

DE VACANTIE-CURSUS TE AMSTERDAM

DOOR

Dr. J. E. ENKLAAR.

I

De Nederlanders hebben den naam van niet zeer expansief en zeer conservatief te zijn; d. i. van zoolang mogelijk voor zichzelf te houden, wat zij op het hart hebben en niet over te gaan tot het invoeren van nieuwigheden, voor dat zij terdege de kat uit den boom gekeken hebben. Achterlijk of indolent worden zij echter niet geacht te zijn. Een denkbeeld, dat rijpelijk overwogen en overtuigend als goed en nuttig erkend en waarvan de uitvoerbaarheid in de practijk elders gebleken is, wordt geïmporteerd. En dan komt de Hollandsche degeelijkheid, die ook spreekwoordelijk is, aan de beurt, om zich te laten gelden; dan wordt de zaak gewoonlijk goed aangevat en eindigt vaak zelfs met een nationaal karakter te verkrijgen.

Zoo is het ten deele of reeds geheel gegaan op het gebied der congressen en der vacantie-cursussen. Het Buitenland ging voor en wij volgden na eenigen tijd met voorzichtigheid. De Duitsche juristendag riep ten slotte de Nederlandsche juristenvereniging in het leven, de „Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte” het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres, de Duitsche en Fransche vacantie-cursussen gaven het aanzijn aan hunne Nederlandsche naam- en soortgenooten. En van de laatsten werden niet terstond alle buitenlandsche vormen inheemsch. Eerst kwamen de cursussen van Leiden (1897) en van Groningen (1898) en in de laatste Paaschvacantie die van Amsterdam. De man, die de machine in beweging bracht, was dr. CAMPERT. Het ijs was te Leiden en te Groningen reeds gebroken; doch een algemeene organisatie ontbrak nog. Moesten die cursussen elk jaar of

om de twee jaren gehouden worden? Moesten zij in tijdsorde samen-vallen of afwisselen met het Natuur- en Geneeskundig Congres?

Deze vragen werden door dr. CAMPERT aan de leeraren in de natuur-wetenschappen bij 't middelbaar en hooger onderwijs gesteld en met een groote meerderheid gaven zij te kennen, dat zij een vacantie-cursus om de twee jaren wenschten en telkens in een jaar, waarin geen congres gehouden werd.

De uitvoering van dit besluit vereischte in 1899 op het gebied der vacantie-cursussen geheele onthouding. De gelegenheid bleef echter open, om op beperkte schaal een tweede soort van zulke cursussen bij ons in te voeren, die elders reeds het burgerrecht verkregen hadden. Te Leiden en te Groningen kwamen de professoren-sprekers op den voorgrond, die hunne wetenschap mededeelden door middel van het gesproken woord en van het experiment; de auditoren hadden voor hun deel slechts het luisteren en opnemen, dat evenwel geen veroordeeling tot een passieve rol beteekende.

Te Amsterdam zouden de ex cathedra gesproken woorden tot een minimum beperkt blijven, zij zouden slechts dienen om de onderhavige vraagstukken kort en zaakrijk te stellen en van de practische zijde toe te lichten, voornamelijk met het oog op de methoden en de toestellen van het onderzoek; het zwaartepunt zou hier vallen in de practische werkzaamheid der auditoren zelve in het laboratorium. Zulk een cursus was met het oog op de voorbereiding en de uitvoering van de zijde der leidende personen eenvoudiger dan zijn Leidsche en Groninger voorgangers. Hij vereischte echter nog vrij wat practischen arbeid, om alles in het laboratorium vóór de komst der laboranten goed in gereedheid te brengen. Aan dr. ERNEST COHEN de eer deze voorafgaande regeling voortreffelijk getroffen te hebben.

Aan hem en aan prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, die het plan van dr. CAMPERT terstond goedkeurden en hun onmisbare medewerking voor de uitvoering er van toezegden, zijn de deelnemers veel dank verschuldigd.

Cursussen als die van Leiden, Groningen en Amsterdam zullen voortaan, als zij terugkeeren, in tijdsorde alterneeren met het Natuur- en Geneeskundig congres. Er kon er, nu dr. COHEN en prof. BAKHUIS ROOZEBOOM gewonnen waren, ook in het congres-jaar 1899 één plaats vinden. En zoo geschiedde het. Op den morgen van 4 April kwamen te Amsterdam in het laboratorium op de Nieuwe Prinsengracht, waaraan de groote naam van VAN 'T HOFF verbonden is, een twaalfstal docenten bij het middelbaar onderwijs, bijna uitsluitend chemici, van alle zijden des lands te zamen.

Geen eerebekers en schitterende speeches openden dezen cursus. Toch was ook de vorm in orde en ontbrak het niet geheel aan ceremonieel. De heer dr. ERNEST COHEN heette de heeren welkom en zette met een kort woord het ontstaan en het doel der bijeenkomst uiteen. Men kwam om te werken, dat was de hoofdzaak. Praten kwam slechts zooveel in aanmerking, als noodig was voor het slagen van den practischen arbeid.

Op den eersten dag waren aan de orde bepalingen van de oplosbaarheid en van de viscositeit. De heer dr. COHEN gaf een korte uiteenzetting van de methoden en de toestellen, die op dit gebied gebruikt worden. Hij beschreef nauwkeurig de trommels, de thermostaten de roer-apparaten, de thermometers, enz. die de toehoorders in het laboratorium zouden vinden en gaf tal van practische wenken betreffende de zoogenaamde knepen, die zooveel tot het slagen kunnen bijdragen.

Den lezers van deze regels zal het niet onbekend zijn welke beteekenis oplossingen in de physische chemie bezitten. Een oplosbaarheidsbepaling had, nog zoo heel lang niet geleden, groote waarde voor de practijk, doch werd uit een theoretisch oogpunt van weinig beteekenis geacht. En thans vertegenwoordigen de oplossingen een van de eenvoudigste en meest sprekende toestanden van evenwicht. Een vaste stof, een zout A b.v., is met haar verzadigde oplossing in evenwicht. Het laatste is van dynamischen aard. Het evenwicht is ingesteld, als in denzelfden tijd evenveel zoutmoleculen uit den vasten staat in den opgelosten als uit den laatsten in den eersten overgaan. Het evenwicht is hier afhankelijk van de concentratie der oplossing, d. i. van de hoeveelheid vaste stof, die de volume-eenheid der vloeistof bevat, van de temperatuur en van de drukking.

De phasenleer van GIBBS geeft ons voor het schei- en natuurkundig evenwicht algemeene regels. IJs, water en waterdamp vormen drie phasen van de stof water. De phasen gaan niet geleidelijk maar sprongsgewijze in elkander over. Binnen het gebied van elke phase moeten drukking, temperatuur, scheikundige samenstelling en andere omstandigheden overal dezelfde zijn. Bestaat nu een stelsel uit n scheikundig van elkander onafhankelijke stoffen, dan kunnen er $n + 2$ phasen zijn. Zijn al deze phasen aanwezig, dan is het evenwicht volkomen bepaald. Alleen bij bepaalde waarden van temperatuur, drukking, enz. van alle bestanddeelen kunnen dan de phasen naast elkander bestaan blijven. Elke verandering doet ten minste een van de phasen verdwijnen.

IJs, water en waterdamp b.v. kunnen alleen bij 0° en een drukking van 4.57 mM. naast elkander bestaan; vermeerdering van drukking doet den waterdamp, aanvoer van warmte doet het ijs verdwijnen.

Ontbreken er 1, 2, 3, enz. der fasen, dan zijn 1, 2, 3, enz. der grootheden, die het evenwicht bepalen, veranderlijk. Dan kan er evenwicht bestaan bij verschillende waarden van 1, 2, 3, enz. dier grootheden. Water en waterdamp b.v. kunnen met elkander bij verschillende temperaturen in evenwicht zijn. Is de temperatuur bepaald, dan is het ook de drukking. Er is hier een bepaalde temperatuur, de kritische, waarbij een der fasen verdwijnt, die later ter sprake komt. In de oplossing van een vaste stof in een vloeistof hebben wij twee scheikundig van elkander onafhankelijke stoffen, zoodat er $n + 2 = 4$ fasen mogelijk zijn. Is de damp niet aanwezig, dan zijn er slechts 2 fasen — vaste stof en oplossing — zoodat twee der bepalende grootheden, temperatuur en drukking, veranderlijk zijn. M. a. w. bij verschillende temperaturen en verschillende drukkingen bestaat er evenwicht bij verschillende concentratie der oplossing. Laten wij den invloed van de drukking — die hier gering is, omdat de som van het volume van vaste stof en oplosmiddel niet veel verschilt van dat der er uit ontstaande oplossing — buiten rekening, dan is de concentratie der oplossing bij het evenwicht bepaald, als de temperatuur vastgesteld is.

Een verandering in een der voorwaarden van het evenwicht wijzigt het laatste.

Men kan hier een zeer algemeen beginsel toepassen, dat op velerlei gebied goede diensten bewijst. *Wanneer men bij een stelsel, dat in evenwicht verkeert, een der voorwaarden van het evenwicht door de aanwending van een kracht zoodanig wijzigt, dat het stelsel een nieuw evenwicht opzoekt, dan veranderen zich de andere evenwichtsvoorwaarden zoodanig, dat zij de kracht tegenwerken.*

De afhankelijkheid van het evenwicht bij een omkeerbaar proces van drukking en temperatuur is langs thermodynamischen weg door HORSTMAN en GIBBS, uit de beginselen der kinetische gastheorie door v. D. WAALS en BOLTZMANN afgeleid en allen kwamen tot dezelfde formule, die goed strookte met de uitkomsten van oudere onderzoekers en die in den laatsten tijd een uitgebreide proefondervindelijke verificatie goed heeft doorstaan. Een uitgebreid materiaal voor die verificatie heeft prof. BAKHUIS ROOZEBOOM door zijn omvangrijke onderzoekingen geleverd.

Gaat een scheikundig stelsel van een toestand A in B op omkeerbare wijze onder warmte-ontwikkeling (resp. drukvermeerdering) over, dan zal verhooging van de temperatuur (resp. van de drukking) den overgang van B in A teweeg brengen, waarbij warmte als zoodanig

verdwijnt (resp. de drukking vermindert). Gaat die overgang van A in B met het verdwijnen van warmte (resp. met drukvermindering) gepaard, dan zal verhooging van de temperatuur (resp. van de drukking) den overgang van A in B te weeg brengen, waarbij warmte verdwijnt (resp. de drukking vermindert). Gaat zulk een overgang niet samen met warmtewerking (resp. drukverandering), dan zal verandering van temperatuur (resp. van drukking) geen omzetting van stoffen in elkander teweeg brengen. VAN 'T HOFF was de eerste, die de stelling, dat in het laatste geval het evenwicht onafhankelijk is van temperatuur en van drukking, door theoretische beschouwingen afleidde.¹

Na deze uiteenzetting van beginselen zal hetgeen in het vervolg telkens gezegd wordt van den invloed van de temperatuur (resp. de drukking) op het evenwicht den lezer zonder nadere toelichting duidelijk zijn.

Ging het zout, waarvan boven sprake was, met vernietiging van warmte als zoodanig van den vasten tot den opgelosten toestand over,² dan zal verhooging van temperatuur de oplosbaarheid doen toenemen. De laatste is dan een functie van de temperatuur. Bij het nieuwe evenwicht zal dan de concentratie der oplossing grooter zijn. Tot deze groep behooren zeer vele zouten, o. a. kaliumnitraat.

Is de genoemde overgang van den vasten staat tot den vloeibaren thermisch onverschillig; gaat hij m. a. w. niet met warmte-werking gepaard, dan zal de temperatuur geen invloed op de oplosbaarheid bezitten. Dit is, zij het ook niet volkomen, met keukenzout het geval.

Brengt het oplossen der vaste stof warmte voort, dan zal temperatuursverhoging het afnemen der oplosbaarheid ten gevolge hebben. Dit is o. a. het geval over een bepaald temperatuurgebied met gips en met isoboterzourcalcium.

¹ De belangrijke formule van VAN 'T HOFF, die de eerste grondslag was voor de studie van het evenwicht, is de volgende:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2 T^2}$$

waarin K de evenwichtsconstante is, T de absolute temperatuur en q de warmte, die ontstaat bij den overgang van het stelsel in een ander (reactie-warmte). De ontwikkeling dezer formule en haar gebruik vindt men in het baanbrekende »*Études de dynamique chimique*», waarvan dr. COHEN onlangs (1896) een nieuwe Deutsche uitgaaf bezorgde.

² Men bedenke, dat de oplossingswarmte kan veranderen met de concentratie; d. w. z. dat zij verschillen kan naarmate het zout in het zuivere oplosmiddel opgelost wordt of in het laatste, dat reeds meer of minder van het zout bevat. REICHER en VAN DEVENTER onderzochten zelfs een geval, waarin de oplossingswarmte met de concentratie van teeken veranderde. Het oplossen van zout in zijn eigen oplossing nu heeft altijd plaats, als door een verschuiving van het evenwicht door de temperatuur vast zout verdwijnt. Alleen bij zeer verdunde oplossingen mag de invloed der concentratie buiten rekening blijven.

Vele verschijnselen, waarvan de verklaring vroeger te wenschen overliet, komen thans in het juiste licht. Wij noemen slechts de oplossingen, die aanleiding gaven tot oplosbaarheidslijnen met zoo-genaamde knikken. De oplosbaarheid van gekristalliseerd natriumsulfaat met 10 moleculen kristalwater in water scheen tot 33° toe — en dan plotseling met temperatuurverhooging af te nemen. Thans weet men, dat dit zout alleen onder 33° bestaan kan en bij temperaturen daarboven overgaat in watervrij natriumsulfaat; dat men dus niet met één lijn te doen heeft, maar met twee van elkander onafhankelijke oplosbaarheidslijnen, die elkander bij 33° snijden. Van 0° tot ruim 33° is het vaste zout $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, waarvan de oplosbaarheid toeneemt met de temperatuur, met de oplossing in evenwicht. Op het temperatuurgebied, dat bij ruim 33° begint, bestaat, in evenwicht met de oplossing, vast watervrij natriumsulfaat, waarvan boven 33° de oplosbaarheid afneemt met de temperatuur.¹

De bepaling van de oplosbaarheid van vaste stoffen in water is een eenvoudige arbeid. Hoofdzaak is, dat men beschikt over een goeden thermometer met tot in tiendedeelen van graden verdeelde schaal. Aan de laboranten werden zulke thermometers van GEISSLER verstrekt, waarbij de genoemde graadverdeeling zich van -5° tot $\pm 50^{\circ}$ uitstreckte.

Vervolgens komt het aan op een nauwkeurigen thermostaat. De elektrische thermostaten, waarover de laboranten konden beschikken, voldeden uitnemend. Op 25° ingesteld, gaven zij gedurende den geheelen dag een schommeling van temperatuur, die $\frac{1}{10}$ graad niet overschreed.

De thermostaten en de thermometers waren in koperen trommels geplaatst, met water gevuld, waarvan sommige van glazen raampjes voorzien waren, die toelieten om waar te nemen, wat er in den trommel gebeurde. In dien trommel werden door kleine motoren roer-toestellen om een horizontale as rondgedraaid. Aan die as werden fleschjes bevestigd, waarin zich het oplosmiddel en een voldoende hoeveelheid van de vaste stof bevonden.

Scheikundig zuiver koper- en zinksulfaat werden voor oplosbaarheidsbepalingen beschikbaar gesteld. De laboranten, die terstond na de toelichting van dr. COHEN in het laboratorium aan den arbeid waren gegaan, bepaalden het zinksulfaat in de verzadigde oplossing

¹ Men is er in geslaagd de bovengenoemde stukken van oplosbaarheidslijnen aan weerszijden van het snijpunt verder te vervolgen; voor watervrij natriumsulfaat althans kent men de lijn ook van 33° naar de zijde der lagere temperaturen.

door uitdampen van een bepaald volume der vloeistof in een platina-schaaltje, drogen bij 100° en wegen. Het vaststellen van het gehalte aan koperzout in zulk een oplossing, geschiedde langs twee wegen; ten eerste, door uitdampen en drogen van de rest bij 100°, waarbij kopersulfaat met één molecule water overblijft; ten tweede door uit een bepaald volume der verzadigde oplossing het koper in een platina-schaaltje electrolytisch af te scheiden, af te wasschen en te wegen. Om te voorkomen, dat kristalletjes van het zout met de verzadigde oplossing afgezogen zouden worden, werden pipetten gebruikt bovenin van een propje watten voorzien.

Het spreekt van zelf, dat de fleschjes met hun inhoud langen tijd in de trommels moesten rondwentelen, voordat het evenwicht was ingesteld. Onderwijl konden de waarnemers een kijkje gaan nemen bij collega's, die met andere bepalingen bezig waren.

De maatregel, — het gelijktijdig doen van verschillende bepalingen door verschillende laboranten — die noodzakelijk was met het oog op het beperkte aantal der toestellen — had dus de goede zijde, dat men door anderen kon zien doen, waarvoor men zelf den tijd niet kon vinden. Elk onderzoek leverde tijdperken op, die veroorloofden een wandeling met zulke opnemingen als doel door de lokalen te doen.

Ook voor de bepaling van de oplosbaarheid van vloeistoffen in vloeistoffen was gelegenheid. Men had hier te doen met verschijnselen van meer samengestelden aard. Er zijn vloeistoffen, zooals water en alkohol, die zich in elke verhouding tot homogene mengsels vereenigen. De eigenschappen van deze mengsels wijken vrij sterk af van die der bestanddeelen; zij zijn slechts in beperkte mate additief. Het volume, de samendrukbaarheid, de uitzetbaarheid door de warmte en meerdere eigenschappen hebben in het mengsel een aanmerkelijke verandering ondergaan. Ieder kent o. a. de contractie, die er optreedt, bij het vermengen van water en alkohol.

Deze soort van mengsels kwamen op den cursus niet ter sprake en op het laboratorium niet onder handen.

Vloeistoffen, zooals water en olie, die praktisch met het oog op het vermengen niet op elkander werken, bleven uit den aard der zaak buiten behandeling.

De aandacht viel op die vloeistoffen, welke in beperkte mate in elkander oplosbaar zijn, waartoe de paren ether en water, phenol en water, triaethylamine en water en vele andere gerekend moeten worden. Zooals bekend is, neemt hier de vloeistof A een bepaalde hoeveelheid op van B en gelijktijdig de vloeistof B van A.

Er ontstaat dan een evenwicht van twee scheikundig van elkander onafhankelijke stoffen met twee vloeibare fasen, als er geen damp aanwezig is. Schudt men b.v. ether met water, dan verkrijgt men twee scherp van elkander afgescheiden lagen. De bovenste is ether, verzadigd met water; de onderste water, verzadigd met ether. Het verschijnsel is altijd wederkeerig; d. w. z. men verkrijgt altijd de vloeistof A met B verzadigd en tevens de vloeistof B met A verzadigd.

Wil men op de gewone wijze het verloop van het verschijnsel met de temperatuur graphisch voorstellen door op een X-as de temperaturen en op een Y-as de in een bepaalde hoeveelheid oplosmiddel opgeloste hoeveelheden af te zetten, dan verkrijgt men dus twee lijnen van oplosbaarheid; want elke vloeistof is in de ééne phase oplosmiddel, in de andere opgeloste stof. Deze lijnen, die vereenigd eenige overeenkomst hebben met een parabool, naderen elkander meer en meer voor elk bepaald stelsel van vloeistoffen, om ten slotte samen te vallen. Het punt, waarin het laatste plaats vindt, heeft een bijzondere beteekenis. Het heet *de kritische oplossingstemperatuur*. Gewoonlijk ligt het aan die zijde van de X-as, waar de hooge cijfers der temperatuur zijn afgezet. Het kan echter ook aan de zijde der lagere temperaturen zich bevinden. Het laatste vindt men o. a. bij het binaire mengsel diaethylamine-water en bij het fasenpaar triaethylamine-water. Voor vele vloeistofparen is de kritische oplossingstemperatuur nog niet bekend.

De naam herinnert aan de beroemde kritische temperatuur bij den overgang van den gasvormigen toestand in den vloeibaren, waarover onze landgenoot v. D. WAALS zooveel licht verspreid heeft. Inderdaad zijn beide verschijnsels met elkander te vergelijken. Bij de kritische temperatuur verdwijnt het heterogene evenwicht tusschen damp en vloeistof met zijn sprongsgewijzen overgang, dan worden de fasen damp en vloeistof aan elkander gelijk, dan gaat de ééne continu in de andere over. Nergens is dan een laag te vinden, waarbij men aan de ééne zijde van vloeistof, aan de andere van damp kan spreken.

Iets dergelijks ziet men bij de genoemde kritische oplossingstemperatuur. Hoe meer men haar nadert, des te meer gaan de beide lagen, de twee fasen, in samenstelling op elkander gelijken en bij die temperatuur worden zij volkomen identiek. Op dat oogenblik kunnen zij zich in elke verhouding met elkander vermengen en verdwijnt dus het scheidingsvlak geheel. Kan men door schudden tot op dat punt een troebele vloeistofmassa verkrijgen, thans wordt alles volkomen helder. Afkoeling onder die temperatuur doet de troebelheid weder optreden. De sprongsgewijze overgang van de ééne vloeistoflaag in de

andere is bij de kritische temperatuur continu geworden. Dit punt is vaak met vrij groote scherpte te bepalen ¹

Neemt de oplosbaarheid der vloeistoffen in elkander met de temperatuur toe, dan ligt de kritische oplossingstemperatuur aan de zijde van de hooge temperaturen op de X-as. In dit geval moet het oplossen der vloeistoffen in elkander met het verdwijnen van warmte als zoodanig gepaard gaan. De gevallen, waarin vloeistoffen zich onder warmte-ontwikkeling in elkander oplossen, zijn die, waarbij de kritische oplossingstemperatuur ligt aan de zijde van de lage temperaturen. Hier neemt de oplosbaarheid der vloeistoffen in elkander met de temperatuur af en vertoonen de oplosbaarheidslijnen een kromming, die omgekeerd naar de Y-as gericht is.

De heer dr. COHEN onthield zich wijselijk van het uiteenzetten van bovenstaande theorie — de tijd was voor werken bestemd — waarvan ik evenwel de hoofdtrekken hier meende te moeten geven tot goed begrip van hetgeen door de laboranten gedaan werd. De heer dr. COHEN stelde den toehoorders zuiver water en triaethylamine ter hand, om in het laboratorium de kritische oplossingstemperatuur en de daarbij behoorende gewichtsverhouding van de bestanddeelen van het mengsel te bepalen. Hij beschreef zoo kort mogelijk de methode van dit onderzoek. Volgens deze aanwijzing werd op de volgende wijze een bepaling gedaan. Een glazen buisje, aan één uiteinde dicht, werd in het midden uitgetrokken en gewogen. Vervolgens werd er, door middel van een tot een trechtertje met zeer nauwe uitloopbuis gevormd buisje, een weinig zuiver water ingebracht en weder gewogen. Daarna kwam er op dezelfde wijze een weinig triaethylamine in en werd de weging herhaald. De gewichtshoeveelheden water en triaethylamine in het buisje waren nu bekend en het buisje werd gesloten door het nauwe gedeelte in de vlam verder uit te trekken.

Het buisje werd nu in den met roertoestel, thermometer en thermostaat voorzien trommel geplaatst en onder voortdurend omschudden de temperatuur gezocht, waarbij het scheidingsvlak der vloeii-

¹ De kritische oplossingstemperatuur verschilt echter in enkele opzichten van de kritische temperatuur bij den overgang van den gasvormigen toestand in den vloeibaren. In het laatste geval heeft men slechts één scheikundig onafhankelijke stof in 2 van de 3 fasen. Met de temperatuur is dus alles bepaald; m. a. w. de kritische temperatuur hangt slechts af van den aard van de stof; met haar is ook de drukking gegeven.

Bij de kritische oplossingstemperatuur heeft men met 2 scheikundig onafhankelijke stoffen dus met 4 fasen te doen. Is ook de damp aanwezig, dan blijft slechts de temperatuur als veranderlijke. Met deze is alles bepaald; m. a. w. dan hangt de kritische temperatuur slechts af van den aard der vloeistoffen. Is de damp echter afwezig en wordt er drukking uitgeoefend, dan is de kritische oplossingstemperatuur ook van die drukking afhankelijk en dus geen constante.

stoffen verdween en het geheel bij 't schudden helder bleef. Door eenig afkoelen kon men weder het scheidingsvlak en de troebelheid zien optreden. De keuze van water en triaethylamine voor deze bepaling was zeer gelukkig. De oplosbaarheidslijn van het stelsel water-triaethylamine loopt bij het kritische punt over groote uitgestrektheid bijna loodrecht op de X-as. Dientengevolge bewerkt een zeer kleine verandering van de temperatuur een sterke afscheiding van de oplossing. Daarenboven ligt de kritische oplossingstemperatuur bij den gemiddelden warmtegraad van het vertrek, wat ook de bepaling gemakkelijk maakt.

Van deze bijzonderheden heeft men op vernuftige wijze gebruik gemaakt voor het vervaardigen van een zeer gevoeligen thermoskoop. Een mengsel van ongeveer gelijke deelen van water en triaethylamine wordt in een dunne laag tusschen zeer dunne glazen platen gebracht. Raakt men met een warmen vinger het glas aan, dan vertoont zich terstond een door troebelheid witte plaats, die de gedaante heeft van het vlak van aanraking tusschen plaat en vinger.

Als voorbereiding voor de bepaling van de oplosbaarheid van een gas in een vloeistof beschreef dr. COHEN den absorptiemeter van HEIDENHAIN en MEYER, door OSTWALD eenigermate gewijzigd. Ook hier meen ik voor de lezers van het *Album* aan deze beschrijving eenige theoretische beschouwingen te moeten toevoegen. Dit gedeelte van het vraagstuk der oplossingen is het eenvoudigste.

Het is wel het eerst en het meest in behandeling genomen. De naam van BUNSEN is er mede verbonden. Ongelukkig is het in den laatsten tijd gebleken, dat de klassieke onderzoekingen van BUNSEN op dit gebied niet het vertrouwen verdienen, dat zij zoolang bezaten.

De hoofdwet is hier, dat de hoeveelheid gas, opgeslorpt door een bepaalde hoeveelheid vloeistof, rechtstreeks evenredig is met de drukking van het eerste.

Voert men het begrip van concentratie in, als de hoeveelheid gas in de eenheid van volume, dan luidt de wet, dat *de concentratie van het gas in de oplossing evenredig is met die in de met gas gevulde ruimte er boven, als het evenwicht ingesteld is*. De volstreekte waarde van de concentratie van het gas in de oplossing hangt af van de soort van het gas en van de temperatuur. Dit alles is gemakkelijk af te leiden uit de phasenleer. Men heeft 2 van elkander scheikundig onafhankelijke stoffen — gas en oplossing — en 2 phasen. Er zijn dus 2 veranderlijke grootheden bij het evenwicht, hier drukking en temperatuur.

De genoemde absorptiemeter bestaat uit een gasmeetbuis P. en

een absorptiepipet Q. De eerste is verdeeld in cM^3 en onderdeelen; het ééne einde er van voert met een drieweegsch kraan door middel van een zeer nauwe buigzame metalen buis naar de pipet; het andere uiteinde is door een dikke slang van caoutchouc met een even wijde en nagenoeg even lange buis R verbonden. Een drieweegsch kraan boven en een gewone kraan onder aan de pipet veroorloven het velerlei verbindingen in te stellen. De pipet wordt met de absorbeerende vloeistof gevuld; in de buizen P en Q, die vertikaal naast elkander staan, bevindt zich kwik, waarmede men, door de bekende beweging, de buis P geheel kan vullen en dan 't kwik door sluiten van de kraan er in houden. Met behulp van den drieweegsch kraan brengt men nu gemakkelijk het gewenschte volume gas in de meetbuis en de absorbeerende vloeistof in de pipet. Nu worden door opheffen of laten dalen van Q de kwikspiegels in de beide buizen P en Q volkomen in hetzelfde horizontale vlak gebracht en de barometer en het volume van het gas afgelezen.

Met den drieweegschen kraan worden nu meetbuis en pipet met elkander in verbinding gebracht, terwijl men onder opheffen van Q de kraan onder aan de pipet opent en een bepaald volume van de vloeistof in een maatkolfje laat uitvloeien, waarvoor een gelijk volume gas uit de meetbuis in de pipet overtreedt. Door krachtig en langdurig schudden van gas en vloeistof, na het sluiten van de kraan, wordt de vloeistof met het gas verzadigd. Zoodra het volume en de drukking van het gas in de meetbuis, in gemeenschap met de oplossing gebracht, geen verandering meer ondergaan, is het evenwicht ingesteld. De temperatuur houde men standvastig, zoo noodig door meetbuis en pipet in waterbaden met thermostaten te plaatsen. Een verandering van den stand van den barometer gedurende de proef maakt 't aanbrengen van een correctie noodzakelijk. Men leest nu weder het gasvolume in de meetbuis af en bepaalt met behulp van weging het volume van het uit de pipet, welks inhoud men kent, gevloede oplosmiddel. Het spreekt van zelf, dat vóór het aflezen het gas weder onder dezelfde drukking gebracht wordt.

Definieert men nu, in afwijking van BUNSEN, den absorptie-coëfficiënt van het gas, als de verhouding van het volume van het opgeslorpte gas tot dat van de absorbeerende vloeistof bij een of andere temperatuur en drukking, dan zijn de gegevens verkregen, om dien coëfficiënt uit te drukken. Zij de laatste α , het volume van het gas in de meetbuis vóór de proef V_1 en daarna V_2 en V_0 het volume der uit de pipet gestroomde vloeistof, dan is er een volume $V_1 - (V_2 + V_0)$ gas opgelost door een volume vloeistof $V - V_0$, als V de inhoud

van de gaspijet is. De gezochte absorptie-coëfficiënt α is dan bekend. Wij hebben dan

$$\alpha = \frac{V_1 - (V_2 + V_0)}{V - V_0}$$

De laboranten experimenteerden bij de gewone temperatuur van het vertrek met waterstofgas en water als oplosmiddel. Het eerste werd verkregen door de werking van zuiver zink op verdund zwavelzuur met toevoeging van een weinig platinachloride. Bijzondere zorg vereischt het water, dat volkomen zuiver en vooral geheel vrij moet zijn van opgeloste gassen.

De heer dr. COHEN liet het apparaat zien, waarin op het laboratorium, met behulp van een terugvloeienden koeler en van de waterluchtpomp, zulk water verkregen werd. Bekend is het, dat water uit glas allengs eenig alkali opneemt en dat dit het sterkst geschiedt bij nieuwe flesschen. Om dit te voorkomen, gebruikte men op het laboratorium te Amsterdam reeds sedert een reeks van jaren dezelfde flesch voor het bewaren van het water, dat nu nagenoeg niets uit het glas meer opneemt. Dit water werd voor het gebruik beschikbaar gesteld; dat het inderdaad met het oog op verontreiniging door opgeloste stoffen aan hooge eischen voldeed, bleek aan schrijver dezes, die den weerstand er van voor den electricischen stroom nagenoeg oneindig groot vond.

Terwijl op den eersten dag eenige laboranten zich bezig hielden met de verschillende bovengenoemde oplosbaarheidsbepalingen, onderzochten anderen de viscositeit van vloeistoffen. Op dit minder algemeen bekende gebied is voor de lezers van het *Album* een toelichtend woord zeker niet overbodig.

Ieder, ook de leek in de natuurwetenschappen, kent practisch de hoofdverschillen tusschen een vaste stof en een vloeistof. Hij weet o. a., dat, terwijl de eerste binnen zekere grenzen een standvastige gedaante bezit, de vorm van de laatste afwisselt met dien van het vat, waarin zij zich bevindt. De bewegelijkheid der vloeistofdeeltjes ten opzichte van elkander is dus veel grooter dan die van een vaste stof. Het is er echter ver van af, dat zij, gelijk NEWTON aanvankelijk meende, met zoo groote gemakelijkheid over elkander heenglijden, dat de geringste kracht ze in beweging zet. De vloeistofdeeltjes hebben bij hunne beweging ten opzichte van elkander een aanmerkelijke wrijving te overwinnen, die men de taaiheid of de viscositeit der vloeistof noemt. Er moet dus voortdurend arbeid verricht worden om de deeltjes in beweging te houden. Bij elke vormverandering van een vloeistof heeft er onderlinge verschuiving van deeltjes plaats en speelt

dus de taaigheid een rol. De viscositeit openbaart zich o. a. in het onder gelijke omstandigheden meer of minder snel stroomen van vloeistoffen in buizen. Bedenkt men, dat de viscositeit van stroop zeer groot en die van water betrekkelijk klein is, dan is het duidelijk, dat deze verschijnselen in het dagelijksch leven niet onbekend zijn; al zal menige leek er zich over verwonderen, dat men in de wetenschap zooveel aandacht geeft aan zulke ordinaire zaken.

Tusschen uitersten als van stroop en water, en ook nog daarbuiten, liggen allerlei graden van taaigheid, die zich alleen aan den wetenschappelijken waarnemer kenbaar maken.

Tot nu toe gelukte het niet uit de kennis der viscositeit belangrijke en ver strekkende gevolgen af te leiden betreffende de samenstelling en de scheikundige structuur van vloeistoffen. Deze grootheid kan echter in de toekomst ook in dit opzicht belangrijk worden.

In de physica en de physiologie is zij veel beteekenend bij de studie van het stroomen van vloeistoffen door buizen — ons bloed is ook zulk een stroomende vloeistof en de bloedvaten zijn buizen; — welke belangrijke toepassing er in de physica van gemaakt wordt weet ieder, die bekend is met de bepaling van het mechanisch equivalent der warmte-eenheid door JOULE, waarbij schoepen zich door een vloeistof bewegen. De warmte, in die vloeistof ontstaan, is het equivalent van den mechanischen arbeid, aan het overwinnen van de inwendige wrijving der vloeistof-moleculen besteed.

Reeds NEWTON, die later terugkwam op zijn aanvankelijke voorstelling van het typische van vloeistoffen, onderstelde, dat de inwendige wrijving evenredig was met de snelheid, waarmede de deeltjes zich ten opzichte van elkander bewegen en met de grootte van de tegen elkander wrijvende oppervlakken en de ervaring heeft later de juistheid van NEWTON's gedachte in het licht gesteld.

Het is niet gemakkelijk voor de verschillende grootheden, die bij het beoordeelen van de taaigheid van stroomende vloeistoffen in aanmerking komen, een uitdrukking te vinden, die haar onderlinge betrekking zoodanig uitdrukt, dat het verschijnsel voor het quantitative experimentele onderzoek toegankelijk wordt. Voor het geval, dat men met cilindrische buizen te doen heeft, en het uitvloeien door het gewicht der vloeistof zelve plaats vindt, kan men met behulp van hoogere wiskunde de volgende formule vinden.

$$W = \frac{D \pi t r^4}{8 \eta l} \quad \text{waaruit} \quad \eta = \frac{D \pi t r^4}{8 W l}$$

Daarin stellen de letters W het volume der in een tijd t uitge-

stroomde vloeistof, r en l resp. de straal en de lengte van de uitvloeibuis, D de drukking en η de volstreckte wrijvingscoëfficiënt voor.

De drukking D verandert met de hoogte der vloeistofkolom. Zij is evenredig met de soortelijke massa der vloeistof en met een functie, die aangeeft hoe de drukking verandert met de hoeveelheid der uitgestroomde vloeistof.

De bepaling van de volstreckte wrijvingscoëfficiënt is uitermate moeilijk. Eenvoudiger wordt de zaak, als men het begrip »betrekkelijke wrijvingscoëfficiënt» invoert en daaronder verstaat de betrekking van de grootheid η bij een bepaalde vloeistof tot die van water onder dezelfde omstandigheden; vele bezwaren vallen dan weg. Men behoeft dan o. a. de afmetingen van het apparaat niet te kennen, als men slechts met denzelfden toestel, met dezelfde hoeveelheden vloeistof en onder overigens gelijke omstandigheden blijft werken. Voor de waarden van η bij verschillende vloeistoffen vindt men dan de eenvoudige betrekking.

$$\eta : \eta' = ts : t's'$$

waarin t en t' de tijden beteekenen, waarin in denzelfden toestel een bepaalde hoeveelheid der vloeistoffen uitstroomt bij gelijke temperaturen onder volkomen gelijke omstandigheden en s en s' de soortelijke massa's der vloeistoffen aangeven.

De wrijvingscoëfficiënt is evenredig aan de kracht, die werkzaam zijn moet, om twee vloeistoflagen van de eenheid van oppervlakte in de tijdseenheid zooveel ten opzichte van elkander te doen verschuiven als haar afstand bedraagt.

Drukt men de grootheden in den vorm $\eta = \frac{D \pi r^4}{8 W l}$ in de absolute eenheden van het c. g. s. stelsel uit, dan stelt de waarde, voor η verkregen, den volstrekten wrijvingscoëfficiënt voor. Hij bedraagt voor water van gewone temperatuur omstreeks 0,011 en in zwaartekrachtseenheden 0,000013.

De lezer zal nu begrijpen wat de taak der laboranten was, aan wie opgedragen werd den betrekkelijken wrijvingscoëfficiënt van $\frac{1}{50}$ normaal kaliumchloride-oplossing te bepalen. Deze bepaling geschiedde met het eenvoudige apparaat door OSTWALD aangegeven, dat slechts weinig vloeistof vereischt en een herhaling der waarneming toelaat, die slechts enkele minuten tijd kost. Het bestaat uit een omgebogen glazen buis, waarvan de ééne arm dicht bij de buiging tot een bol verwijd is en de andere op dezelfde hoogte in een capillaire buis overgaat, die hoogerop een bol wordt en daarna nog over een kleine uitgestrektheid capillair blijft, om zich ten slotte te verwijden. Bij het

capillaire gedeelte boven en onder den bol is een streep aangebracht. Men brengt nu met een vulpipet een bepaald volume zuiver water in de vooraf met alcohol en ether goed gereinigde buis en plaatst de laatste dan in een waterbad, waarin de elektrische thermostaat de temperatuur standvastig houdt. Er werd bij 25° gewerkt. De temperatuur schommelde minder dan $\frac{1}{10}$ graad. Met het oog op de snelle verandering van de viscositeit met de temperatuur mocht deze schommeling niet grooter zijn. Nu werd door middel van een caoutchouc buisje zooveel van de vloeistof in den arm met de capillaire buis gezogen, dat zij boven de bovenste deelstreep stond. Zoodra het zuigen ophield, stroomde er vloeistof van den éenen arm in den anderen om het hydrostatisch evenwicht te herstellen. Men had nu het tijdsverloop waar te nemen, dat er verliep tusschen de oogeblikken, waarop de oppervlakte der vloeistof zich bij elk der deelstrepen vertoonde. Dit geschiedde met behulp van een stopchronometer, die door drukken op een knop in gang gezet en tot staan gebracht werd. Het was voldoende, om de vloeistof even weder boven den deelstreep te zuigen, om de bepaling te herhalen.

Het apparaat werd daarna volkomen gereinigd en de bepaling met dezelfde hoeveelheid van de $\frac{1}{50}$ normaal kaliumchloride-oplossing ook bij 25° gedaan. Een bepaling van de soortelijke massa van de laatste verschafte het laatste gegeven, dat noodig was voor de berekening van den betrekkelijke wrijvingscoëfficiënt der genoemde oplossing. Om de beteekenis van de bepaalde grootheid goed in te zien, bedenke men, dat bij het stroomen van een vloeistof door een buis, waarvan zij den wand bevochtigt, de vloeistofdeeltjes in de richting van den wand naar het midden des cilinders in snelheid toenemen. Men mag aannemen, dat de laag moleculen onmiddellijk bij den wand in rust is. Er schuiven dus holle vloeistofcilinders met verschillende snelheden langs elkander. Het is dus inderdaad de wrijving van vloeistoflagen tegen elkander, die gemeten wordt.

(Slot volgt).