

OVER LAGE TEMPERATUREN

DOOR

Dr. J. W. DOIJER Jzn.

In een tijdschrift, dat zich ten doel stelt resultaten van wetenschappelijk onderzoek in wijderen kring bekend te maken, zijn vooral die opstellen aantrekkelijk, welke verslag geven van reeksen waarnemingen, die reeds eenigermate een afgesloten geheel vormen. Zij stellen in staat een bepaald gebied te overzien waar, hoeveel er dan nog moge te ontginnen zijn, het reeds verkregene althans eenigszins kan aanwijzen, welke vruchten verder mogen verwacht worden. Tot een zoodanig punt is men, naar het mij schijnt, gekomen bij het kunstmatig voortbrengen van lage temperaturen en ik heb in de volgende regelen getracht een overzicht te geven van hetgeen gedurende de laatste jaren op dit gebied verricht is.

Bij het streven naar het bereiken van lage temperaturen werd men steeds verder gedreven door het doel, dat men beoogde: het vloeibaar maken van de zoogenaamde permanente gassen; maar evenzeer was ieder gas, dat men had leeren verdichten, weer uitgangspunt voor het verkrijgen van nog lagere temperaturen.

Het was na 1869, toen ANDREWS aantoonde, dat er voor elk gas een temperatuur bestond, boven welke het door geen druk, hoe groot ook, tot een vloeistof te verdichten was, dat men er zich op ging toeleggen de waarschijnlijk zeer laag liggende kritische temperaturen van de permanente gassen te bereiken. Acht jaren later gelukte het aan CAILLETET te Parijs en aan RAOUL PICTET te Genève, alle zoogenaamde permanente gassen tot vloeistoffen te verdichten. In de latere jaren zijn deze proeven op grootere schaal herhaald en

voortgezet en heeft men het zoover gebracht, dat de vloeibaar gemaakte gassen in groote hoeveelheden in open vaten te behandelen zijn. Bij deze herhalingen is gebleken, dat de waarnemingen van PICTET over de waterstof onjuist waren, daar zijn gas niet zuiver was en het slechts bijmengselen waren, die hij vloeibaar had gezien. Eerst OLSZEWSKY slaagde er onlangs in de waterstof tot een nevel te verdichten. Het eenige gas, dat zich tegen iedere poging om het vloeibaar te maken verzet heeft, is het pas ontdekte helium.

Terwijl men, van stap tot stap verder gaande, steeds lagere temperaturen verkreeg, werd het uitzicht geopend ook den eindpaal op dezen weg, het absolute nulpunt te bereiken. Dit punt, waarbij alle beweging der moleculen moet hebben opgehouden, is dat van volstrekte koude; het moet liggen bij ongeveer -273° . De pogingen om dit eindpunt, die pool, te bereiken zijn niet oneigenaardig vergeleken bij het streven der poolreizigers om tot de noordpool door te dringen. Van tijd tot tijd gelukt het een koenen onderzoeker iets verder te komen dan zijn voorgangers, maar in beide gevallen geldt zeker, dat het laatste gedeelte van den weg het moeilijkste is.

Gaat men na hoe op groote schaal warmte onttrokken kan worden, dan zijn het voornamelijk drie methoden, welke in aanmerking komen¹. Ieder weet, dat er warmte noodig is om een vaste stof te doen smelten, een vloeistof te doen verdampen of een gas te doen uitzetten. Laat men deze dingen nu geschieden zonder toevoer van warmte van buiten, dan wordt warmte aan de omgeving onttrokken. Alle koelmachines berusten dus op één van de drie volgende principes:

1°. Smelten of oplossen van vaste stoffen (voor zoover de warmteontwikkeling betreft zijn smelten en oplossen analoge processen).

2°. Verdampen van vloeistoffen.

3°. Uitzetten van gassen.

Toepassingen van het eerste beginsel zijn de reeds lang bekende afkoelende mengsels, waarbij de omstandigheden zoo gekozen zijn, dat één of meer vaste stoffen gedwongen worden op te lossen of te smelten. Voorbeelden hiervan zijn sneeuw en keukenzout, glauberzout

¹ Ook door electriciteit kan afkoeling worden verkregen. Voert men een galvanischen stroom door een thermoelement, dan wordt aan de soldeerplaats een temperatuursverandering teweeg gebracht tegengesteld aan die, welke eenen thermostroom van dezelfde richting veroorzaken zou. Gaat de stroom van bismuth naar antimoon, dan koelt de soldeerplaats af. Op deze wijze heeft men werkelijk water doen bevroren. Dit feit is evenwel tot nu toe alleen van theoretisch belang.

en zoutzuur en nog vele andere combinaties. Met behulp van deze kan men, bij een begintemperatuur van 10° , een afkoeling verkrijgen tot -20° à -40° , in sommige gevallen nog lager. Bij indamping van de zoutoplossingen krijgt men de zouten weer terug en kan men ze opnieuw gebruiken.

Deze methoden worden aangewend voor afkoeling op kleinere schaal. Toepassingen in het groot zijn voorgesteld, maar zij konden niet concurreeren met de latere ijsmachines.

Van het tweede principe is veel grooter effect te verwachten, daar in 't algemeen voor het verdampen van vloeistoffen een veel grootere hoeveelheid warmte verbruikt wordt dan voor het smelten van gelijke gewichtshoeveelheden van dezelfde stoffen in vasten toestand. Het is in alle opzichten de doelmatigste methode en de meeste inrichtingen om op grootere schaal voor wetenschappelijke of industriële doeleinden sterke afkoelingen te verkrijgen berusten hierop. Voordat deze besproken worden zij ter wille van de volledigheid nog melding gemaakt van de derde methode.

Wordt lucht gecompriëerd, dan ontwikkelt zich warmte; voert men deze warmte weg door de wanden van het vat met koud water te bespoelen en laat men de saamgeperste lucht in een ander vat overgaan, waar zij gelegenheid vindt zich plotseling uit te zetten, dan wordt veel warmte aan de omgeving onttrokken. Deze machines staan evenwel voor ijsbereiding verre achter bij die, welke op de verdamping van vloeistoffen berusten. Alleen waar het de directe aanwending van koude lucht geldt vonden zij hier en daar toepassing. In Duitschland zijn zij echter geheel weer in onbruik geraakt.

De machines, die afkoeling bewerken door verdamping van vloeistoffen, zijn zoo ingericht, dat de circulatie gesloten is en er dus geen gas verloren gaat. De vloeistof bevindt zich in een reservoir, van hieruit kan zij stroomen naar een andere ruimte; de uitvloeijing wordt geregeld door een kraan. In deze tweede ruimte heeft de verdamping plaats, welke door een zuigpomp bevorderd wordt. De weggezogen dampen worden door deze pomp weer geperst in het reservoir en daar onder grootere drukking verdicht. De warmte, die hierbij vrij komt, wordt grootendeels weggevoerd door bespoeling met koud water. Het is duidelijk, dat het voordelig moet zijn, zoowel aan het reservoir als aan de verdampingsruimte een groot oppervlak te geven om den overgang van warmte gemakkelijk te maken. De oudere ijsmachines van deze soort werkten met aether; zij waren kostbaar en

worden dan ook niet meer gebruikt, sedert men vloeistoffen heeft leeren verkrijgen van veel lager kookpunt, welke dus tot sneller verdamping te brengen zijn. Hebben deze vloeistoffen tevens een betrekkelijk groote verdampingswarmte, dan zal de onttrekking van warmte aan de omgeving zeer krachtig kunnen zijn.

Aan deze eischen voldoen de tot vloeistoffen verdichte gassen, die, voor zoover hunne kritische temperatuur niet beneden de gewone ligt, tegenwoordig fabriekmatig bereid en in bussen, welke tegen groote drukking bestand zijn, in den handel worden gebracht. Zoo zijn te verkrijgen vloeibaar ammoniak, koolzuur, chloormethyl, acetyleen, stikstofoxydule, de liquide-PICTET (een mengsel van koolzuur en zwaveligzuur), enz. Welke van deze vloeistoffen men in elk bijzonder geval met het meeste voordeel gebruikt, hangt van practische overwegingen af. Theoretisch zal, zooals PICTET opmerkt, bij iedere vluchtige vloeistof (mits zij geene verandering in samenstelling ondergaat door de temperatuurwisseling) de arbeidsverrichting van de perspomp, uitgedrukt in kilogrammeters, dezelfde zijn voor dezelfde uitwerking van een koelmachine. De vluchtige vloeistof speelt geheel de rol van een veer, de perspomp spant de veer en verricht daarbij arbeid. Bij dezelfde arbeidsverrichting is voor een slappe veer de doorloopen weg (de door den pompkolf beschreven ruimte) groot, voor een sterk elastische veer is deze klein.

In de practijk komen er natuurlijk tal van overwegingen bij, die in bovenstaande beschouwing niet zijn in acht genomen. Het blijkt dan dat groote cylinders, zooals zij bij aanwending van aether vereischt worden, kostbaar zijn en dat hun effect gering is. Men zal daarom de voorkeur geven aan het gebruik van gassen, die bij grootere drukking vloeibaar worden en welke bij hare verdamping veel meer warmte aan de omgeving onttrekken, waarbij dus de pompcylinders aanzienlijk kleiner kunnen zijn.

Een bijzondere eigenaardigheid vertoont nog de liquide-PICTET: een mengsel van ongeveer gelijke volumina koolzuur en zwaveligzuur. Terwijl deze vloeistoffen zich bij -20° slechts weinig vermengen en de dampspanning van het mengsel nagenoeg de theoretische is, heeft bij hogere temperatuur vermenging van de beide vloeistoffen plaats onder warmteontwikkeling; er bestaat dus aantrekking tusschen de bestanddeelen van de vloeistof. Het gevolg is, dat voor de samenpersing in den condensator, waarin de temperatuur hooger is, door de perspomp minder arbeid behoeft verricht te worden dan de theoretische,

daar de moleculaire aantrekking een gedeelte voor hare rekening neemt. Zoo geschiedt bij 30° de verdichting reeds bij ruim 4 atmosferen, terwijl theoretisch 7 à 8 atmosferen noodig zouden zijn. De liquide-*piètre* wordt sedert een tiental jaren met succes in de industrie toegepast b.v. in de ijsmachines der bierbrouwerijen. In vele van deze inrichtingen bedient men zich ook nog van ammoniak.

De afkoeler heeft hier den vorm van een heen en weer gebogen ijzeren buis, welker windingen zich bevinden in een grooten bak gevuld met zoutoplossing; deze kan eenige graden onder 0° worden afgekoeld zonder ijs te vormen. Hangt men daarin bakken met zuiver water, dan zal dit bevrozen. Het aldus verkregen ijs wordt voor een deel in de brouwerij gebruikt, maar grootendeels verkocht. Het afkoelen toch van verschillende ruimten op 2° wordt bewerkt door de sterk afgekoelde zoutoplossing in buizen te laten circuleeren.

Zoo worden ook in de abattoirs van grootere en zelfs van kleinere steden in Duitschland zekere ruimten het geheele jaar door op een temperatuur van 2° gehouden. Men bereikt dit door circulatie van lucht, welke met behulp van de zoutoplossing sterk afgekoeld is. Ook is het mogelijk de zoutoplossing weg te laten en de lucht onmiddellijk te doen strijken over de slangvormig gewonden koelbuis. Een bezwaar is, dat de waterdamp van de lucht zich als een ijskorst op deze buis gaat afzetten en op den duur de uitwisseling van de warmte belemmert. Dit bezwaar kan worden vermeden, wanneer men twee buizensystemen heeft, welke beurtelings als koelbuizen dienst doen. Heeft de eerste een tijd lang voor afkoeling gediend en is zij met een dikke ijslaag bedekt, dan wordt de tweede in gebruik gesteld. De buitenlucht wordt nu gedwongen langs de eerste te strijken, zij doet de ijskorst smelten, wordt daardoor zelve voorloopig afgekoeld en zij staat verder hare warmte af aan de tweede buis, waarin nu het vloeibare ammoniak verdampt. Deze toestand duurt, tot de eerste buis van ijs bevrijd en de tweede zich met een ijskorst bedekt heeft, dan wordt de ammoniaktoevoer en tegelijk de luchtcirculatie omgesteld, waardoor de buizen van verrichting wisselen.

Dit systeem wordt met goed gevolg toegepast te Keulen, Elberfeld en te vele andere plaatsen. In de koelkamers blijft het vleesch vele dagen goed, zoodat de slagers voor eenige dagen vleesch in voorraad kunnen hebben, wat het gebruik van een abattoir voor hen veel aantrekkelijker maakt. In ons land ontbreken de koelmachines in de abattoirs. Het gemis wordt gevoeld, maar is niet gemakkelijk

te verhelpen, wanneer de gebouwen er niet van den beginne op ingericht zijn.

Een hoogst merkwaardige inrichting, waar door nog veel sterker afkoeling versch vleesch gedurende een onbepaalden tijd bewaard wordt, is te vinden in Londen. Onder de »Poultry Market», bij West-Smithfield, heeft »The Cold Air Stores Company» gewelven ingericht als refrigerators. Het is een opvolging van korte gangen, elk ongeveer 4 meter breed en 3.5 meter hoog, van elkaar gescheiden door zware deuren; de temperatuur wordt door plotselinge uitzetting van sterk gecompriëerde lucht gebracht en gehouden op -50° . Grootte massa's vleesch van schapen, runderen en wild worden hier bewaard en zijn bij deze koude zoo stijf bevroren, dat zij een klank geven als metaal, wanneer men er op slaat. Er is ruimte voor zeventig duizend geslachte schapen en als een stapelplaats van vleesch is de inrichting reeds van groot nut voor de slaggers in dit gedeelte van de stad. De gewelven zijn evenwel voornamelijk gebouwd in verband met den aanvoer van bevroren vleesch uit Nieuw-Zeeland en andere plaatsen. Deze geschiedt in speciaal hiervoor gebouwde booten, die natuurlijk eveneens van koelruimten voorzien zijn, en heeft gaandeweg zulke proportiën aangenomen, dat hij in 1895 drie en een half millioen geslachte dieren, voornamelijk schapen, bedroeg.

Afkoelingen op kleinere schaal dan bij de genoemde toepassingen worden verkregen door het kunstmatig ijs, dat hoofdzakelijk geleverd wordt door de ijsmachines van de brouwerijen. Het natuurlijke ijs, waarmede Noorwegen en de Alpengletschers Noord-Europa in de jaren 1862—1873 voorzagen, is gaandeweg door het kunstmatig ijs verdrongen. Dit laatste heeft het voordeel van goedkooper en zuiverder te zijn. Laat men uitgekookt water bevriezen, dan heeft men zelfs gesteriliseerd ijs, hetgeen voor het gebruik aan de ziekbedden van belang is. Overigens worden steeds toenemende hoeveelheden gebruikt door slaggers, vischhandelaars, enz, ook in hôtels en op schepen voor het afkoelen en conserveeren van spijzen en dranken. De kweekers van de zijderups in Noord-Italië bewaren de eieren in het ijs, om het uitkomen tegen te houden tot in het voorjaar voldoende voedsel aanwezig is. Zoo kan ook het bloeien van sierplanten door bewaren in afgekoelde ruimten een zekeren tijd worden vertraagd. In chemische fabrieken worden temperaturen van om en bij 0° kunstmatig voortgebracht, om sommige reacties in een bepaalden zin te doen verlopen, om verschillende stoffen te laten uitkristalliseeren, enz.

Zijn deze en dergelijke toepassingen reeds eenige jaren oud, van meer recente dagteekening zijn de pogingen om van veel lager temperaturen voordeel voor de industrie te trekken. In de eerste plaats dienen dus beproven te worden de methoden, welke voor het verkrijgen van deze sterke afkoelingen gebruikt worden en dit brengt ons van zelf op de kryogene laboratoria, waar, volgens dezelfde principes voor zuiver wetenschappelijke doeleinden en met doel het om het absolute nulpunt zooveel mogelijk te benaderen, lage temperaturen worden voortgebracht. Kostbare hulpmiddelen en samengestelde inrichtingen zijn hiervoor noodig en het zijn voornamelijk een viertal laboratoria in Europa die zich in het bezit van deze kunnen verheugen: dat van PICTET in Berlijn, van DEWAR in Londen, van OLSZEWSKY in Krakau en last not least van KAMERLINGH ONNES in Leiden.

Het laboratorium van PICTET is het uitgebreidst; hem is het niet alleen om de zuivere wetenschap te doen, maar voor een groot deel evenzeer om toepassingen op allerlei gebied te vinden. En het is dan ook door den steun van bij de industrie geïnteresseerde maatschappijen, dat hij in staat gesteld wordt op zoo groote schaal te werken. Ook in Engeland stelt men bijzonder belang in den arbeid van DEWAR; nog onlangs werd hem door de *Royal Society* een subsidie van f 4800 verleend, terwijl het Goudsmidsgilde f 12.000 tot zijn beschikking stelde.

Van de beide andere laboratoria, die meer bepaald voor wetenschappelijk onderzoek bestemd zijn, is vooral het Leidsche merkwaardig, zoowel om de resultaten die bereikt worden, als om de groote economie, welke betracht is en die mogelijk werd door de verbeteringen, welke Prof. KAMERLINGH ONNES in de vroeger gebruikte toestellen aanbracht. Waar PICTET 30 à 40 paardekrachten noodig acht, gebruikt ONNES 6 à 8. DEWAR werkt met hoeveelheden aethyleen van 40 K.G. om zuurstof vloeibaar te maken; ONNES weet met 1.5 K.G. aethyleen $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ liter zuurstof vloeibaar te houden. Door zoo in alle richtingen besparingen aan te brengen, slaagde hij er in, met slechts enkele buitengewone toelagen een kryogeen laboratorium te verkrijgen, dat voor wetenschappelijke onderzoekingen het beste van Europa geacht wordt.

Er is natuurlijk geen sprake van, dat een zoo samengestelde inrichting, het uitvloeisel van zooveel studie en nadenken, hier in een kort bestek en zonder teekeningen kan verklaard worden, te meer

daar het belangrijke vooral gelegen is in de détails van de instrumenten, in de onderlinge verhoudingen en schikkingen der toestellen, in de veiligheidsmaatregelen, die getroffen zijn, enz.¹ Toch is het mogelijk in groote trekken aan te geven, hoe de toestellen werken.

Temperaturen beneden -200° kunnen niet op eens bereikt worden; men komt hiertoe slechts tragsgewijze. Te Leiden is het uitgangspunt het in den handel voorkomende vloeibare chloormethyl, waarvan het kookpunt is -23° . Van het reservoir uit wordt het door een buis geperst naar de verdampingsruimte; de uitvloeijing wordt geregeld door een kraan. Dit tweede vat staat in verbinding met een zuigpomp; de weggezogen dampen worden door de pompen weer in het door water afgekoelde reservoir samengeperst en het daar tot vloeistof verdichte chloormethyl is weer gereed om naar het verdampingsvat te vloeien. De circulatie is dus evenals bij de gewone ijsmachines gesloten.

In een tweede soortgelijke circulatie bevindt zich aethyleen. Het reservoir is hier een buis, welke door de verdampingsruimte van het chloormethyl gaat en dus al naar de snelheid, waarmede dit laatste vervluchtigt op eenige temperatuur tusschen -23° en -70° kan afgekoeld worden. Het aethyleen wordt zoo onder een drukking van minder dan 10 atmosferen tot een vloeistof verdicht. Het vloeibare aethyleen wordt door een buis met een kraan geleid naar een tweede verdampingsvat. Een stel pompen bezorgt weer het wegzuigen en verdichten van de dampen. Bij een drukking van 5 mM. kwik kookt aethyleen bij ongeveer -140° , een temperatuur ver beneden de kritische temperatuur van zuurstof, die bij -118° ligt.

Dit laatste gas beweegt zich in een derden gesloten cyclus. Het reservoir ligt in de verdampingsruimte van aethyleen. De pomp, welke hier dienst doet, is de door ONNES gewijzigde pomp van CALLETET; deze werkt zonder schadelijke ruimte en kan zonder gasverlies een drukking uitoefenen van 100 atmosferen. Het vat, waarin de vloeibare zuurstof uitvloeit en zoo noodig weer onder sterk verminderde drukking verdampen kan, is van een zeer eigenaardige constructie, vooral beoogend door een doelmatig contact zooveel mogelijk partij te trekken van de afkoeling door de aethyleenverdamping teweegge-

¹ Een uitvoerige beschrijving wordt gegeven door de *Revue générale des Sciences*, 30 Avril 1896, in een opstel van de hand van E. MATHIAS, Prof. de Phys. à la Faculté des Sciences de Toulouse.

bracht. Ter hoogte van de plaats, waar de vloeibare zuurstof zich verzamelt, zijn diametraal geplaatste dubbelwandige vensters aangebracht, die veroorloven waar te nemen, wat er geschiedt. Bijzondere voorzorgen zijn genomen om de afscheiding van waterdamp op de glazen te voorkomen en ze doorschijnend te houden. Verder zijn alle deelen van de toestellen, waarin de temperaturen zeer laag zijn, zoo goed mogelijk beschermt tegen het opnemen van warmte uit de omgeving. Van de vloeibare zuurstof is bij gewone drukking het kookpunt -184° ; bij een kwikdrukking van 5 à 10 mM. kan de temperatuur tot beneden -200° dalen.

Het feit, dat deze laatste circulatie gesloten is en dus continu werkt, onderscheidt de Leidsche inrichting van die der andere laboratoria. Toch kan het vat geopend worden, zoodat vloeibare zuurstof kan worden weggenomen en men ook in staat gesteld is om stoffen, die men sterk wil afkoelen, in de vloeibare zuurstof te plaatsen.

Zuurstof is een blauwe vloeistof. Lucht, in hoofdzaak een mengsel van stikstof en zuurstof, is in vloeibaren toestand lichtblauw. Misschien is hierin een eenvoudige verklaring te vinden voor de blauwe kleur van het uitspansel.

De laagste temperatuur, die men met zekerheid gemeten heeft, is -243° ; maar OLSZEWSKY heeft temperaturen voortgebracht, die vermoedelijk nog veel dichter bij het absolute nulpunt lagen. Een van de groote moeilijkheden om grootere ruimten zoo sterk afgekoeld te houden is, dat voor warmtestralen van -100° en lager alle bekleedselen volkomen doordringbaar zijn, zoodat geen bedekking van wol of andere slechte warmtegeleiders een bescherming is tegen het opnemen van warmte van buiten. Deze eigenschap zal zeker een groot bezwaar blijken te zijn tegen het bereiken van het absolute nulpunt. DEWAR vond, dat de beste isoleering was een luchtledige ruimte. In dubbelwandige glazen, waar de ruimte tusschen de dubbele wanden luchtledig is gemaakt, kan de afgetapte vloeibare zuurstof aan de open lucht vrij lang bewaard blijven.

In het laboratorium van PICTET te Berlijn zijn slechts twee gesloten cyclussen. Hij kan dus minder lage temperaturen bereiken, daarentegen zijn de koelruimten ingericht voor proeven op grootere schaal. Het zijn horizontale en verticale cylinders met dubbele wanden, waar binnen de laag kokende vloeistoffen meer of minder snel tot verdamping gebracht worden; de temperatuur in den cylinder kan aldus op -135° à -150° gehouden worden.

De werkzaamheden zijn verdeeld over vier afdelingen, waarin achtereenvolgens onderzocht worden de invloed van lage temperaturen op de zuivering van chemicaliën, op het verloop van chemische, van physische en van biologische processen.

Een van de belangrijkste resultaten, in de eerste afdeling bereikt, is wel de bereiding van zuiveren chloroform. De gewone chloroform wordt bij -68.5° grootendeels vast; het schijnt dat in het vloeibaar gebleven deel eenige onzuiverheden achterblijven, althans na eenige malen omkristalliseeren wordt een preparaat verkregen, dat, blijkens de ondervinding in de Berlijnsche ziekenhuizen opgedaan, als bedwelmend middel sneller werkt dan de gewone chloroform, terwijl de onaangename gevolgen, als onpasselijkheid, hoofdpijn, enz. zeldzamer voorkomen. Eveneens worden andere anaesthetica in volkomen zuiverheid bereid.

Cognac kristalliseert beneden -100° volkomen uit. Er wordt beweerd, dat deze bewerking denzelfden gunstigen invloed heeft als het ouder worden en dat dit ook geldt voor verschillende wijnsoorten, welke dus in eenige uren dezelfde verandering zouden ondergaan, waarvoor anders jaren noodig zijn.

In de volgende afdeling zijn eenige belangrijke feiten vastgesteld, volgens PICTET van zeer verre strekking en door hem samengevat in een reeks van publicaties onder den naam van *»Essai d'une méthode générale de synthèse chimique»*.

Zijne redeneering is de volgende: de scheikundige reacties kunnen onderscheiden worden in exothermische (dat zijn die, welke verlopen onder warmteontwikkeling) en endothermische (dat zijn die, welke plaats vinden onder warmteverbruik). De laatsten gaan slechts voort, wanneer steeds warmte van buiten wordt toegevoerd; het verloop van deze heeft men dus in zijne macht, wat bij de eersten niet het geval is. Van tal dezer exothermische reacties weet men evenwel, dat zij ingeleid moeten worden door toevoer van energie in den vorm van warmte, licht of electriciteit; m. a. w. zij zijn in den aanvang endothermisch. Phosphorus ontvlamt eerst in de lucht bij een temperatuur van 60° , zwavel bij 260° , enz.; daar beneden heeft de reactie niet plaats. Het is dus waarschijnlijk, dat die exothermische reacties, welke bij gewone temperatuur reeds beginnen, door sterke afkoeling tot staan kunnen gebracht worden; en werkelijk kon PICTET aantoonen, dat beneden -130° geen enkele reactie meer plaats vond.

Wanneer b.v. geconcentreerd zwavelzuur en gepoederde bijtende

soda ieder voor zich op -125° worden afgekoeld en het vastge- worden zwavelzuur innig met de soda vermengd en samengeperst wordt, dan heeft geen inwerking plaats. Laat men door de vaste massa elektrische vonken slaan, dan komt op den weg van de vonk verbinding tot stand, maar daarbuiten niet. De reactie geschiedt dus alleen onder invloed van vreemde energie en is dus endothermisch geworden. Laat men de temperatuur geleidelijk rijzen, dan treedt, voordat het zwavelzuur gesmolten is, de »*réaction en masse*» in onder sterke warmteontwikkeling. De reactie is dus weer in de exothermische periode gekomen. Tal van voorbeelden worden door PICTET nog genoemd. Zoo wordt bij -130° een alcoholische oplossing van zilvernitraat niet geprecipiteerd door zoutzuur; alcoholische oplossingen van phenolphthaleïne en bijtende potasch geven beneden -100° geen roode verkleuring, enz.

De inwerking van het licht op broomzilverplaten is moeilijker dan eenige reactie door afkoeling te stuiten. Volgens DEWAR zijn photographische platen bij -200° nog gevoelig voor licht.

Verschillende van deze proeven kunnen zonder groote kosten in een gewoon laboratorium herhaald worden, voorzover een afkoeling tot -80° à -90° voldoende is. Cylinders met vloeibaar koolzuur zijn tegenwoordig te krijgen tegen betaling van f 25 voor den cylinder en f 2.50 voor de vulling van 8 K.G. koolzuur. De drukking is bij kamertemperatuur ± 50 atmosferen, terwijl in Duitschland van regeeringswege beproeving heeft plaats gehad op 250 atmosferen. Schroeft men een doelmatige afvoerbuis op, waarom gemakkelijk een doek kan worden vastgebonden en laat men door geleidelijk opendraaien van de schroefkraan uit den naar voren hellenden cylinder het koolzuur in den doek uitstroomen, dan wordt door verdamping van een deel van het koolzuur zooveel warmte aan het overige deel onttrokken, dat het tot een sneeuwachtige massa vast wordt.

Deze feiten zijn reeds lang bekend, maar vermoedelijk weten nog niet alle vakgenooten, dat de kosten voor deze proeven zoo gering zijn en de behandeling zoo eenvoudig is. Beschikt men over een pers, dan kan men, volgens de door LANDOLT (*Deutsche Chem. Ber.*, XVII, 309) opgegeven manier, gemakkelijk cylinders vast koolzuur van elke willekeurige grootte maken, die vrij duurzaam zijn. LANDOLT nam waar dat een dergelijke cylinder van 25 m.M. doorsnede en 26.8 m.M. hoogte, wegende 15.63 gr., eerst na 1 u. 40 min. geheel vervluchtigd was.

Wordt het vaste koolzuur met drogen van te voren afgekoelden aether vermengd, dan verkrijgt men zonder bezwaar een afkoeling tot -80° en nog lager, wanneer door een pomp de verdamping bevorderd wordt. Met dit mengsel kan men ook herhalen de proeven door TYNDALL beschreven in zijn bekend boek »*Heat a mode of motion*": het laten bevroren van water in een gloeienden kroes en het doen bevroren van kwik met het daaropvolgende ontdooien van het kwikblok in water, waarbij elke afvloeiende druppel een ijsbuis om zich heen vormt.

Brengt men het genoemde mengsel in een koelvat, hetwelk men doelmatig verkrijgt door twee niet te kleine bekeerglazen in elkander te zetten en de ruimte tusschen de wanden met watten op te vullen, dan kan men verschillende stoffen tot op -80° afkoelen; de temperatuur wordt bepaald met een alcoholthermometer. Worden b.v. stukjes marmer en geconcentreerd zoutzuur in afzonderlijke reageerbuisen afgekoeld en daarna bij elkander gevoegd, dan heeft geen werking hoegenaamd plaats. Nog treffender is het volgende experiment. Laat men een stukje natrium, aan een metaaldraad bevestigd, in een reageerbuisje eenigen tijd in de genoemde ruimte en brengt het daarna in het op -80° afgekoelde zoutzuur, dan blijft de waterstofontwikkeling geheel uit. Wordt het buisje uit den afkoeler genomen, dan treedt na eenigen tijd de bekende heftige reactie in onder vuurverschijnselen, waarbij de reageerbuis geregeld springt.

In een reeks van proeven is dus gebleken, dat voor elke reactie een temperatuurgrens te vinden is, beneden welke zij slechts met behulp van vreemde energie geschiedt.

PICTET komt nu verder tot de volgende consequenties, welke ik voor een deel met zijn eigen woorden zal teruggeven.

»Lorsque dans un laboratoire aux températures ordinaires on mélange les divers réactifs ensemble, il est souvent très difficile de prévoir l'issue de la combinaison. Chaque réaction élémentaire apporte avec elle son énergie, qui n'est pas éliminée et permet à d'autres réactions plus complexes de se manifester, celles-là, elles aussi, interviennent pour établir de nouvelles relations dynamiques entre ces substances diverses, en voie de formation et de ce conflit général, de cette confusion mécanique, sort le plus souvent un mélange contenant un peu de tout ce qui a pu se former en route! La température s'est quelquefois élevée à plus de 100° , l'état naissant de certains corps, associé aux énergies calorifiques disponibles, fait de la réaction totale

un vrai chaos; bien habile le chimiste qui peut prévoir dans ces conditions ce qu'il trouvera dans son creuset."

Weet men evenwel voor elke reactie de laagste temperatuur, waarbij zij zonder hulp van vreemde energie begint, dan zal voor de bereiding van elke verbinding de meest doelmatige temperatuur kunnen opgezocht worden. De rol van de lage temperaturen is een dubbele: aan den eenen kant verlammen zij alle reacties, behalve die welke men wil voortbrengen, aan den anderen kant verhinderen zij, door de ontwikkelde warmte, naarmate zij ontstaat, weg te voeren, dat de temperatuur rijst en versturende reacties begunstigt, die men niet zou kunnen beheerschen.

Door eenige voorloopige proeven op het gebied van de organische scheikunde bleek, dat in elk geval de verhouding van de gevormde producten belangrijk kon worden gewijzigd. Het is duidelijk, dat volkomen zekerheid van handeling eerst te verkrijgen is, wanneer een zeer uitgebreid stelselmatig onderzoek heeft plaats gehad, waarbij voor een groot aantal reacties de bovengenoemde minimumtemperatuur bepaald is. Naarmate men over een grooter aantal gegevens beschikt, zal men des te meer naderen tot den idealen toestand, waarbij men om een verbinding uit hare bestanddeelen op te bouwen, met zekerheid weet langs welken weg en onder welke omstandigheden dit doel het beste te bereiken is met uitsluiting van alle bijreacties.

Eveneens interessant is de studie van het verloop der physische eigenschappen bij zeer lage temperaturen. In het Leidsche laboratorium stelt men zich o. a. ten doel de isothermen van de waterstof bij deze temperaturen te bepalen en men hoopt het daarbij zoover te brengen, dat de vloeibare waterstof in open vaten te behandelen is, zooals het reeds met de zuurstof gelukte. DEWAR kon door het onderzoek van den electricischen geleidingsweerstand der zuivere metalen bevestigen, dat hij evenredig is met de absolute temperatuur en dus bij -273° vermoedelijk nul zal zijn. Hij nam ook het merkwaardige feit waar, dat van verschillende gekleurde stoffen zooals menie, kwikjodide, kwiksulphide, enz. door sterke afkoeling de kleur aanzienlijk lichter wordt. Voor vele stoffen ondergaat dus de specifieke absorptie groote veranderingen bij lage temperaturen tot -190° toe. Nog werden onderzoekingen gedaan over den invloed van lage temperaturen op de cohesie van metalen, op den magnetischen toestand van verschillende stoffen, enz.

PICLET kon in verband met het diathermaan zijn van alle stoffen

voor warmtestralen van temperaturen beneden omstreeks -100° bijzondere afwijkingen waarnemen in de gewone kristallisatieverschijnselen. Voor de bijzonderheden en zijn theoretische verklaring moet ik verwijzen naar het door hem gepubliceerde in de *Arch. des Sciences phys. et nat.* van de jaren 1892—1894. Hij toonde ook aan dat de phosphorescentieverschijnselen bij sterke afkoeling ophielden.

Wat in de vierde afdeeling van PICTET's laboratorium waargenomen is over den invloed van lage temperaturen op dieren en planten is, voorzoover het onderzoek op warmbloedige dieren betreft, in dit tijdschrift reeds in hoofdzaak medegedeeld door Dr. DOIJER VAN CLEEFF in een opstel, getiteld »*Frigotherapie*», waar ook melding gemaakt wordt van PICTET's verwachtingen over deze nieuwe geneeswijze: behandeling van lijders aan digestiestoornissen door een verblijf in sterk afgekoelde ruimten.

Het is van belang naar aanleiding hiervan te vermelden, dat de laagste temperaturen, die in de natuur zijn waargenomen, voorkwamen in Oost-Siberië; te Werchojansk werd in een winternacht van 1871 -62° C. en in 1885 zelfs -68° C. geconstateerd. NANSEN deelt in het verslag van zijn poolreis mede, dat de laagste temperatuur, die hij waarnam, -52° C. was. »In weerwil hiervan», schrijft hij, »en hoewel er zelfs bij zulk een koude dikwijls wind stond, gevoelden we ons zeer behaaglijk bij onze tochten in de open lucht, waarbij we goede wollen kleeding droegen en overjassen, die »windproof» bleken. Alle deelnemers zijn gedurende de geheele expeditie volkomen gezond gebleven.»

Merkwaardige resultaten leverde het onderzoek bij koudbloedige dieren op. Wanneer men visschen bij -8° tot -15° liet invriezen, zoodat zij in een compact ijsblok waren ingesloten, dan bevonden zich alle organen in stijf bevroren toestand en de uitgebroken visschen waren geheel broos. Liet men het blok evenwel langzaam ontdooien, dan leefden zij weer op en zwommen vroolijk rond. In de natuur schijnt dit ook voor te komen, als bij sterke aanhoudende vorst de kleinere vijvers geheel bevrozen en de visschen dikwijls weken lang in het ijs opgesloten blijven. Een afkoeling beneden -20° wordt door visschen niet verdragen, maar lager georganiseerde wezens bieden nog langer weerstand. Zoo verdragen kikvorschen een temperatuur van -28° , duizendpooten van -50° , slakken van -120° en bacteriën van -200° . Eieren van de zijderups kunnen tot -40° worden afgekoeld, zonder dat zij schade ondervinden; daarentegen

kwamen eenige in de eieren aanwezige parasieten om. Men kan op deze wijze gevaarlijke infectieziekten, waaraan de zijderupsen dikwijls lijden, tegengaan. Volgens PICTET maken de kweekers van de zijderups sedert eenigen tijd met voordeel van deze behandeling gebruik.

Bovenstaande feiten geven nog aanleiding tot de volgende overwegingen. Wanneer een slak tot -120° afgekoeld is, kan men voor zeker aannemen, dat alle vloeistof stijf bevroren is en, daar zonder vloeibaar water het leven niet bestaan kan en bovendien bewezen is, dat bij deze temperatuur bijna alle reacties ophouden, meent PICTET veilig te mogen beweren, dat het tot een volledigen stilstand van de levensprocessen is gekomen, m. a. w. dat het dier dood is. Toch ziet men het herleven, wanneer de temperatuur geleidelijk weer gaat rijzen. Het feit, dat in een gestorven organisme het leven weer begint, als de omstandigheden hiervoor gunstig zijn, zou een nieuwen blik geven op het geheimzinnig geheel van verschijnselen en verrichtingen, dat men leven noemt.

Evenwel zijn de conclusies van PICTET niet zonder tegenspraak gebleven. VERWORN, in zijn onlangs verschenen »*Allgemeine Physiologie*» de proeven van PICTET besprekend, erkent hare beteekenis en het verrassende van de uitkomsten; hij geeft ook toe, dat PICTET belangrijke argumenten voor zijn bewering kan aanvoeren. Theoretisch is er evenmin iets tegen deze onderstelling; wanneer men ziet, dat met dalende temperatuur de energie van de levensprocessen steeds meer afneemt, is het niet buitengesloten, dat er een punt bereikt wordt, waar ze geheel ophouden. »Maar», zegt VERWORN, »om met zekerheid deze vraag uit te maken, ontbreken tot nu toe de beslissende experimenten. Eerst als mocht blijken, dat levende materie in bevroren toestand jaren lang levensvatbaar blijven kan, zooals zekere organismen in gedroogden toestand jaren, ja eeuwen lang levensvatbaar kunnen blijven, eerst dan zou de waarschijnlijkheid, dat het leven in de bevroren organismen werkelijk stilstaat, zoo goed als zeker zijn. Voorloopig ontbreken deze bewijzen nog. Een feit verder, dat slecht te rijmen schijnt met de onderstelling van een volledigen stilstand, is de door PICTET gedane waarneming, dat organismen, die tot ijs bevroren zijn, tegen een dalen van de temperatuur over een bepaald punt niet meer weerstand bieden. Stond het leven werkelijk absoluut stil, dan is moeilijk te begrijpen, waarom een verder dalen van de temperatuur nog van invloed zou zijn. Wij moe-

ten dus voorloopig nog afzien van een definitieve oplossing van de vraag naar het absolute stilstaan van het leven in de koude."

En geen wonder, dat er nog tal van vragen te beantwoorden zijn op een terrein betrekkelijk pas zoo kort in bewerking. De verkregen resultaten zijn reeds zeer belangrijk en in elk geval heeft men de voldoening, dat men naar beneden toe het gebied van de temperaturen, die men beheerschen kan, aanmerkelijk heeft uitgebreid, zooals het naar de andere zijde verruimd is door MOISSAN, die in zijn electricischen oven zonder bezwaar temperaturen van 3500° voortbrengt. Wanneer men bedenkt hoe grooten invloed de temperatuur op het verloop van de verschijnselen heeft, dan is veilig te voorspellen, dat naar beide richtingen het onderzoek nog veel merkwaardigs aan het licht zal brengen.

Utrecht, 18 Januari 1897.
