

CAILLETET'S EN PICTET'S PROEVEN.

DOOR

DR. J. ZAAIJER A.Z.

In de vorige aflevering (bl. 117) werden door mij de beginselen besproken, waarop de vloeibaarmaking der zes tot dusver zoogenaamde permanente gassen door CAILLETET en PICTET berust. De inrichting en werking der door hen gebruikte toestellen konden daarbij niet in bijzonderheden worden behandeld, wijl de afbeeldingen der gebruikte toestellen nog ontbraken. Sedert is deze leemte aangevuld. Ik ga thans de toestellen en de inrichting der proeven van CAILLETET en PICTET nader beschrijven. In de eerste plaats die van CAILLETET.¹

De toestel van CAILLETET, hierachter (fig. 1) afgebeeld, is niet het oorspronkelijke werktuig, waarmede hij zijne belangrijke proeven het eerst deed, maar een eenigszins gewijzigde en op kleiner schaal ingerichte toestel, door den instrumentmaker DUCRETET vervaardigd. In fig. 2 is de buis TT, waarin de gassen worden vloeibaar gemaakt, afzonderlijk afgebeeld. Deze buis moet, vóór dat zij in den toestel wordt geplaatst, eerst met zuiver en droog gas gevuld worden. Door een buis van caoutchouc H treedt het gas in de buis en ontsnapt door het uiteinde P, dat bij het begin open is. Wanneer alle lucht door den aangevoerden gasstroom uit de buis is verdreven, smelt men deze bij P voor de blaaspip dicht. De buis wordt nu overeind gezet, en

¹ De beschrijving van den toestel van CAILLETET is hoofdzakelijk ontleend aan het nummer van 24 Januari 1878 van het tijdschrift *les Mondes*.

om te verhinderen dat bij het overbrengen der buis in den toestel gas uitstroomt, is vooraf een bolletje kwik G in het wijde gedeelte gebracht,

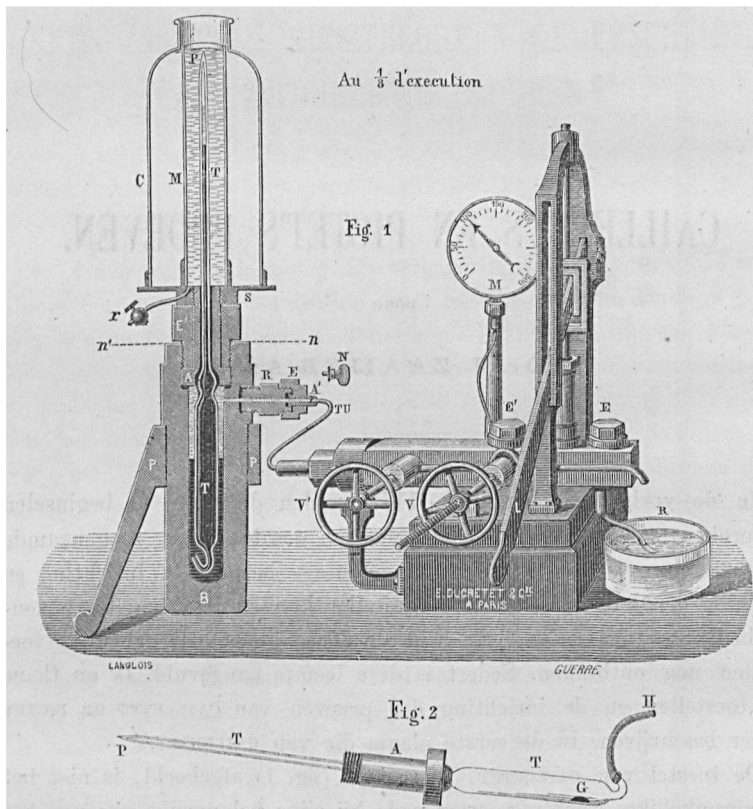


Fig. 1. Toestel door CAILLETET gezeigd tot vloeibaarmaking der gassen.

Fig. 2. Buis, waarin de gassen vloeibaar worden gemaakt.

dat bij het overeind plaatsen der buis het omgebogen open uiteinde afsluit.

Men brengt nu de buis met het onderste open uiteinde in een bak met kwik B, die in een blok ijzer met dikke wanden is uitgehold. Het nauwere deel der buis wordt gedeeltelijk door een stalen cylinder omsloten en steekt met het bovenste deel daarboven uit. Dit gedeelte is buiten zichtbaar en wordt omgeven door een glazen cylinder M, die de koudmakende stoffen bevat, welke dienen om het gas af te koelen. Daaromheen bevindt zich een klok C, die voor de veiligheid is aan-

gebracht, om, wanneer onverhoopt de buis mocht springen, de glaszerven tegen te houden.

Eene hydraulische zuig- en perspomp perst het gas saam. Met den hefboom L kan men gemakkelijk een druk van 300 atmosferen voortbrengen. Om daarboven te gaan moet men een wiel V omdraaien, waardoor een zuiger door middel van een schroef wordt verplaatst; op deze wijze kan men de drukking tot 500 atmosferen doen stijgen. Het tweede wiel V' dient om plotseling de drukking te doen ophouden en het gas de gelegenheid te geven zich eensklaps te ontspannen en daardoor eene sterke afkoeling voort te brengen.

M is de manometer, die de drukking aanwijst. R is het reservoir, waaruit het water door de pomp wordt opgezogen, en waarin het bij ontspanning van het gas weer kan uitloopen. E en E' zijn schroeven, boven de kleppen aangebracht. N is een schroef die dient om de opening der verbinding R te sluiten, wanneer men kwik in den toestel giet.

Door de werking der pomp wordt het water door de koperen buis T U in den bak B geperst en drukt het kwik in de buis T T naar boven, waardoor het gasvolume verkleind wordt. Het onderste wijde deel der buis is daarbij uit- en inwendig aan dezelfde drukking blootgesteld en loopt dus geen gevaar te breken. Bij voortgaande werking der pomp rijst het kwik tot in het buiten zichtbare bovenste deel der buis, en wanneer het tot een bepaald punt is gestegen, ziet men eensklaps boven het kwikoppervlak een laagje vloeistof ontstaan, dat in dikte toeneemt bij het rijzen van het kwik. Men heeft nu het maximum van spankracht van het gas bereikt; de spanning neemt niet meer toe, maar bij verdere verkleining van volume gaat het gas meer en meer in vloeistof over. Bij plotselinge opheffing der drukking ontstaat een dikke nevel over de geheele lengte der buis. Bij langzame vermindering der drukking ziet men de vloeistof boven het kwik hevig koken.

De glazen cylinder M wordt, om de temperatuur belangrijk te verlagen, gevuld met een verkoelend mengsel. Om te voorkomen, dat zich buiten om dien cylinder een laag tot ijs afgekoelde waterdamp afzet, waardoor men niet binnen in de buis T zou kunnen zien, plaatst men in de klok C op de plaat S stoffen, die den waterdamp gretig opnemen.

CAILLETET heeft op deze wijze wel moerasgas en stikstofoxyde vloeibaar kunnen maken, maar koolstofoxyde, stikstof, zuurstof en waterstof behielden bij een druk van 300 atmosferen hun gasvormigen toestand. Door deze gassen echter zich plotseling te laten

ontspannen, bracht CAILLETET ze ook in den vloeibaren toestand over.

Men kan bij dezen toestel met het oog al de fasen der vloeibaarmaking volgen, ja zelfs ze met kalklicht op een scherm projicieeren. Hij is dus uiterst geschikt om bij collegeproeven dienst te doen. Het is deze toestel, die aan de *Académie des Sciences* is vertoond en in het laboratorium der *École normale* te Parijs heeft gewerkt.

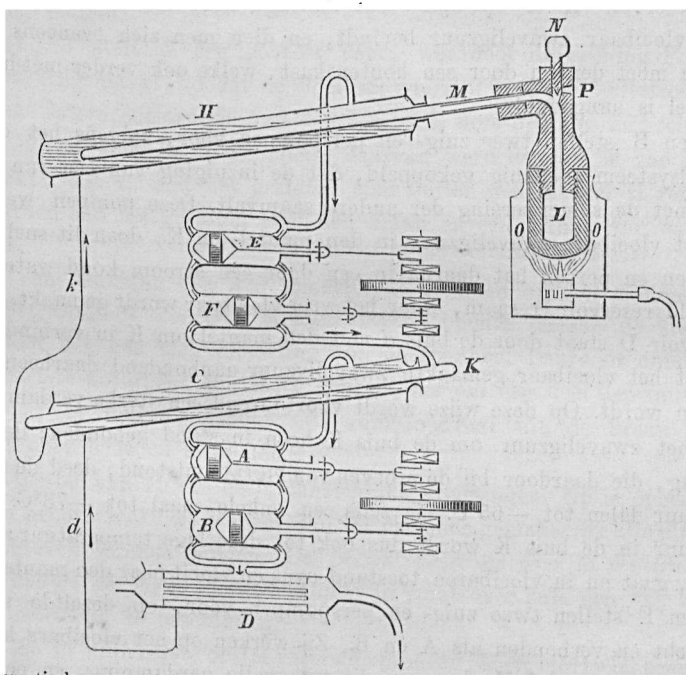
Na de uitkomsten met de verdichting der zes gassen verkregen, heeft CAILLETET met zijn toestel nog een proef genomen, waaruit, zooals hij zelf zegt, blijkt dat de vloeibaarmaking der gassen niet zoo moeilijk is, als men algemeen meent. Hij vulde de buis TT met droge en van koolzuur ontdane lucht en koelde slechts het bovenste deel der buis door verdamping van vloeibaar stikstofoxydule af. Toen de drukking 200 atmosferen bedroeg, zag hij onder aan het zichtbare deel der buis fijne vloeistofstroompjes langs de wanden loopen, op eene wijze, die veel overeenkomst had met hetgeen men waarneemt, als ether in een buis vloeit. Bij voortgaande samenpersing tot 255 atmosferen, toen het kwik tot aan den afkoelingstoestel gerezen was, namen de vloeistofstroompjes merkbaar toe en werden veel zichtbaarder. De drukking werd tot 310 atmosferen gebracht; het kwik, dat in aanraking was met dat deel der buis, hetwelk door het stikstofoxydule werd afgekoeld, was toen door de afkoeling vast geworden. CAILLETET nam daarop snel het afkoelend toestel, dat de buis omringde, weg, en zag den top der kwikkolom met een soort van rijp bedekt, die ongetwijfeld bevroren lucht, dus lucht in vasten toestand was. Toen het kwik weer vloeibaar werd, heeft hij een oogenblik de lucht in vloeibaren toestand meenen te zien.

Voordat ik van CAILLETET afstap, nog een korte mededeeling. In mijn vorig opstel sprak ik van den *scheikundige* CAILLETET. Men meene echter niet, dat hij in een zuiver wetenschappelijke betrekking werkzaam is. CAILLETET is *maître de forges* te Châtillon sur Seine, maar houdt zich reeds sinds lang met wetenschappelijke proefnemingen bezig, en is o. a. bekend wegens zijn onderzoek van de verschijnselen, die zich voordoen bij het smelten en gieten van gietijzer en staal en van de gassen, die daarbij ontwikkeld worden. Hij had reeds lang zich onledig gehouden met het onderzoek der wet van Mariotte (Boyle) en gevonden, dat bij zeer hooge drukkingen de zoogenaamde permanente gassen belangrijke afwijkingen van deze wet vertoonden. Zelfs de waterstof, die tot 27 à 28 atmosferen minder samendrukbaar was, dan volgens deze wet

het geval zou zijn, week bij hoogere drukkingen, evenals de andere gassen, in tegengestelden zin af. Bij 605 atmosferen was het volume der waterstof slechts 0.758, bij 706 atmosferen slechts 0.666 van het volgens de wet van Mariotte berekende. Daaruit putte hij de gegronde hoop, dat alle gassen vloeibaar konden worden gemaakt.

Gaan we nu over tot de proeven van PICTET¹. Figuur 3 is eene schematische voorstelling van de inrichting van den door hem gebruikten toestel, waaruit men duidelijk den gang der proeven kan opmaken.

Fig. 3.



Schematische voorstelling van den toestel van PICTET tot vloeibaarmaking der gassen.

L is een retort van smeedijzer, met dikke wanden. Daarin bracht PICTET bij zijne eerste proef 700 gram chloorzuur kalium en 256 gram kaliumchloruur, die hij eerst vermengd, gesmolten, daarna gestampt en volkomen gedroogd had. De retort is verbonden met een aan het

¹ Hetgeen hierna over de proeven van PICTET wordt medegedeeld, is hoofdzakelijk ontleend aan PICTET's eigen mededeelingen in de *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.

andere eind gesloten buis M, waarin de ontwikkelde zuurstof verdicht wordt. De buis was, volgens de eerste mededeeling van PICTET, van glas en slechts 1 meter lang; later schijnt PICTET eene ijzeren buis te hebben gebruikt van 4 of 5 meters lengte. Om deze buis heen zit een mantel H, waarin zich vloeibaar koolzuur bevindt. Daaromheen moet men zich een houten kast denken. De tusschenruimte tusschen den mantel en de kast is met houtzaagsel of een anderen slechten warmtegeleider gevuld. Het vloeibare koolzuur van den mantel H is afkomstig van een reservoir K, waarmede H in gemeenschap staat. Het koolzuurrezervoir K is op zijn beurt omringd door een mantel, waarin zich vloeibaar zwaveligzuur bevindt, en dien men zich eveneens omsloten moet denken door een houten kast, welke ook verder met houtzaagsel is aangevuld.

A en B stellen twee zuig- en perspompen voor, volgens het compoundsysteem zoodanig gekoppeld, dat de inzuiging van een van beiden met de samenpersing der andere saamvalt. Deze pompen werken op het vloeibare zwaveligzuur in den mantel om K, doen dit snel verdampen en persen het daarna in een door een stroom koud water afgekoeld reservoir D saam, waar het weer vloeibaar wordt gemaakt. Het reservoir D staat door de buis *d* met den mantel om K in verbinding, zoodat het vloeibaar gemaakte zwaveligzuur aanhoudend daarheen gedreven wordt. Op deze wijze wordt voortdurend een sterke verdamping van het zwaveligzuur om de buis K heen in stand gehouden; de afkoeling, die daardoor bij de proeven van PICTET ontstond, deed de temperatuur dalen tot -65°C ., ja zelfs een enkele maal tot -73°C .. Het koolzuur in de buis K wordt dus ook tot deze lage temperatuur afgekoeld, gaat nu in vloeibaren toestand over en vloeit naar den mantel H.

E en F stellen twee zuig- en perspompen voor, op dezelfde wijze ingericht en verbonden als A en B. Zij werken op het vloeibare koolzuur in den mantel H, brengen dit tot snelle verdamping, en persen het gevormde koolzuurgas weer in den mantel om K, waarin het vloeibaar wordt en door de buis *k* naar H afvloeit. Zoo wordt onafgebroken een snelle verdamping van het vloeibare koolzuur in den mantel H onderhouden. Dit vloeibare koolzuur, dat reeds de temperatuur van -65°C . had, daalt daardoor tot -140°C . en wordt vast. De buis M, waarin de zuurstof ontwikkeld wordt, deelt in de lage temperatuur van het omgevende koolzuur, en de zuurstof in de buis wordt derhalve ook aan deze temperatuur blootgesteld.

De beweging der pompen werd voortgebracht door een stoommachine van 15 paardenkrachten, die eenige uren achtereen werkte.

Een in de figuur niet afgebeelde gashouder van grooten inhoud is met gasvormig koolzuur gevuld, dat daarin boven olie bewaard wordt. De pompen E en F zuigen daaruit bij het begin der proef het koolzuur op, dat tot voeding van het koolzuurrezervoir noodig is. Is de hoeveelheid vloeibaar koolzuur in het reservoir voldoende, dan wordt de verbinding tusschen de pompen E en F en den gashouder H door een kraan afgesloten, en de toestel op de boven beschreven wijze in werking gesteld.

In fig. 3 stelt N een schroef voor, waardoor de opening P kan worden vrijgemaakt, zoodat de vloeibare zuurstof in de lucht uitstroomt. Bij eene latere constructie van den toestel is deze opening met schroef door PICTET weggelaten. In plaats daarvan werd de buis M zoo lang gemaakt, dat zij met het gesloten eind buiten den mantel H reikte, en werden aan het gesloten eind een kraan en een manometer aangebracht.

Bij een drukking van 320 atmosferen, die men op den manometer aan het uiteinde der buis M kan aflezen, opende PICTET de kraan, waardoor het gas zich plotseling kon ontspannen. Daardoor ontstond een warmte-absorptie, die sterk genoeg was om een deel der zuurstof vloeibaar te maken, zoodat een zuurstofstraal uit de kraan met kracht naar beneden stroomde.

De toestel van PICTET heeft aanzienlijke afmetingen. Hij is opgesteld in een groote zaal, waar meer dan 30 personen gemakkelijk alle phasen der proeven kunnen volgen. De *Société gènevoise pour la construction d'instruments de physique* stelde PICTET in staat over zulk een vrij kostbare inrichting te beschikken.

Na de in mijn eerste opstel vermelde proeven, heeft PICTET bij eene andere gelegenheid in zijne buis een hoeveelheid vloeibare zuurstof van 45.467 gram verkregen, die een ruimte innam van 46.25 kub. centimeters. De mogelijkheid bestond daarbij, dat dit volume iets te groot was aangenomen. PICTET komt dus tot het besluit, dat de dichtheid der vloeibare zuurstof = 1 is. Deze uitkomst is in overeenstemming met vroegere theoretische beschouwingen van DUMAS. Om de beteekenis daarvan toe te lichten, veroorloof ik mij eene korte uitweiding.

Wanneer men het atoomgewicht van een element door het soortelijk gewicht deelt, krijgt men het *atoomvolum*. De atoomvolumen van ver-

schillende elementen loopen zeer uiteen. Er zijn echter elementen tot een groep vereenigd, die gelijke of ongeveer gelijke atoomvolumen hebben. Het zijn zulke, die isomorph zijn, of die als overeenkomstige elementen in isomorfe verbindingen treden. Zoo vindt men voor het atoomvolume van *goud* het quotient $\frac{197}{19.34} = 10.4$, en eveneens voor het *zilver*, dat met *goud* isomorph is: $\frac{108}{10.57} = 10.2$. Eveneens behooren *iridium*, *palladium*, *platinum* en *rhodium* in een zelfde groep; *iridium* nu heeft tot atoomvolume $\frac{198}{21.80} = 9.0$; *palladium* $\frac{106}{11.80} = 9.0$; *platinum* $\frac{197}{21.53} = 9.2$ en *rhodium* $\frac{104}{11.2} = 9.3$. Zoo heeft *selenium* een atoomvolume $\frac{79}{4.8} = 16.5$; *zwavel* $\frac{32}{2.0} = 16.0$. Nu behoort de *zuurstof*

tot dezelfde groep als *selenium* en *zwavel*, en DUMAS ging uit van de veronderstelling, dat zij dus ook hetzelfde atoomvolume als deze heeft. Dit zou dus 16 moeten zijn. Daar nu het atoomvolume gevonden wordt door het atoomgewicht door het soortelijk gewicht te deelen, en het atoomgewicht van zuurstof 16 is, zou dan het soortelijk gewicht der zuurstof 1 moeten zijn. Dit werd nu inderdaad door PICTET gevonden.

Voor ik van de zuurstof afstap, stip ik nog aan, dat proeven door PICTET met gekruiste nichols genomen, duidelijk in den uitstroomenden straal de aanwezigheid van vaste deeltjes bewezen, zeer waarschijnlijk kristalletjes van vaste zuurstof.

Na de zuurstof heeft PICTET ook de waterstof vloeibaar, ja zelfs vast gemaakt. De inrichting der proeven was geheel dezelfde als voor de zuurstof; maar in plaats van vloeibaar koolzuur gebruikte hij vloeibaar stikstofoxydule tot voortbrenging der sterke afkoeling. Hij ontleedde, om waterstof te verkrijgen, mierenzuur kalium door bijtende kali. De ontwikkeling der waterstof heeft plaats zonder eenig spoor van water, en het residu is niet vluchtig: twee noodzakelijke voorwaarden om strenge waarnemingen te kunnen doen. De spanning der waterstof werd tot 650 atmosferen gebracht. De temperatuur was weer ongeveer -140°C . Bij het openen der kraan stroomde de vloeibare waterstof met hevigheid uit de opening en bracht een hoog fluitend geluid voort. De straal had een staalblauwe kleur en was geheel ondoorschijnend over een lengte van ongeveer 12 centimeters. Tegen den grond stroomende, maakte de

waterstof een gedruisch als hagelkorrels, die tegen den grond vallen, en het fluiten veranderde in een gesis, dat veel geleek op dat van een stuk natrium, dat in water is geworpen. Bijna dadelijk werd de uitstrooming intermitterend, en men voelde schokken in de kraan, telkens als er gas uittrad. Bij de eerste uitstrooming daalde de drukking van 650 tot 370 atmosferen. Na sluiting der kraan daalde ze gedurende verscheidene minuten tot 215 atmosferen, steeg daarna langzaam tot 225, en werd toen weer constant. De kraan werd toen geopend; maar de straal stroomde met tusschenpoozen uit, zoodat het duidelijk was, dat de waterstof in de buis was bevroren. Dit werd nader aangetoond door de werking der pompen te laten ophouden en dus ook de afkoeling te verhinderen; toen kwam al de waterstof achtereen er uit.

Gedurende meer dan een kwartier kreeg PICTET opeenvolgende uitstroomingen van waterstof. De nevel, die door het ontspannen van het gas bij het begin der proef werd voortgebracht, daalde tot op den grond, maar hield geheel op, zoodra de straal intermitterend werd, wat met de vastwording der waterstof in de buis saamviel.

Bij eene volgende proef hoopte PICTET de dichtheid der vloeibare waterstof te kunnen bepalen.