

VLOEIBAARMAKING VAN GASSEN.

DOOR

Dr. J. ZAAIJER Az.

“Die olicachtige vloeistof, die gij gisteren gezien hebt, was bepaald vloeibaar *chloor*,” schreef FARADAY in 1823 aan Dr. PARIS, die tegenwoordig was geweest bij een proef van FARADAY, waarbij de bedoelde vloeistof was ontstaan. In deze weinige woorden lag de mededeeling van het belangrijke feit, dat de eerste van eene reeks van stoffen, tot dien tijd uitsluitend in gasvormigen toestand bekend, vloeibaar was gemaakt. Om de beteekenis van dit feit toe te lichten, neem ik het water, eene aan ieder bekende stof, tot uitgangspunt.

Wij kennen het water in den *vasten* toestand als ijs, in den *vloeibaren* toestand als water en in den *gasvormigen* toestand als waterdamp. Wat ijs en wat water is weet iedereen; maar om misverstand te voorkomen is het misschien niet overbodig te verklaren, wat men onder waterdamp te verstaan heeft. Het is niet de wasem, die gij uit een ketel kokend water, of de stoom, die gij uit een locomotief *ziet* ontsnappen. In dergelijke gevallen heeft men met vloeibaar water in fijn verdeelden toestand te doen. Waterdamp echter is onzichtbaar. Wanneer de wasem uit den ketel en de stoom uit de locomotief, eerst zichtbaar, later voor het oog verdwijnen, zijn ze altijd nog in de lucht aanwezig. Dan pas hebben ze recht op den naam van *waterdamp*, men zou ook kunnen zeggen *watergas*. Een eigenschap van zulke gassen is, dat ze zich door de geheele ruimte verspreiden, waarin men ze brengt. Zoo zal de waterdamp, die bij de tuit van een ketel ontstaat, niet in de onmiddellijke nabijheid van den ketel blijven, maar zich door het geheele vertrek verspreiden.

Blijft nu die waterdamp altijd gasvormig? Het antwoord op deze vraag geven ons o. a. de vensterruiten, op een dag als het buiten veel kouder is dan binnen; die *beslaan* dan van binnen, zooals men het noemt. Dit beslaan nu wordt veroorzaakt, doordat de waterdamp in het vertrek, die met de koude ruiten in aanraking is, afgekoeld en daardoor als water tegen de ruiten aangeslagen wordt. Zoo kan men eveneens op een warmen dag, wanneer de lucht buiten vrij wat hooger temperatuur heeft dan de lucht in een koele kamer, de ruiten van buiten beslagen vinden; dan is het de waterdamp in de buitenlucht, die in aanraking met de koude ruiten tot water wordt verdicht. Deze feiten leeren, dat, terwijl warmte het water in gasvormigen toestand kan brengen, *afkoeling*, d. i. onttrekking van warmte, daarentegen het gasvormige water tot vloeistof maakt. Maar dit is niet het eenige middel.

Stel dat gij in een aan het eene eind gesloten cilindervormige glazen buis waterdamp hebt gebracht en dezen met een luchtdicht sluitenden zuiger saamperst, dan zult gij eveneens den waterdamp vloeibaar zien worden. Samenpersing dus, of *vermindering van volume* is een tweede middel om een gas vloeibaar te maken. Men zal begrijpen, dat in het algemeen door beide middelen, afkoeling en samenpersing, tegelijk aan te wenden, het doel: de vloeibaarmaking van het gas, eer bereikt wordt dan bij toepassing van slechts een der middelen.

Zoo gemakkelijk echter als waterdamp laten zich niet alle gassen tot vloeistoffen verdichten. Men kent dan ook niet alle gassen, even als waterdamp, bij de gewone luchttemperatuur reeds als vloeistoffen. Hiernaar heeft men zelfs de gassen in twee soorten onderscheiden, nl. in eigenlijke *gassen*, die men bij de gewone luchttemperatuur slechts in den gasvorm kent, en in *dampen*, die bij die temperatuur ook als vloeistoffen bekend zijn; ziedaar waarom het watergas *waterdamp* heet. Deze onderscheiding is echter geheel willekeurig. Als bewijs hiervoor neem ik als voorbeeld het *zwaveligzuur*, het bekende prikkelende gas, dat bij het aansteken van een zwavelstok door de verbranding van den zwavel ontstaat. Deze stof is in onze streken gewoonlijk slechts gasvormig, maar in de poolstreken is zij ook vloeibaar. Daar zou het gasvormige zwaveligzuur dus een *damp*, bij ons een *gas* zijn.

Al laten zich nu niet alle gassen even gemakkelijk als de waterdamp tot vloeistoffen verdichten, toch gelukte het met vele, door toepassing van dezelfde middelen, afkoeling en samenpersing, op groote schaal. Het *chlor* werd door FARADAY ook door deze middelen vloeibaar ge-

maakt, en van de overige gassen noem ik slechts het *koolzuur*, het bekende gas, dat men uitademt, en het *stikstofoxyde*, het bekende lachgas (*gaz hilariant*), die op deze wijze in den vloeibaren toestand werden gebracht.

Er bleven echter tot vóór enkele weken nog zes gassen over, die men vruchteloos vloeibaar had pogen te maken, t. w. *zuurstof*, *stikstof*, *waterstof*, *kooloxyde*, *moerasgas* en *stikstofoxyde*. Zuurstof en stikstof zijn de bestanddeelen, waaruit zuivere dampkringslucht bestaat; waterstof vormt met de zuurstof de bestanddeelen van het zuivere water; kooloxyde is het vergiftige beginsel van den zoogenaamden kolendamp; moerasgas is het gas, dat in bellen ontwijkt uit stilstaande wateren, waarin organische stoffen in ontbinding verkeerden, en dat in kolenmijnen ontstaat, waar het, met de zuurstof der dampkringslucht vermengd, een ontplofbaar gasmengsel vormt; stikstofoxyde eindelijk komt in de natuur niet voor, maar is slechts als kunstproduct bekend. Omdat men deze zes gassen niet vloeibaar had kunnen krijgen, had men ze *permanente* gassen genoemd, en in tegenstelling daarmee *impermanente* die, welke men ook als vloeistoffen kende. Het jaar 1877 is echter niet geëindigd, voordat alle zes zoogenaamde permanente gassen gebleken zijn impermanent te wezen, zoodat daarmee genoemde onderscheiding vervallen is en men nu slechts impermanente gassen kent.

De eer van deze belangrijke wetenschappelijke ontdekking komt grotendeels toe aan den Franschen scheikundige CAILLETET, gedeeltelijk ook aan den Zwitserschen scheikundige PICTET te Genève. Op 26 November 1877 deelde de bekende scheikundige BERTHELOT aan de *Académie des sciences* te Parijs mede, dat CAILLETET het *stikstofoxyde* bij een drukking van 104 atmosferen en een temperatuur van -11° C. vloeibaar gemaakt, en eveneens het *moerasgas* bij een drukking van 180 atmosferen en een temperatuur van -7° C. tot een nevel verdicht had. Op 22 December 1877 ontving DUMAS, de *secrétaire perpétuel* van de *Académie des Sciences* een telegram van PICTET, inhoudende, dat deze de *zuurstof* bij een drukking van 320 atmosferen en een temperatuur van -140° C. vloeibaar gemaakt had. ¹ Tegelijk met de mededeeling van dit

¹ Na het schrijven van dit opstel werd bekend, dat PICTET er ook in geslaagd was, de waterstof niet alleen vloeibaar maar zelfs vast te maken. De vaste waterstof had een staalblauwe kleur, en de deeltjes maakten tegen het glas een hard tikkend geluid, evenals metaaldeeltjes dit zouden gedaan hebben. Men heeft de vaste waterstof ook als een metaal te beschouwen.

telegram in de vergadering der *Académie* werd aangekondigd, dat CAILLETET van zijn kant er in geslaagd was de *zuurstof* en het *kooloxyde* te verdichten, het laatste bij een temperatuur van -29° C. en een druk van 300 atmosferen. Uit nadere mededeelingen in de vergadering bleek, dat CAILLETET reeds op 2 December deze gassen tot een nevel verdicht, en dat hij zijne proeven op 16 December met goed gevolg in tegenwoordigheid van verscheidene geleerden herhaald had. Hij had echter de openbaarmaking uitgesteld, omdat hij candidaat was voor de plaats van *Correspondant de l'Académie* (waartoe hij ook op 17 December werd benoemd) en niet wilde hebben dat zijne nog niet door bevoegde beoordeelaars gecontroleerde proeven van invloed zouden zijn op zijne benoeming. Aan hem komt dus ongetwijfeld ook van de verdichting der zuurstof de prioriteit toe, wanneer men althans den vorm van nevel met dien van vloeistof wil gelijk stellen. Eindelijk, op 30 December 1877, werden de laatste twee gassen, *stikstof* en *waterstof*, door CAILLETET verdicht, respectievelijk bij 200 en 280 atmosferen.

Ook hier bleek weer, even als in vele andere gevallen, dat voor de ontdekking een belangrijke tijd van voorbereiding was noodig geweest. PICTET had reeds 3 jaren en CAILLETET 10 jaren in de richting gearbeid, die ten slotte leidde tot de vloeibaarmaking der gassen. Dat CAILLETET niet eer tot dit resultaat gekomen is, schijnt hoofdzakelijk het gevolg te zijn geweest van zijn verlangen om juiste getallen voor drukking en temperatuur bij zijn proeven op te geven, hetgeen bij die hooge drukkingen en lage temperaturen met de gewone manometers en thermometers niet te verkrijgen was.

De toestel, waarmede CAILLETET zijn proeven deed, bestaat uit een hollen stalen cilinder met wanden, die dik genoeg zijn, om eenige honderden atmosferen druk te weerstaan, aan het boveneinde voorzien van een van boven gesloten glazen buis met dikke wanden en kleine middellijn, die aan dezelfde groote drukking moet kunnen weerstand bieden. Men perst het gas met een hydraulische perspomp in de stalen buis en in de kleine glazen buis samen, door er kwik in op te drijven. Door de wanden van de glazen buis ziet men het gas vloeibaar worden. De toestel wordt afgekoeld door hem met vloeibaar zwavelzuur te omringen, dat bij het verdampen een groote hoeveelheid warmte aan den toestel en het daarin bevatte gas onttrekt. Maar bovendien heeft CAILLETET nog op een andere wijze de afkoeling van het gas sterk bevorderd. Om zijne handelwijze duidelijk te maken, veroorloof ik mij een kleine uitweiding.

Een samengeperst gas, dat zich plotseling uitzet, koelt af; de graad der afkoeling hangt af van de sterkte der samenpersing. Enkele voorbeelden tot toelichting. Houdt men de hand op geringen afstand boven de veiligheidsklep van een stoomketel, waaruit stoom ontsnapt, dan ondervindt men daarvan geen nadeel, terwijl men aan den stoom in den ketel zich zou branden. Het is een bekend feit, dat werklieden, die bij pneumatische fundeeringen in de kokers met saamgeperste lucht werken, wanneer zij daaruit in de buitenlucht willen gaan en daartoe de saamgeperste lucht vooraf laten ontsnappen, last hebben van de koude, die daardoor ontstaat. Bij de doorgraving van den Mont-Cénis werden de boorwerktuigen gedreven door saamgeperste lucht van eenige atmosferen spanning. Liet men deze lucht plotseling uit het reservoir stroomen, dan werd de daarin zich bevindende waterdamp niet alleen tot water afgekoeld, maar de afkoeling was zelfs zoo sterk, dat het water tot ijs bevroor, dat aan de randen der uitstroomings-opening vastgehecht bleef. De oorzaak van het verschijnsel, waarvan hier drie voorbeelden werden aangehaald, is hierin gelegen, dat een samengeperst gas, terwijl het uitstroomt, arbeid verricht, en daardoor een deel der warmte verbruikt, die het zelf bezit.

Van dit middel tot afkoeling heeft nu CAILLETET gebruik gemaakt, tegelijk met de afkoeling op andere wijze verkregen. Na zijn gassen tot een groot aantal atmosferen te hebben saamgeperst, liet hij ze plotseling zich uitzetten. De afkoeling daarbij was verbazend sterk. Bij zijne proef met de vloeibaarmaking van kooloxyde bij een druk van 300 atmosferen, berekent CAILLETET deze op niet minder dan 200° C. Op deze wijze heeft CAILLETET in tegenwoordigheid van BOUS-SINGAULT, HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE, BERTHELOT, MASCART en andere geleerden, de stikstof in den vorm van druppeltjes en de waterstof in den vorm van nevel verdicht.

CAILLETET is echter verder gegaan. Nu hij zuurstof en stikstof verdicht had, moest het ook mogelijk zijn zuivere lucht, die slechts uit zuurstof en stikstof bestaat, vloeibaar te maken. Hij nam lucht, die hij van de daarin aanwezige waterdamp en koolzuur ontleed, en maakte ze met zijn toestel vloeibaar, zoodat ze als druppeltjes uit de buis kwam.

Ook de proeven van PICTET zijn waard beschreven te worden. In beginsel is zijn methode in zoover dezelfde als die van CAILLETET, dat ook hij de zuurstof, tot een groot aantal atmosferen verdicht, aan de afkoeling van een verdampende vloeistof blootstelde en daarna plot-

seling zich liet uitzetten. Het eigenaardige van de handelwijze van PICTET is echter in twee zaken gelegen. Vooreerst liet hij de zuurstof door verhitting van zuurstofhoudende verbindingen in een ijzeren retort zich ontwikkelen en in een glazen met de retort verbonden buis stroomen, waar ze bij voortgaande ontwikkeling tot een groote spanning kon worden gebracht. In de tweede plaats wist hij op een vernuftige wijze een zeer sterke afkoeling voort te brengen. In een reservoir had hij vloeibaar zwaveligzuur, dat hij door middel van een zuigpomp tot snelle verdamping bracht; het gevormde gas werd onmiddellijk met een perspomp weer vloeibaar gemaakt en in het oorspronkelijke reservoir teruggevoerd. Evenzoo verdampte hij vloeibaar koolzuur in een ander reservoir door middel van een zuigpomp en perste het gasvormige koolzuur onmiddellijk in een buis, die door het reservoir met vloeibaar zwaveligzuur liep. Dit had echter door zijn verdamping reeds een temperatuur van -65°C , ja zelfs soms van -78°C verkregen, en daardoor werd het koolzuur spoedig vloeibaar gemaakt en weer in het oorspronkelijk koolzuurreservoir teruggevoerd. In dit laatste bevond zich nu de buis, waarin de zuurstof werd ontwikkeld. De temperatuur van het koolzuur om de buis met zuurstof werd door de snelle verdamping tot -140°C verlaagd, zoodat het koolzuur vast werd. De vier zuig- en perspompen werden door een stoommachine in beweging gebracht.

Volgens zijn eigen mededeeling heeft PICTET een weinig meer dan $\frac{1}{3}$ van zijn glazen buis, die 1 meter lengte en 1 centimeter inwendige middellijn had, met vloeibare zuurstof verkregen, d. i. ruim 26,2 cubieke centimeters. Toen hij een stuk kool, dat even vuur gevat had, in den uitstroomenden zuurstofstraal hield, ontvlamde het met een ongekende hevigheid. Noch PICTET, noch CAILLETET hebben echter de vloeibare zuurstof uit hun toestel kunnen opvangen en bewaren, zoodat dit ter voltooiing van hun werk nog te doen overblijft.

Eene vraag, die zich van zelve voordoet, is, of het nu ook gelukken zal de verkregen vloeistoffen tot *vaste* lichamen te maken. Water kan door afkoeling tot ijs, d. i. in den vasten toestand overgaan; maar daartoe is slechts een geringe afkoeling noodig. Men heeft echter ook gassen, die slechts door sterke samenpersing en afkoeling vloeibaar werden, in vasten toestand weten te brengen. Een voorbeeld daarvan levert het koolzuur. Bij de proeven van PICTET deelde ik reeds mede, dat het vloeibare koolzuur door snelle verdamping vast werd.

De verklaring van dit verschijnsel is deze. Voor elke verdamping is warmte noodig. Men kent de afkoelende werking door de *eau de cologne* en de nog sterkere afkoeling door *ether* op de huid veroorzaakt. Dit is eenvoudig het gevolg van de verdamping dier vloeistoffen en de onttrekking van de daartoe noodige warmte aan de huid, waarmede ze in aanraking zijn. Wanneer men nu echter aan de vloeistoffen geen warmte van buiten toevoert en ze toch snel doet verdampen, dan moeten zij de warmte daartoe zelve leveren. Al verdampende koelen zij dus af. Daarop berust b.v. de bekende ijsfabricatie met den nieuweren toestel van CARRÉ, waarbij water in een luchtledige ruimte, waaruit men telkens den gevormden waterdamp verwijderd, snel aan het verdampen wordt gebracht en daarbij zooveel warmte verliest, dat het ijs wordt. Welnu, op ditzelfde beginsel berust de vastwording van het vloeibare koolzuur door snelle verdamping. Het is dus niet onmogelijk, dat men ook de gassen, die nu pas door CAILLETET en PICTET in geringe hoeveelheden zijn vloeibaar gemaakt, later ook in vasten toestand leert kennen, en dat men dus, zooals men reeds schertsenderwijs opgemerkt heeft, een blokje lucht of een plaatje zuurstof zal kunnen maken.

Een merkwaardig feit deelde CAILLETET nog mede omtrent de verdichting van het stikstofoxyde. Terwijl hij dit bij een druk van 104 atmosferen en een temperatuur van -11°C . vloeibaar heeft gekregen, kon hij het bij een temperatuur van $+8^{\circ}\text{C}$. niet verdichten, zelfs niet bij de zooveel grootere drukking van 270 atmosferen. Evenzoo heeft BERTHELOT sommige gassen aan een drukking van wel 800 atmosferen onderworpen, zonder ze vloeibaar te maken. Deze feiten zijn in overeenstemming met de ontdekking door ANDREWS gedaan, dat er voor elk gas een temperatuur bestaat, die hij de *critische temperatuur* noemt, boven welke het niet vloeibaar gemaakt kan worden, aan hoe groote drukking men het ook onderwerpt. Zoo vond ANDREWS b.v. dat de critische temperatuur voor koolzuur 30.9°C . was. De proeven van CAILLETET zouden dus bewijzen, dat die critische temperatuur voor stikstofoxyde tusschen -11°C . en $+8^{\circ}\text{C}$. gelegen is. Dit punt van de critische temperatuur is zoo merkwaardig en van zooveel belang, ook in verband met de vloeibaarmaking van gassen, dat ik het noodzakelijk acht hieromtrent in een korte uiteenzetting te treden ¹.

¹ Zie J. Clerk Maxwell, *Theory of Heat*.

Koolzuur wordt bij een temperatuur van 13.0°C . vloeibaar, onder een druk van 47 atmosferen. Terwijl het volume van het koolzuur bij lagere drukking ongeveer omgekeerd evenredig is met de drukking (wet van Boyle of Mariotte), wordt het bij hogere drukkingen in toenemende mate sterker saamgeperst dan volgens deze wet het geval zou zijn, zoodat bij 47 atmosferen zijn volume slechts $\frac{3}{5}$ is van het volgens deze wet berekende. Wordt al dit koolzuur tot vloeistof verdicht, dan neemt het ongeveer $\frac{1}{5}$ in van het volume, dat het onmiddellijk vóór de verdichting had. Terwijl het gasvormige koolzuur bij verhooging van temperatuur sterker uitzet bij hogere drukking, zet ook het vloeibare koolzuur zich sterker uit dan een gas. Het is veel sterker samendrukbaar dan gewone vloeistoffen, die dit zeer weinig zijn. De wijze, waarop vloeibaar koolzuur zich onder de werking van warmte en drukking verhoudt, is dus zeer verschillend van die van gewone vloeistoffen, en nadert in sommige opzichten tot die van een gas.

Onderwerpt men het koolzuur bij een hogere temperatuur, bij 21.0°C . b.v., aan steeds grooter wordende drukking, dan vindt men dat het bij 60 atmosferen vloeibaar wordt, en dat de vloeistof ongeveer $\frac{1}{3}$ van het volume inneemt, hetwelk het gas onmiddellijk vóór de verdichting had. Het buitengewoon dichte gas nadert dan in zijn eigenschappen tot de buitengewoon lichte vloeistof. Toch is er nog een duidelijk onderscheid tusschen den gasvormigen en den vloeibaren toestand, ofschoon dat onderscheid aan het afnemen is.

Eindelijk, bij een temperatuur van 30.0°C . en een druk van 73 tot 75 atmosferen, kan men geen afscheiding tusschen vloeistof en gas onderscheiden; maar tegelijkertijd brengen zeer kleine veranderingen in drukking of in temperatuur zulke groote veranderingen in dichtheid te weeg, dat men in de buis verschijnselen waarneemt, die doen denken aan hetgeen men ziet bij de menging van vloeistoffen van verschillende dichtheden, of bij het opstijgen van zuilen verwarmde lucht door koudere lagen. Boven 30.0°C ., b.v. reeds bij 31.0°C ., blijft het koolzuur gasvormig, hoe sterk men het ook samenperst; bij 30.0°C . ligt dus de critische temperatuur van koolzuur; boven die temperatuur kan men het koolzuur met volle recht een permanent gas noemen.

Deze proeven en beschouwingen zijn ook daarom merkwaardig, wijl er uit blijkt, hoe verkeerd men zou doen, door den vloeibaren en den gasvormigen toestand als twee scherp begrensde toestanden der

stof te beschouwen. Integendeel, even als de vaste toestand door een reeks van weeke tusschentoestanden in den vloeibaren overgaat, zoo gaat ook de gasvormige toestand trapsgewijze, zonder sprongen, over in den vloeibaren.

De critische temperatuur voor lucht zou, volgens de berekening van den tegenwoordigen Amsterdamschen hoogleeraar VAN DER WAALS ¹ nagenoeg -158°C ., die voor waterstof niet ver van -273°C . zijn. Aan die temperaturen zouden dus bij de proeven van CAILLETET deze gaspen minstens moeten zijn blootgesteld geweest, om de vloeibaarmaking tot stand te brengen.

Gaan wij nu van deze wetenschappelijke beschouwingen over tot de vraag, in hoever de ontdekking van CAILLETET ook vruchtbare toepassing zou kunnen opleveren, dan valt daaromtrent voor het oogenblik niet veel te zeggen. Toch wil ik op drie zaken wijzen. Vooreerst bestaat de mogelijkheid om met stoffen, die bij zoo lage temperatuur pas vloeibaar worden, door de verdamping grooter temperatuursverlagingen voort te brengen dan tot nu toe bekend zijn. In de tweede plaats vestig ik er de aandacht op, dat men van het stikstofoxydule in verdichten vorm gebruik maakt bij kleine operaties, in de tandheelkunde, door den patiënt onder den bedwelmenden invloed van dit anaestheticum te brengen. Misschien is voor de verdichte lucht of de verdichte zuurstof, als het beginsel van de verbranding en de ademhaling, in anderen zin een toekomst weggelegd. Eindelijk maak ik nog de opmerking, dat door de verdichting der lucht Dr. DIOSCORIDES' *energeiatheken* ² een eerste schrede, zij het dan ook een zeer bescheiden, uit het rijk der phantasie in dat der werkelijkheid gedaan hebben. Maar deze drie opmerkingen zien natuurlijk, voor zoover men er waarde aan wil hechten, op een toekomst, die nog zeer ver kan verwijderd zijn.

Leeuwarden, 10 Januari 1878.

¹ Zie J. D. v. D. WAALS. Academisch proefschrift: *Over de continuïteit van den gas- en vloeïstoftoestand*. —

² Zie Anno 2070. *Een blik in de toekomst*, door Dr. Dioscorides. 3e druk.