënt moet dan omgekeerd-evenredig zijn aan T_1, mits de verwarming van beide stoffen zoodanig geregeld worde, dat ook na de verwarming beide stoffen in overeenstemmende toestanden verkeeren.

Men kan dit laatste resultaat ook aldus uitdrukken: „de betrekkelijke ver-„meerdering van volume $\frac{\Delta v}{v}$ is voor alle stoffen even groot, als men ze onder „overeenstemmenden druk verwarmt een aantal graden, dat evenredig is aan T_1, „mits de verwarming beginne bij een aantal graden, dat eveneens evenredig is „aan T_1."

§ 3. Had men doorsneden genomen, loodrecht op de T as, dan zou, op soortgelijke wijze als in de vorige paragraaf, de volgende regel gevonden worden. Noemt men $-\frac{1}{v}\frac{dv}{dp} = \beta$ coëfficiënt van samendrukking, dan zijn *bij overeenstemmende temperaturen en volumes de coëfficiënten van samendrukking omgekeerd-evenredig aan den kritischen druk.* En het zal op gelijke wijze blijken, dat ook de gemiddelde coëfficiënt van samendrukking omgekeerd evenredig is aan den kritischen druk.

Zooals uit mijn vorige mededeeling kan blijken, volgen deze betrekkingen uit de door mij aangegeven gedaante der isothermische lijnen, maar blijft het wiskundig bewijs beperkt tot volumes $> 2b$. Daar echter de toen door mij aangegeven betrekkingen, ten minste met hoogen graad van benadering, geldig bleken bij toestanden, waarbij kleinere volumes in het spel komen, heb ik gemeend deze betrekkingen te mogen uitbreiden over een veel grooter beloop der isothermische lijnen. Onder anderen kan de dan geldige regel van KOPP ter bepaling van de molekuul-grootte tot steun voor deze meening strekken. Dan is tegelijkertijd een regel gevonden voor de functie van het volume der molekulen, die de grootheid b (Continuiteit enz. pag. 52) bij volumes der stof beneden $2b$ voorstelt. De grootheid b n.l., die bij volumes, die grooter dan 8-maal het molekuul-volume zijn, gelijk is aan 4-maal dit volume, is voor de verschillende stoffen in overeenstemmende toestanden steeds een even groot aantal malen dat volume.

§ 4. Ter verificatie van den regel omtrent den uitzettings coëfficiënt, kan van nauwkeurige onderzoekingen, o. a. door PIERRE en KOPP gedaan, gebruik worden gemaakt Wel is waar zijn deze metingen niet verricht onder overeenstemmende drukkingen. De druk van een atmosfeer is toch niet voor alle stoffen een gelijke

waarde van ε. Maar daar de uitzettings-coëfficiënt bij drukkingen, die slechts een klein gedeelte van den kritischen druk zijn, in geringe mate van de drukking afhangt, is dit slechts een gering bezwaar. De uitkomsten van genoemde onderzoekers zijn nedergelegd in empirische formules, die het volume tusschen 0^0 en het kookpunt doen vinden uit:

$$v_t = v_0 \, (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Ter toetsing van den gegeven regel heeft men nu de volgende berekeningen te verrichten. Vooreerst zoekt men een stel van overeenstemmende temperaturen t', t'', t''' enz., door de betrekking:

$$\frac{273 + t'}{T_1} = \frac{273 + t''}{T_2} = \frac{273 + t'''}{T_3} \text{ enz.}$$

Deze substitueert men in $\frac{1}{v} \frac{d v_t}{d T}$, en dan moet blijken, dat:

$$\frac{a + 2bt + 3ct^2}{1 + at + bt^2 + ct^3} \times T_1$$

voor alle stoffen een zelfde waarde oplevert. Het behoeft nauwelijks opgemerkt te worden, dat, wil men grond hebben die gelijkheid te verwachten, de reeks van temperaturen t, t' en t'' enz. moet liggen tusschen de grenzen, waarvoor de empirische formule geldig is.

§ 5. De scherpste wijze van onderzoek, of de uitzettings-coëfficiënten in overeenstemmende toestanden volgens den gegeven regel samenhangen, zal wel de volgende zijn.

Men kan n. l., als de empirische formule gegeven is voor één stof, waarvan de kritische temperatuur bekend is, met behulp van dezen regel berekenen, hoe de empirische formule voor elke andere stof zal zijn, waarvan mede de kritische temperatuur bekend is. De aldus berekende formule kan dan vergeleken worden met die, welke rechtstreeks uit de waarnemingen is afgeleid. Ik heb, om het overzicht gemakkelijk te maken, voor de verschillende stoffen, door PIERRE onderzocht en waarvan de kritische temperatuur bekend is, de door den waarnemer gegeven empirische formules gebezigd, om uit ieder dezer te berekenen, welke formule voor aether zou moeten gevonden zijn.

Aldus zal een gansche reeks van formules berekend zijn, die, in de onderstelling, dat de waarnemingen geheel onberispelijk zijn en door de empirische for-

mules geheel worden wedergegeven, en dat de gegeven betrekking volkomen juist is, aan elkander gelijk zullen moeten wezen en gelijk aan die, welke de waarnemer voor aether heeft opgegeven.

§ 6. De bewerking, die noodig is om uit de gegeven formule voor één stof die voor een andere af te leiden, is de volgende: bijv. die voor aether uit die van chloroform. Men begint met te zoeken, welke temperatuur voor chloroform met 0^0 voor aether overeenstemt, uit de betrekking:

$$\frac{273}{463} = \frac{273 + \theta}{533}$$

(463^0 en 533^0 zijn de kritische absolute temperaturen voor aether en chloroform). Zij nu de voor chloroform gevonden formule:

$$v_t = v_0\ (1 + at + bt^2 + ct^3)$$

dan berekene men:

$$a' = \frac{533}{463}\ \frac{a + 2b\theta + c\theta^2}{1 + a\theta + b\theta^2 + c\theta^3}$$

$$b' = \left(\frac{533}{463}\right)^2 \frac{b + 3c\theta}{1 + a\theta + b\theta^2 + c\theta^3}$$

$$c' = \left(\frac{533}{463}\right)^3 \frac{c}{1 + a\theta + b\theta^2 + c\theta^3}$$

En $V_t = V_0\ (1 + a't + b't^2 + c't^3)$ zal dan de voor aether te berekenen formule moeten voorstellen.

Het bewijs voor deze betrekkingen, ofschoon ze licht van zelf als waar ingezien worden, kan ten overvloede op deze wijze geleverd worden.

Schrijft men:

$$v_t = v_0\,(1 + at + bt^2 + ct^3) = v_0\,(1 + a(\theta + t') + b\,(\theta + t')^2 + c\,(\theta + t')^3)$$

dan zal:

$$v_{t'} = v_0\ \{(1 + a\theta + b\theta^2 + c\theta^3) + (a + 2b\theta + 3c\theta^2)\,t' + (b + 3c\theta)\,t'^2 + ct'^3\ \}$$

het volume van chloroform voorstellen, als men t' of het aantal graden niet van nul maar van θ^0 begint te tellen.

Deze laatste vorm kan ook aldus geschreven worden:

$$v_{t'} = v_\theta \left\{ 1 + \frac{a+2b\theta+3c\theta^2}{1+a\theta+b\theta^2+c\theta^3} t' + \frac{b+3c\theta}{1+a\theta+b\theta^2+c\theta^3} t'^2 + \frac{c}{1+a\theta+b\theta^2+c\theta^3} t'^3 \right\}$$

Daar nu — aangenomen dat de drukkingen, waaronder beide stoffen staan, overeenstemmen, of dat men ze als zoodanig zonder groote fout beschouwen mag — ook V_0 (het volume van aether) en v_θ (het volume van chloroform) overeenstemmend zijn, zullen de volumes V_t (het volume van aether na een verwarming van t^0) en $v_{t'}$ (het volume van chloroform na een verwarming van t' graden boven θ) opnieuw overeenstemmende volumes zijn, als:

$$\frac{t}{463} = \frac{t'}{533}$$

Daaruit volgt:

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{v_{t'}}{v_\theta}$$

voor alle waarden van t, onder de voorwaarde $t' = \frac{533}{463} t$, — en daaruit de gegeven waarde voor a', b' en c'. Men heeft dus achter elkander de twee bewerkingen te verrichten, die in de theorie der hoogere-machtsvergelijkingen bekend staan onder den naam van algorithmus van HORNER en het verkleinen der wortels in een gegeven verhouding.

§ 7. De waarnemingen van PIERRE loopen over tal van stoffen (*Ann. de chimie et de physique.* 3me Série T. XV, XIX, XXI, XXXIII), maar van de meeste zijn de kritische temperaturen nog niet bekend. Van alcohol, zwavelkoolstof, aether, chlooraethyl, mierenzuur-aethylaether, azijnzuur-aethylaether, zwaveligzuur en chloroform zijn deze temperaturen door SAJOTSCHEWSKY met zorg bepaald geworden. Alcohol heb ik, evenals bij mijn vorig onderzoek, moeten buitensluiten. Maar voor de overigen heb ik de in § 6 aangegeven berekeningen volbracht.

In de volgende tabel staat naast den naam der stof de uit hare formule berekende formule voor aether:

Zwavelkoolstof.	$1 +$	$0{,}001560\,t$	$+\ 0{,}0000055\,t^2$	$+\ 0{,}000000029\,t^3$
Chlooraethyl.	$1 +$	$0{,}001536\,t$	$+\ 0{,}0000025\,t^2$	$+\ 0{,}000000015\,t^3$
Chloroform	$1 +$	$0{,}001534\,t$	$+\ 0{,}0000032\,t^2$	$-\ 0{,}000000025\,t^3$
Mierenzuur-aethylaether . .	$1 +$	$0{,}001547\,t$	$+\ 0{,}0000038\,t^2$	$+\ 0{,}000000008\,t^3$
Azijnzuur-methylaether. . .	$1 +$	$0{,}001514\,t$	$+\ 0{,}0000017\,t^2$	$+\ 0{,}000000005\,t^3$
Azijnzuur-aethylaether. . .	$1 +$	$0{,}001530$	$+\ 0{,}0000037\,t^2$	$+\ 0{,}000000002\,t^3$

De door PIERRE gevonden formule is:

Aether	$1 +$	$0{,}001513\,t$	$+0{,}00000236\,t^2$	$+\ 0{,}000000040\,t^3$

Deze uitkomsten toonen, zelfs al neemt men de waarnemingen en de daaruit berekende empirische formules als volkomen juist aan, in hoe hooge mate de gegeven regel bevestigd gevonden wordt. Toevallig geven al de andere stoffen een eenigszins hoogere uitzetting te kennen dan de stof, waarvoor de formule berekend is. Had men de herleiding op een andere stof gedaan, dan zou natuurlijk dit verschijnsel zich niet meer hebben voorgedaan.

Uit deze berekende formules volgt, dat als men het product van uitzettingscoëfficiënt en absolute kritische temperatuur genomen had bij temperaturen, die overeenstemmen met 0^0 voor aether, die producten evenredig zouden gevonden worden met:

1560
1536
1534
1547
1514
1530
1513

Alleen SO_2 geeft, met de empirische formule van PIERRE, een vrij groote afwijking. Die stof zou voor dat product 1610 doen vinden. Deze afwijking van SO_2, die bij hooge temperaturen zich nog sterker zou doen gevoelen, is te meer te verwonderen, daar deze stof zich, ten opzichte van de wet der dampspanning (zie mijn vorige mededeeling) regelmatig gedraagt — ook tot temperaturen, waarvoor PIERRE de uitzetting onderzocht heeft. Zoo eischt bijv. de formule:

$$-\log.\ \frac{p}{p_1} = f\ \frac{1-m}{m}$$

voor het kookpunt bij -8^0 een waarde voor $f = 3{,}06$, — gelijk aan die voor aether. Nu heeft het onderzoek van PIERRE bij SO_2 slechts omvat een temperatuur-interval van $16^0{,}38$; en ter bepaling van de drie coëfficiënten a, b en c heeft hij eigenlijk slechts van 4 waarnemingen gebruik kunnen maken. Trouwens, de waarnemer zelf spreekt van de gegeven formule met eenigen twijfel, en erkent, dat de waarnemingen niet even streng nauwkeurig kunnen zijn als bij de andere stoffen het geval is.

Ik meen dus dat deze uitzetting van SO_2, die van $-20^0{,}4$ tot $-9^0{,}5$ de waarde 0,01942 bedraagt, terwijl de regel 0,01822 zou eischen, als wij die van aether als volkomen juist zouden aanmerken, nog niet zeker genoeg bekend is om tot een zoo groote onnauwkeurigheid van den regel te doen besluiten.

§ 8. Van de waarnemingen van KOPP kon ter onderlinge vergelijking gebruik gemaakt worden van de volgende stoffen: aether, mierenzuur-aethylaether, azijnzuur-aethylaether, benzol, azijnzuur-methylaether en aceton. De volgende formules zijn voor chlooraethyl berekend door de empirische formules der vóór elke formule genoemde stof: *.

Aether	$1 + 0{,}001524\,t + 0{,}000003956\,t^2 + 0{,}000000028\,t^3$
Mierenzuur-aethylaether .	$1 + 0{,}001558\,t + 0{,}000002554\,t^2 + 0{,}000000047\,t^3$
Azijnzuur-aethylaether. .	$1 + 0{,}001577\,t + 0{,}000004126\,t^2 + 0{,}000000016\,t^3$
Benzol.	$1 + 0{,}001594\,t + 0{,}000\text{à}03713\,t^2 + 0{,}000000013\,t^3$
Azijnzuur-methylaether .	$1 + 0{,}001605\,t + 0{,}000004583\,t^2 + 0{,}000000004\,t^3$
Aceton	$1 + 0{,}001634\,t + 0{,}000004310\,t^2 + 0{,}000000015\,t^3$

KOPP heeft zelf geen waarnemingen over chlooraethyl medegedeeld. PIERRE vond:

Chlooraethyl.	$1 + 0{,}001575\,t + 0{,}000002813\,t^2 + 0{,}000000016\,t^3$

Deze waarnemingen geven een niet zoo goede overeenstemming als die van PIERRE.

Zoo ziet men in den coëfficiënt van t bij aether, en azijnzuur-methylaether een verschil van $5^1/_2$ pCt. — terwijl de coëfficiënten, berekend volgens de waarnemingen van PIERRE, samenvallen.

De waarnemingen van KOPP en PIERRE, ofschoon in vele opzichten voortref-

* Deze formules zijn berekend door den Heer P. C. KAZ, candidaat in de wis- en natuurkunde te Amsterdam, wien ik voor de hulp, mij bij mijn laatste onderzoekingen in velerlei opzichten betoond, gaarne mijn dank betuig.

felijk overeenstemmende, vertoonen dus hier en daar nog wel verschillen, zoodat op het oogenblik de vraag naar den graad van benadering, waarmede de regel geldt, nog niet kan beantwoord worden.

Immers, zoolang nauwgezette waarnemers als KOPP voor den uitzettings-coëfficiënt van een zelfde stof 0,00144 en ook 0,00151 vinden, zooals dit voor aether bij 0° onder anderen het geval is, treft men in de waarnemingen even groote verschillen aan als in de getallen, volgens den gegeven regel berekend.

§ 9. Ofschoon de kritische temperatuur van water niet met zekerheid bekend is (CAGNIARD DE LA TOUR schatte ze op 410°, en in mijn vorig onderzoek besloot ik tot 390°) kan toch onderzocht worden of bij deze stof de regel ten minste ongeveer vervuld is. HIRN heeft n. l. de uitzetting van water onder een druk van 15 atmosferen tot een temperatuur van 200° onderzocht. Neemt men 410°, dan is met 0° bij aether 128° bij water overeenstemmend, en moet een uitzetting van 0°—10° bij aether even groot zijn met een uitzetting per eenheid van volume bij water van 128°—142°,75. Klimt men zoo met 10° graden bij aether op, dan moet men bij water met 14°,75 opklimmen. Men vindt dan uit de waarnemingen van PIERRE en HIRN:

Aether.		Water.	
0°—10°	0,01541	128°—142°,75	0,01407
10°—20°	0,01613	142°,75—157°,5	0,01520
20°—30°	0,01707	157°,5 —172°,25	0,01736

Vallen deze getallen al niet volkomen samen, de gemiddelde tusschen 0° en 35° voor aether en 128° en 180° voor water geven genoegzame overeenstemming om als bevestiging van den regel te kunnen dienen. Had men 390° als kritische temperatuur van water aangenomen, dan waren alle getallen voor water iets lager geworden, maar niet veel.

§ 10. Een verificatie van den regel omtrent den coëfficiënt van samendrukking is, wegens gebrek aan empirische gegevens, vooralsnog niet mogelijk. Er zijn wel voor 3 stoffen, waarvan de kritische temperatuur bekend of nagenoeg bekend is, nauwkeurige waarnemingen gedaan; maar niet bij overeenstemmende temperaturen en bij overeenstemmenden druk. Dat deze coëfficiënt sterk van de temperatuur afhangt, is genoegzaam bewezen.

Daar de kritische druk van chloroform ongeveer $1^1/_2$ dien van aether is, eischt de regel, dat de coëfficiënt van samendrukking van chloroform $^2/_3$ bedraagt van dien van aether. Nu is β_0 bij aether gelijk aan 0,000111; dan moet β_{41} bij chloroform gelijk zijn aan 0,000074. De proeven van GRASSI gaven bij deze stof $\beta_{85} = 0{,}0000625$, en $\beta_{125} = 0{,}0000648$.

Daar de kritische druk van CS_2 tweemaal dien van aether bedraagt, eischt de regel dat β_{48} bij CS_2 de helft bedrage van β_0 bij aether, en dus de waarde hebbe van 0,000056. De proeven van AMAURY en DESCAMPS gaven β_{14} bij CS_2 gelijk aan 0,000063.

§ 11. Het bovenstaande onderzoek betrof de veranderingen, die de grootheid v, in overeenstemmende toestanden der stoffen genomen, ondergaat bij veranderingen van t en p. Nu blijft over het onderzoek, in hoever v zelf voor alle stoffen een even groot gedeelte van het kritisch volume gevonden wordt.

Wij vinden volgens onze theorie het kritisch volume, door het volume, dat de stof in gastoestand bij 0^0 en 760 m.M inneemt, met $3b$ te vermenigvuldigen. Daar b gelijk aan $4b_1$ is, als b_1 het volume der molekulen voorstelt (continuiteit, enz. p. 52), zal dus $\frac{b}{4}$-maal het genoemde gasvolume de ruimte voorstellen, die de stof werkelijk inneemt. Nu eischt onze theorie dan, dat, als wij de volumes in overeenstemmende toestanden der stof nemen, deze een even groot aantal malen het op aangegeven wijze berekende molekulair-volume bedragen. Zoo vinden wij het gasvolume van 1 kilogram aether bij 0^0 en 760 m.M gelijk aan 302 liter, en daaruit (met behulp van de uit SAJOTSCHEWSKY's proeven berekende waarde van $b = 0{,}00575$) een grootte van 0,4341 liter voor het volume der molekulen. Daar het schijnbaar vloeistof-volume bij 0^0 en 760 m.M gelijk aan 1,396 liter is *, blijkt dus het schijnbare volume 3,25-maal zoo groot te zijn, als dat wat door de stof wordt ingenomen.

Doet men nu de berekeningen voor andere stoffen, dan moet men in acht nemen, dat de regel eischt het schijnbaar volume bij overeenstemmende t en p.

Dan vindt men voor de waarde van den factor:

Aether	3,25
Water	3,26
CS_2	3,42
Benzol	3,25
Aceton	3,46
Chloroform	3,35
Chlooraethyl	3,15
Azijnzuur-aethylaether	3,28
Mierenzuur-aethylaether	3,10
SO_2	3,11

* Dit getal beantwoordt aan een densiteit gelijk 0,716. Men vindt echter ook 0,715 en zelfs 0,736.

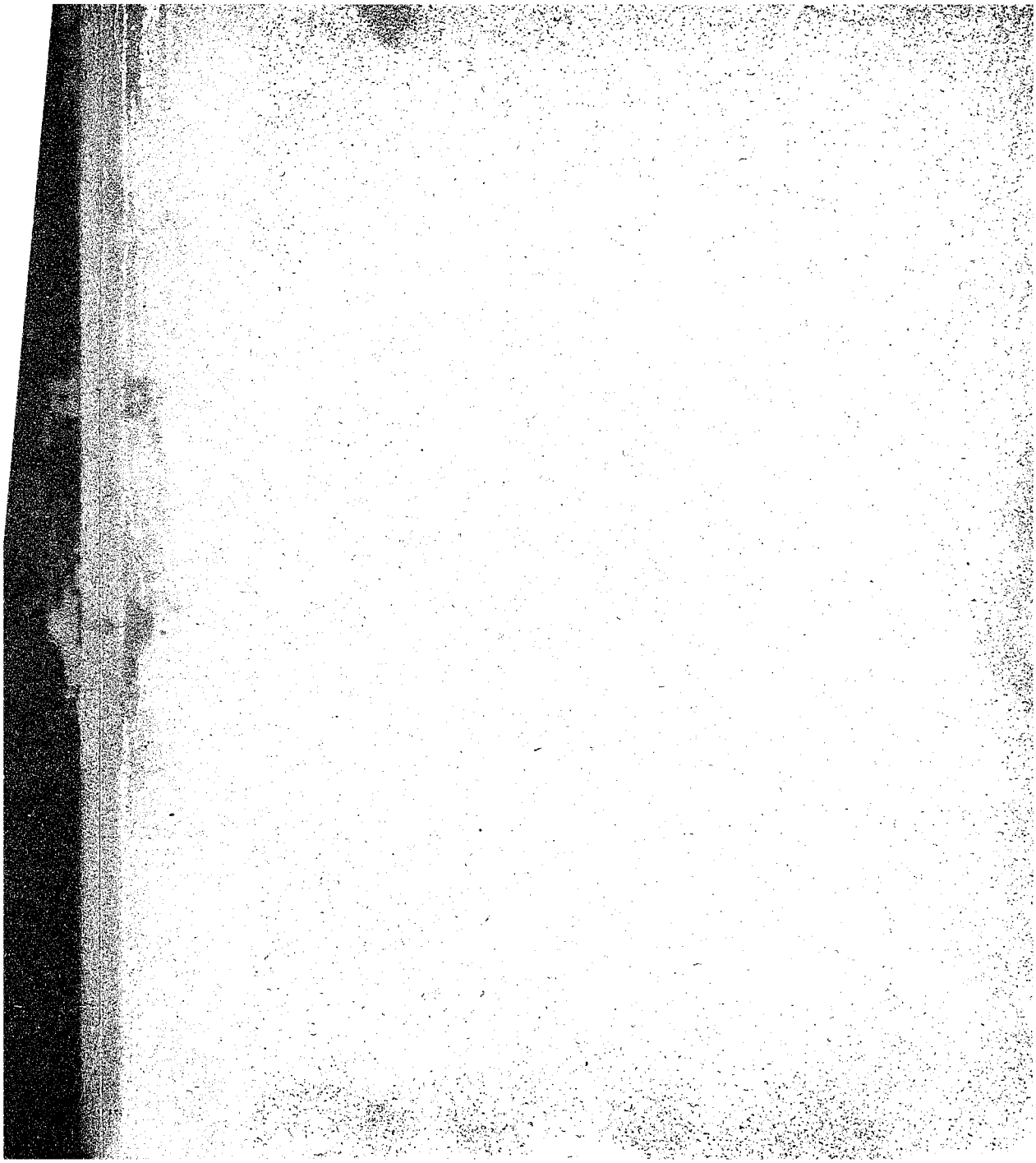
Daar ter berekening dezer getallen noodig is de kennis van de kritische temperatuur, van den kritischen druk, het molekulair-gewicht, de densiteit der vloeistof bij 0^0, den uitzettings-coëfficiënt en strikt genomen ook van den coëfficiënt van samendrukking, moet de overeenstemming bevredigend genoemd worden.

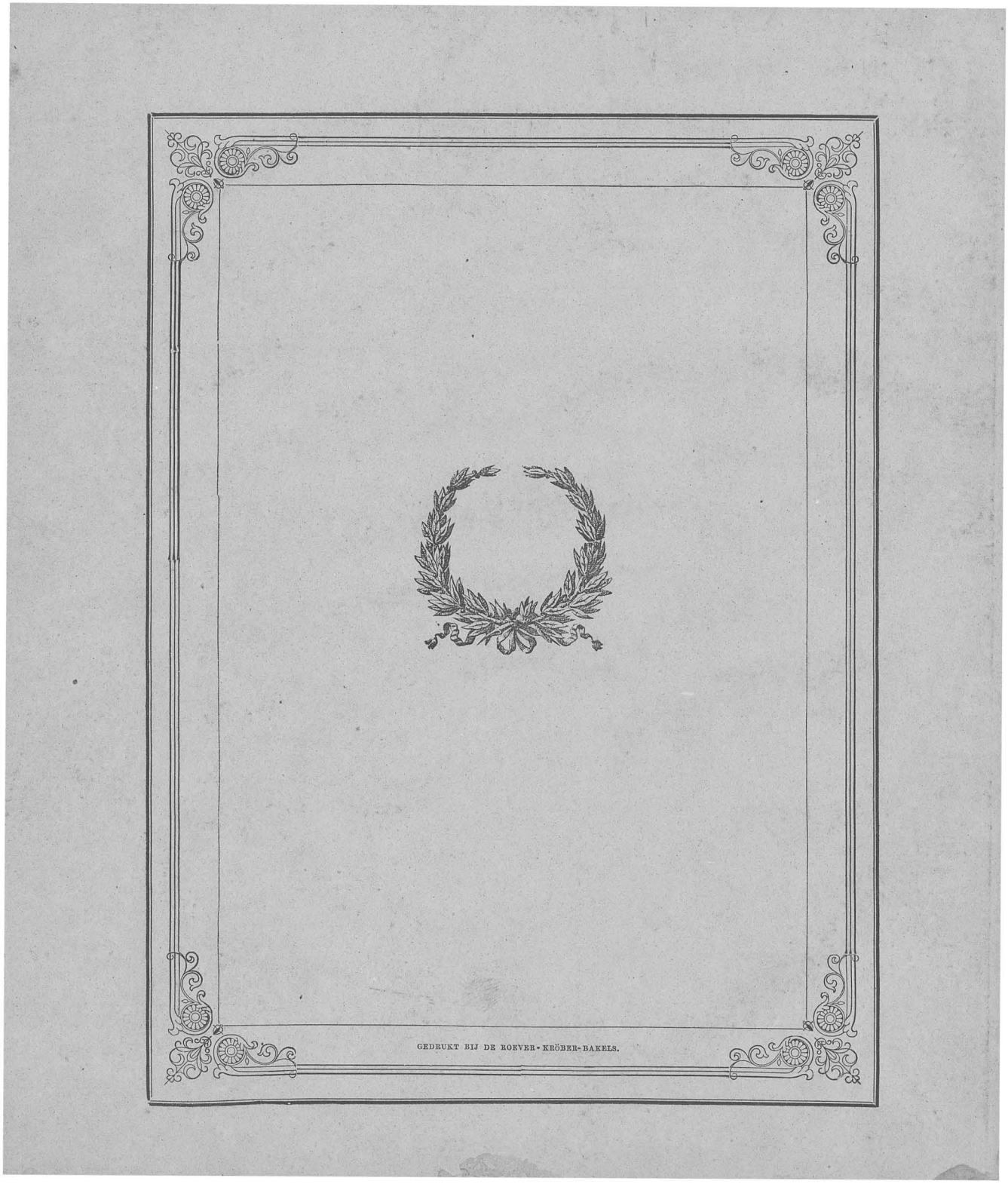
Daarenboven moet in het oog gehouden worden, dat de theorie onderstelt, dat de molekulen tot op de hoogste graden van verdichting op zich zelven blijven; dat dus vereeniging tot meer saamgestelde groepen van atomen in het geheel niet plaats grijpt. Ofschoon dit a priori niet zeker was, moest dit eenvoudigheidshalve worden aangenomen en de uitkomst, in die onderstelling verkregen, met de ervaring worden vergeleken.

Nu blijkt de overeenstemming zoo groot te zijn, dat wij het recht hebben tot het besluit, dat als dergelijke meer saamgestelde molekulen werkelijk in vloeistoffen bestaan, dit slechts voor een zeer klein gedeelte het geval zal wezen. Dat er echter stoffen zijn, waarbij dit in meerdere mate het geval zal wezen, is uit de theorie der dissociatie waarschijnlijk.

Had men de waarde van den factor overal juist even groot gevonden, dan had men uit de kritische gegevens een eenvoudigen regel ter berekening van de dichtheid eener vloeistof, bij een temperatuur die met 0^0 bij aether overeenstemt. Nu wij den factor eenigszins verschillend vonden, zullen wij die dichtheid slechts bij benadering kunnen vinden. Met de waarde 3,25 voor den factor, berekent men de densiteit van diaethylamin ($p_1 = 38{,}7$ en $T_1 = 493^0$) ongeveer gelijk aan die van aether. Een proefondervindelijke bepaling heb ik nergens kunnen vinden.

Amsterdam, November 1880.




GEDRUKT BIJ DE ROEVER-KRÖBER-BAKELS.