4

ISOTHERMEN VAN WATERSTOF.

C. BRAAK.

ISOTHERMEN VAN WATERSTOF.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO. — LEIDEN.

ISOTHERMEN VAN WATERSTOF.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. J. J. HARTMAN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN

OP

Donderdag 2 April 1908, des namiddags te 4 ure,

DOOR

CORNELIS BRAAK,

GEBOREN TE OUDORP.

LEIDEN — EDUARD IJDO
1908.

AAN MIJNE OUDERS.

Bij het voltooien van dit proefschrift betuig ik mijn hartelijken dank aan de Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik heb genoten.

In het bijzonder geldt deze dank U Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, *Hooggeachte Promotor, voor hetgeen ik onder Uwe opwekkende leiding heb geleerd, en voor de groote welwillendheid, die ik zoowel bij mijn experimenteel onderzoek als bij de samenstelling van dit proefschrift van U mocht ondervinden.*

INHOUD.

INLEIDING.

De isothermebepalingen, waarover dit proefschrift handelt, en waarover reeds verschillende Mededeelingen [1]) in de Kon. Akad. van Wetensch. werden gedaan, vormen een deel van den arbeid te Leiden ondernomen om voor de kennis van de toestandsvergelijkingen bij lage tenperaturen gegevens van de noodige nauwkeurigheid te verkrijgen.

Over dit werk is reeds in het proefschrift van SCHALKWIJK [2]) en in Mededeelingen van KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN [3]) bericht voor zoover het metingen bij 0° en gewone temperatuur betrof, waarbij vergelijking en aansluiting bij de bepalingen van AMAGAT [4]) op den voorgrond trad. In dit proefschrift worden voornamelijk de bepalingen in het gebied der lage temperaturen behandeld. Zij vallen voor een groot gedeelte in hetzelfde temperatuurgebied als de isothermen van WITKOWSKI [5]; dit stelt tot een gewenschte onderlinge contrôle in staat.

De bepalingen zijn verricht bij een aantal temperaturen tusschen $+ 100°$ en $- 217°$ gelegen. Bij de nauwkeurigheid, die bij de calibraties, de temperatuur- en drukbepaling, zoowel als bij de overige afzonderlijke metingen werd nagestreefd, stelde ik mij ten doel eindresultaten voor de isothermepunten te verkrijgen, waarvan de fout $\frac{1}{2000}$ van de totale waarde

[1]) Nos. 95*e*, 97*a*, 97*b*, 99*a*, 100*a*, 100*b*, 101*a* en 101*b*.

[2]) Med. No. 70 uit het Nat. Lab. te Leiden.

[3]) Nos. 69 en 78.

[4]) Annales de Chim. et de Phys., 6e Série. t. XXIX.

[5]) Bulletin de l'Acad. d. Sc. de Cracovie. juin 1905.

niet of slechts zeer weinig overschrijdt. Om dit te bereiken, werden in de eerste plaats voor de volume-, de druk- en de temperatuurbepaling contrôlemetingen verricht. Tevens werd een gedeelte der isothermebepalingen herhaald met andere toestellen. Op deze wijze werd de invloed van systematische fouten tot een minimum teruggebracht. De uitkomsten wijzen er op, dat de hierboven toegelaten grens van $\frac{1}{2000}$ niet of slechts weinig is overschreden.

Hierdoor was het mogelijk het gedrag van waterstof tot — 217° zeer bevredigend vast te stellen en konden gegevens worden verkregen, die zoowel voor de temperatuurbepaling in het algemeen, als voor de kennis van den moleculairen toestand van het onderzochte gas van belang zijn.

De eerste hoofdstukken bevatten een uiteenzetting betreffende de temperatuur- en drukmeting en verdere voorbereidende bepalingen. In het vijfde hoofdstuk zijn de isothermebepalingen behandeld met eenige er onmiddellijk uit voortvloeiende beschouwingen. Verdere resultaten zijn in het zesde hoofdstuk vereenigd. Dit zijn de correcties voor de aflezingen van den waterstofthermometer van constant volume tot de absolute temperatuurschaal en de afleiding van het absolute nulpunt, door middel van de hellingen der pv_A-lijnen bij 0° en 100°. Het zevende hoofdstuk bevat de toetsing van de toestandsvergelijkingen van Van der Waals en Reinganum aan de verkregen uitkomsten Zij geeft antwoord op de vraag, in hoeverre de grootheden a en b van Van der Waals met de temperatuur veranderlijk zijn, en geeft aan, dat deze veranderingen, wat b betreft, zich met de beschouwingen van Reinganum laten in overeenstemming brengen.

HOOFDSTUK I.

De Temperatuurmeting.

§ 1.

Van de metingen, die voor het bepalen van isothermen bij lage temperaturen moeten worden verricht, zijn nauwkeurige temperatuurbepalingen het moeielijkst en eischen de meeste voorzorgen. Vooral het constant houden der temperaturen vraagt zeer bijzondere hulpmiddelen, maar kan dan ook inderdaad worden verkregen. Deze bepalingen zijn er in de eerste plaats op gericht, evenals voor boven 0° C. het geval is, de temperaturen vast te leggen door middel van een bepaalde temperatuurschaal, waarvoor in den regel van de aflezingen van den gasthermometer van constant volume wordt gebruik gemaakt.

Deze temperatuurschaal heeft boven andere het voordeel, dat ze het minst van alle van de absolute schaal afwijkt en er tusschen beide een eenvoudig verband bestaat. Met de noodige experimenteele gegevens, waartoe ook de in dit onderzoek verkregen resultaten kunnen bijdragen, kan deze reductie tot de absolute schaal gemakkelijk worden uitgevoerd.

Ofschoon in het algemeen als thermometergas helium de voorkeur zou verdienen boven waterstof, was, afgezien van de omstandigheid, dat dit laatste gas gemakkelijker zuiver is te verkrijgen, het voor dit onderzoek in het bijzonder aangewezen, omdat de bepalingen met den gasthermometer en de isothermebepalingen met hetzelfde gas verricht, elkaar op geschikte wijze konden aanvullen.

§ 2. *Beschrijving der toestellen.*

Als voornaamste hulpmiddel voor metingen bij lage temperaturen dienen de cryostaten te worden vermeld, waarvan de inrichting hier slechts in het kort zal worden besproken. Op plaat II vindt men haar schematisch voorgesteld.

De cryostaat bestaat uit een vacuumglas van ongeveer 12 cm. inwendige middellijn, waarvan met de uiterste zorg de ruimte tusschen de beide wanden is luchtledig gemaakt en waarin zich bevindt een roertoestel, die zich om een metalen cilinder op en neer kan bewegen. De binnen dezen cilinder overblijvende ruimte is voor de verschillende meettoestellen beschikbaar. De roertoestel doet in het bad een sterke rondgaande beweging ontstaan, buiten den roercilinder naar boven, binnen naar beneden.

De invloeden, die op de temperatuurverdeeling in het bad schadelijk werken, zijn in hoofdzaak van tweeërlei aard. De eerste is het naar beneden zinken der koudere vloeistof wegens dichtheidverschillen. De tweede is het gevolg van de warmteonttrekking door verdamping aan het oppervlak en de warmtetoevoer van beneden; daar wegens het hydrostatische drukverschil in de vloeistof de onderste lagen onder een hoogeren druk koken, zal deze tweede oorzaak ten gevolge hebben, dat de temperatuur van boven naar onder toeneemt. Beide invloeden heffen elkaar dus gedeeltelijk op. De eerste is in den regel de grootste, nl. steeds wanneer de vloeistof onder niet te geringen druk kookt. Zoo bleek, dat wanneer na een meting in zuurstof bij —217° de vloeistof een uur lang rustig bleef staan, de temperatuur aan het vloeistofoppervlak die van het kookpunt van zuurstof te zijn, terwijl ze beneden in het bad beneden —200° was gebleven.

Dit zal moeten worden toegeschreven aan den geringen warmtetoevoer van buiten. Inderdaad blijkt per uur door verdamping het vloeistofoppervlak in den regel niet meer dan 1 cm. te dalen. Hierbij kan nog worden opgemerkt, dat de verdamping afneemt bij daling der temperatuur, hetgeen misschien moet worden toegeschreven aan een betere werking

van het vacuumglas, doordat het luchtledig tusschen de beide wanden door de lagere temperatuur wordt verhoogd en daardoor de warmtegeleiding van het nog overgebleven gas met de temperatuur afneemt.

Het is niet uitgesloten, dat bij het werken met vloeistofbaden, kokende onder zeer sterk gereduceerden druk, zooals bij —217° met zuurstof onder 3 mm. kwik, de tweede invloed overweegt, aangezien bij zulke lage drukken een kleine dampspanningsverandering met een groot temperatuursverschil overeenkomt Dat echter in dit geval deze laatste invloed den eersten niet zoo sterk overtreft, dat hij de roerinrichting onvoldoende zou maken, werd door meting aangetoond. Een thermoelement, achtereenvolgens geplaatst boven en onder in het vloeistofbad, bleek geen merkbaar verschil in temperatuur aan te wijzen. Daar bij de metingen de verschillende toestellen op gelijke hoogte in het bad zijn geplaatst, behoeft derhalve voor fouten ten gevolge van onregelmatige temperatuurverdeeling in het bad, niet de minste vrees te bestaan.

Het constant houden van de temperatuur geschiedt door regeling van den druk, waaronder de vloeistof kookt. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de aanwijzingen van een weerstandsthermometer, die tevens voor temperatuurmeting dienst doet. Er wordt zorg gedragen, dat een gevoelige galvanometer, in de weerstandsleiding geplaatst, slechts geringe schommelingen om zijn evenwichtsstand maakt. Het blijkt, dat afwijkingen die met meer dan 0°.01 overeenkomen, gemakkelijk te voorkomen zijn.

De thermometer, voor dit onderzoek gebruikt, bezat ongeveer dezelfde inrichting en afmetingen als die, welke gediend heeft voor de bepalingen van Kamerlingh Onnes en Boudin omtrent den gemiddelden spanningscoëfficient van waterstof tusschen 0° C. en 100° C., beschreven in Med. N°. 60 uit het Nat. Lab. te Leiden. De inrichting ervan is zoodanig, dat ze met behoud van een groote nauwkeurigheid, voldoet aan de eischen, die voor metingen bij lage temperaturen moeten worden gesteld. Het geheel is gemakkelijk verplaatsbaar, zoodat

het zonder bezwaar kan worden overgebracht naar de kamer, waar de zuivere waterstof wordt bereid en naar de toestellen, die dienen voor het verkrijgen van constante lage temperaturen. De bewegelijke verbinding tusschen het thermometerreservoir en den volumenometer, door middel van een staalcapillair verkregen, stelt in staat den thermometer in en uit den cryostaat of in ijs te plaatsen, zonder gevaar voor breken of beschadigen. Evenzoo wordt de elasticiteit van den toestel verhoogd door de bewegelijke verbinding door middel van een caoutchoucslang van den volumenometer met den open manometer eenerzijds en met den vacuummanometer anderzijds.

Het thermometerreservoir, vervaardigd uit Jenaglas, heeft een volume van ongeveer 82 cm^3. Dat is het maximumvolume, dat bij de tegenwoordige inrichting in den cryostaat beschikbaar blijft. Het reservoir eindigt in een glazen steel die boven den kap van den cryostaat uitsteekt. Daar de temperatuur in den cryostaat boven het bad van onder naar boven sterk verandert, en een nauwkeurige bepaling van het temperatuursverloop telkens een afzonderlijk onderzoek zou eischen, is de doorsnede van den steel zeer gering gemaakt (0,0779 mm^2.), om den invloed van de temperatuur zoo klein mogelijk te doen zijn; zoowel theoretisch als experimenteel werd nagegaan, of de inwendige wrijving van het gas in deze nauwe capillair niet te groot werd, de communicatie bleek echter volkomen voldoende. De theorie leert n l., dat voor het tot stand komen van een drukvereffening van 1 cm. tot 0.001 cm. het door de capillair stroomende gas 0.1 sec. noodig heeft, het kwik in den manometer 4 sec. Experimenteel werd nagegaan hoe in den thermometer een dergelijk drukverschil zich vereffent. Men krijgt hierbij de beide invloeden te zamen. De tijd, noodig voor genoemde vereffening, bedroeg 25 sec. Dit grootere bedrag zal waarschijnlijk zijn toe te schrijven aan den invloed van de vernauwing bij de glazen kraan. Het evenwicht blijkt echter meer dan voldoende snel bereikt te worden.

De glazen steel is met den volumenometer verbonden door middel van een staalcapillair, die een lengte van 1.50 M. bezit en een in-

wendige middellijn van ongeveer 0.8 mm. Deze wordt electrisch gegloeid, afgekoeld en schoongemaakt, vervolgens van buiten met olie ingesmeerd. De olie wordt nu als een roestwerend vernis op de capillair vastgebrand door opnieuw, maar minder sterk, te verwarmen; door langzame afkoeling wordt daarna het broos worden tegengegaan. De laatste bewerking wordt nog eens herhaald. De capillair wordt vervolgens op een druk van 100 atmosferen beproefd, aangezien soms kleine porien er in voorkomen.

De verbinding met de glascapillair eener- en het volumenometergedeelte anderzijds geschiedt door middel van stalen kapjes. De eerste verbinding wordt met lak, de andere met Cailletet-kit gemaakt Voor de eerste verbinding is aan de glascapillair een verwijding geblazen, zoodanig, dat tusschen de staalcapillair en het glas een afstand van minstens 0.6 mm. overblijft. Is de afstand geringer dan stijgt de lak moeilijk in de tusschenruimte op en men verkrijgt geen effen oppervlakte, zoodat het volume moeielijk nauwkeurig is te bepalen. Tevens bestaat dan de kans, dat de afsluiting onvoldoende is. Wat betreft de verbinding met het volumenometergedeelte, heeft de Cailletet-kit boven lak dit voor, dat ze niet scheurt bij het afkoelen, hetgeen bij de betrekkelijk groote doorsnede der te verbinden deelen (middellijn 9 mm.) de volkomen afsluiting twijfelachtig zou maken. De kit is betrekkelijk zacht. De stalen dop wordt daarom tegen afschuiven door een paar koperdraden ondersteund. Het kitten van het volumenometergedeelte vereischt zeer groote omzichtigheid. De ruimte tusschen het staal en het glas moet geheel gevuld zijn, maar ook niet meer dan dat, daar het te ver indringen van de kit, moeielijk te bepalen volumecorrecties zou meebrengen en wellicht de stalen punt onzichtbaar zou maken. Teneinde in staat te zijn het opstijgen van de kit te regelen, wordt gebruik gemaakt van een inrichting, waarmee de druk in den toestel kan worden veranderd.

Langs de staalcapillair is nog een staaldraad aangebracht om de eerste tegen knikken te beschermen.

Het volumenometergedeelte bestaat uit een cilindrische glazen buis, die van te voren nauwkeurig is gecalibreerd. De doorsnede is zoo gekozen, dat een maximum van nauwkeurigheid is bereikt, met het oog op de capillaire neerdrukking aan den eenen en de volumemeting aan den anderen kant. Onderaan is een verwijding geblazen, die dient om bij het vullen, dat onder atmosferischen druk geschiedt, het meerdere gas te bevatten, dat noodig is om den nulpuntsdruk in den toestel op ongeveer 1100 mm. te kunnen brengen. Onder de verwijding bevindt zich een zijbuis met glazen kraan met geslepen tap, waardoor de vulling geschiedt. Daarop volgt een luchtvanger en driewegkraan. Deze laatste moet met bijzondere zorg worden behandeld, aangezien het niet goed fungeeren van deze kraan een nieuwe vulling noodzakelijk maakt. Zij moet zorgvuldig zijn afgewerkt, zoodat ze reeds bij zacht aandrukken goed sluit. Hierdoor wordt voorkomen, dat na verloop van tijd het vet wordt weggedrukt en de kraan niet meer afsluit. Er moet verder op worden gelet, dat het kwik in de doorboring van de kraan geen belemmering ondervindt.

Onder de kraan is een caoutchoucslang van ongeveer 1 M. lengte bevestigd, die de verbinding vormt met den open manometer. Zij is aan weerskanten met lak aan het glas bevestigd, maar zoo, dat de lak niet met het kwik in aanraking komt. Van te voren is ze met kalioplossing uitgekookt en met dubbelgedistilleerd kwik behandeld. Aangezien caoutchouc lucht eenigermate doorlaat, moet bij de metingen worden zorg gedragen, dat de slang zoo kort mogelijk onder vacuum staat en derhalve na de metingen bij lage temperatuur zoo spoedig mogelijk opnieuw overdruk worden gemaakt. Tegen uitzakking wordt de slang met band omwonden.

De manometer heeft dezelfde doorsnede als de volumenometer, met het oog op de correctie voor de capillaire neerdrukking. Door middel van een glazen buis is hij verbonden met een kwikbarometer en een in ijs geplaatst luchtreservoir, dat voor het onderhouden van een constanten druk in den toestel uitstekende diensten bewijst. De barometer is, nadat hij met dubbel gedistilleerd kwik was gevuld, in vacuo zorgvuldig uitgekookt.

De hierboven beschreven inrichting, waarbij een van den dampkringsdruk onafhankelijk systeem wordt verkregen, heeft groote voordeelen, vooral bij metingen, die betrekkelijk langen tijd vorderen. De druk kan zonder moeite constant worden gehouden. Het voordeel hiervan springt vooral in het oog, wanneer men nagaat welke moeite CHAPPUIS [1]) bij zijne bekende onderzoekingen met gasthermometers ondervond, waarbij sterke wind soms het waarnemen geheel onmogelijk maakte.

Een van den dampkringsdruk onafhankelijk systeem werd ook verkregen door WIEBE en BÖTTCHER [2]) bij hunnen luchtthermometer, waar de lange gesloten manometerbuis den barometer overbodig maakte. Het was hun echter moeielijk een voldoend vacuum boven in den manometer te verkrijgen. Tevens moesten zij bij het werken bij hooge temperaturen wegens de te groote lengte der manometerbuis tot een open manometer hunne toevlucht nemen.

Het systeem met een gesloten vacuummanometer is om deze reden voor het meten bij lage temperaturen gemakkelijker toepasselijk. Door TRAVERS, SENTER en JACQUEROD [3]) werd een dergelijke opstelling voor onderzoekingen bij lage temperaturen gebruikt. Een nadeel is de betrekkelijk groote hoogte van de bovenste kwikmeniscus bij de nulpuntsbepaling ($\pm$ 1100 mm.), waardoor men genoodzaakt is voor de nauwkeurige afstandsbepaling der beide menisci zeer bijzondere maatregelen te nemen. Deze overweging heeft er toe geleid, het hierboven beschreven systeem toe te passen, waarin manometer en barometer zijn gescheiden. Hierdoor heeft men weliswaar twee hoogtemetingen meer te verrichten, daarentegen kunnen alle aflezingen zonder bijzondere hulpmiddelen worden gedaan met den uiterst betrouwbaren kathetometer van de Société Genevoise. Een ander bezwaar van de inrichting door TRAVERS gebruikt, schijnt ons de omstandigheid, dat groote hoeveelheden

---

[1]) Etudes sur les thermomètres à gaz, Bureau Internat. des Poids et des Mesures T. VI.

[2]) Zeitschr. f. Instrkde. 10, 16.

[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. Series A, vol. 200.

kwik achtereenvolgens in en uit den manometer worden gebracht, waardoor de in het kwik aanwezige lucht tot bederven van het vacuum kan leiden. Tevens is van een lange kwikkolom de temperatuur minder gemakkelijk te bepalen dan van twee kortere.

Genoemde bezwaren kunnen worden overwonnen, wanneer eenerzijds voor de nulpuntsbepaling de beschreven inrichting wordt behouden, en voor het meten bij lage temperaturen van den vacuummanometer wordt gebruik gemaakt Hiertoe is bij onzen thermometer aan de caoutchoucslang een aftakking gemaakt, die met een dergelijke slang met den vacuummanometer in verbinding staat (zie Pl. I fig. 1). Deze is zoo lang gemaakt, dat de caoutchoucverbinding steeds onder overdruk blijft, om indringen van lucht te voorkomen Tevens is een luchtvanger aangebracht. Op de teekening is de manometer over de geheele lengte even wijd voorgesteld. Een wijd gedeelte is echter klaarblijkelijk slechts in het bovenste gedeelte vereischt, aangezien alleen daar de instelling plaats heeft. Deze inrichting stelt in staat, bij een meting bij lage temperatuur den druk op twee wijzen te bepalen, waardoor men tevens tot een gewenschte contrôle in staat is. Bij de eerste serieën was de vacuummanometer nog niet aan het systeem toegevoegd, slechts werd deze bij de laatste metingen gebruikt.

§ 3. *Het opstellen en vullen van den thermometer.*

De glazen onderdeelen van den thermometer werden met sterk salpeterzuur uitgekookt [1]) en daarna met verdunde kalioplossing en herhaalde malen met dubbel gedistilleerd water behandeld. De staalcapillair wordt met lucht onder hoogen druk doorgeblazen en met dubbel gedestilleerd kwik behandeld.

Daarna [2]) worden de deelen op de reeds vroeger aangegeven

---

[1]) Dit uitkoken mag slechts korten tijd geschieden, aangezien het glas anders veranderingen ondergaat, zoodanig, dat het niet meer geblazen kan worden zonder te springen.

[2]) Voor het calibreeren der onderdeelen vergelijke men het derde hoofdstuk.

wijze verbonden. Eerst worden nu de manometerbuizen met kwik gevuld. Daartoe wordt de open manometer boven luchtdicht afgesloten, en tevens de caoutchoucslang, die de verbinding vormt tusschen open- en vacuummanometer, zoo dicht mogelijk bij dezen laatsten met een klem dichtgeknepen, nadat eerst door een geringe zuiging het gedeelte van de leiding van de klem naar den vacuummanometer met kwik uit dezen laatsten gevuld is. Het overige deel der manometerbuizen wordt nu zorgvuldig geëvacueerd. Nu wordt door het losdraaien van de hierboven vermelde klem met kwik uit den vacuummanometer de leiding gevuld tot aan het glazen T stuk l_0 (zie Pl. I, fig. 1) onder aan den open manometer, waarbij zorg wordt gedragen, dat de buis naar boven helt om luchtbellen en onreinheden, die aan het caoutchouc mochten zijn blijven hangen, mee te voeren De vulling van het overige deel geschiedt door de driewegkraan k, waarbij weer aan de caoutchoucbuis een helling naar boven wordt gegeven.

Het reservoir met staalcapillair en volumenometergedeelte wordt nu leeggepompt, daarna het kwik opgedreven tot in de luchtvanger en vervolgens opnieuw de overige deelen leeggepompt met de uiterste zorg. Door de geringe doorsnede van de glascapillair stroomt het gas, zoodra een tamelijk goed vacuum is bereikt, slechts zeer langzaam toe, zoodat het wenschelijk is geruimen tijd den toestel geëvacueerd te laten staan, alvorens tot de vulling over te gaan. Zoowel de staalcapillair als de glazen onderdeelen worden flink verwarmd om lucht en vooral vocht van de wanden te verwijderen. De staalcapillair mag echter niet tot gloeiing worden verhit (zie § 2). Een dun laagje vocht, zooals zonder bijzondere voorzorgen zich op alle voorwerpen afzet, en dat eerst bij betrekkelijk sterke verwarming (200°) geheel loslaat, blijkt namelijk in hooge mate de eigenschap te bezitten gassen op te nemen [1]). Hierdoor zou verontreiniging van het thermometergas of schadelijke veranderingen in den nulpuntsdruk (zie § 9) het gevolg kunnen zijn.

---

[1]) Zie BUNSEN. Wied. Ann. 24. p. 321.

De toestel wordt nu met waterstof gevuld, opnieuw geëvacueerd en weer gevuld Indien de tijd zulks toelaat, wordt daarna nog eens dezelfde bewerking herhaald. Tevens verdient het aanbeveling, den toestel vóór het laatste leegpompen eenigen tijd geheel of gedeeltelijk met gas gevuld te laten staan, opdat vreemde bestanddeelen door diffusie van den wand loslaten.

§ 4. *De waterstof.*

De waterstof, voor het vullen van den thermometer gebruikt, werd op tweeërlei wijze bereid. In den beginne werd gebruik gemaakt van electrolytisch bereide waterstof, door ontleding van zoutzuur van 20 % verkregen [1]). De voltameter was luchtdicht afgesloten, zoodat geen vreemde gassen in de electroliet konden oplossen, en in den geheelen toestel een geringe overdruk was te verkrijgen Dit laatste is noodig om te voorkomen, dat door een van de vele verbindingen lucht naar binnen lekt Het ontwikkelde gas wordt achtereenvolgens gezuiverd door kalioplossing, sterk zwavelzuur en phosphorpentoxyde. Zoowel het zoutzuur als de zuiveringsvloeistoffen zijn van te voren met waterstof verzadigd en het geheele systeem is zorgvuldig door het omspoelen met waterstof, die op andere wijze afdoende is gezuiverd, van vreemde gassen bevrijd. Daarenboven wordt ten slotte geruimen tijd electrolytische waterstof doorgeleid. Daar het overblijven van sporen van verontreinigingen nog niet uitgesloten scheen, werd het gas alvorens in de te vullen toestellen te worden toegelaten door een staalcapillair naar een piëzometer geleid, vanwaar het in een koperen spiraal, die in vloeibare lucht was geplaatst, tot 70 atmosferen werd samengeperst. Daarna werd het door een nauwkeurig te regelen hoogendrukkraan in den thermometer toegelaten. Op deze wijze werden licht condenseerbare stoffen zeer voldoende weggenomen en zelfs lucht in die mate, voor het geval dat het toevallig naar binnen mocht zijn gelekt, dat

---

[1]) Zie Med. N°. 27 uit het Nat. Lab. te Leiden.

voor metingen met den thermometer tot —217° geen schadelijke invloed merkbaar zal zijn. De thermometer wordt nu eenige malen uitgepompt en opnieuw gevuld. Met de op deze wijze bereide waterstof is het meerendeel der bepalingen verricht.

Ofschoon deze methode, mits met de vereischte zorg toegepast, ongetwijfeld volkomen betrouwbaar is, werd zij later voor de meeste doeleinden vervangen door een andere, die minder voorzorgen eischt en zich daarom als meer betrouwbaar voordoet. Zij berust op het feit, dat bij de temperatuur van vloeibare waterstof alle stoffen, die als verontreiniging kunnen voorkomen, een geheel te verwaarloozen dampspanning bezitten, zoodat men feitelijk zou kunnen volstaan met vloeibare waterstof te laten verdampen. De toegepaste zuiveringsmethode komt op het volgende neer. In een klein onverzilverd vacuumglas B (Zie Pl. I, fig 2), waarin vloeibare waterstof wordt geschonken, bevindt zich een bolletje *c* van ongeveer 10 cm³. inhoud, dat verbonden is aan een glazen buis, waaraan zich behalve een veiligheid, aan weerskanten een glazen kraan bevindt. Aan den eenen kant draagt zij een geslepen tap. Het vacuumglaasje is van boven met een dunne metalen kap en gummiband luchtdicht afgesloten. Het is in een vacuumglas met vloeibare lucht geplaatst om te snelle verdamping te beletten. Door een van de boven genoemde kranen wordt het bolletje door een korte caoutchoucslang met een tweede vacuumglas A met vloeibare waterstof in verbinding gesteld. Het wordt nu eenige malen leeggepompt en met verdampte waterstof gevuld. De waterstof om het bolletje wordt dan onder gereduceerden druk verdampt, waardoor vloeibare waterstof uit het vacuumglas A in het bolletje overdestilleert. Heeft zich op deze wijze een voldoende hoeveelheid vloeibare waterstof gevormd, dan wordt de waterstof in het vacuumglas B aangevuld, de verbinding met A opgeheven en het toestelletje, dat gemakkelijk te transporteeren is, verbonden met de apparaten, die goed geëvacueerd ter vulling gereed staan. Nadat eerst het gedeelte der glazen verbindingsbuizen, dat vóór de aansluiting van den waterstof-ontwik-

kelaar met de buitenlucht in aanraking was, door herhaaldelijk leegpompen en omspoelen met waterstof van lucht is bevrijd, worden de toestellen tot ongeveer een halven atmosfeer met waterstof gevuld en vervolgens zoo goed mogelijk leeggepompt. Hiermee kan men doorgaan, totdat de waterstof in B bijna is verdampt, wat zich kenbaar maakt aan de bellen, die uit de met het binnenste bolletje verbonden veiligheid beginnen te ontsnappen. Deze tijd bedraagt minstens vier uur, zoodat men meestal nog een tweede maal kan vullen en uitpompen.

Het zal duidelijk zijn, dat het meten van dezelfde temperatuur (bij dezelfde instelling van den weerstand) met den thermometer, gevuld achtereenvolgens op deze twee verschillende wijzen, tot een gewenschte contrôle omtrent de zuiverheid van het gas in staat stelde.

§ 5. *De metingen*

Nadat de thermometer met zuiver gas is gevuld, wordt hij overgebracht naar de kamer, waar de cryostaat is opgesteld. In de onmiddellijke nabijheid hiervan bevindt zich de nauwkeurige kathetometer, op een der steenen pilaren van het laboratorium dreunvrij opgesteld. De kathetometer draagt 3 kijkers, die alle voor denzelfden afstand zijn ingesteld. Hieromheen worden in een kring de barometer, het manometergedeelte van den thermometer, de vacuummanometer en een in mm. verdeelde standaard-schaal opgesteld, zoodanig, dat de kijkers op alle menisci en de schaal scherp zijn ingesteld. De aflezingen van den druk geschieden op de standaard-schaal, en niet op die van den kathetometer, door middel van micrometerschroeven aan de oculairs bevestigd. De kijkers behouden gedurende de geheele meting hunnen zelfden stand. Om dit mogelijk te maken, geschiedt de opstelling zoo, dat door draaiing van den kathetometer twee menisci achtereenvolgens in het veld van denzelfden kijker kunnen worden gebracht.

De kathetometer wordt eerst zoo zorgvuldig mogelijk verticaal gesteld. Hierdoor worden de niveaucorrecties zoo gering gemaakt, dat ze in den regel niet in aanmerking komen. Als

contrôle op de aflezingen op de standaardschaal, wordt ook steeds de vaste stand van de kijkers op de kathetometerschaal afgelezen.

De kwikkolommen en de standaardschaal zijn zorgvuldig met wol omwonden. Tegen den barometer en de standaardschaal zijn twee thermometers geplaatst, terwijl de temperatuur van de kolommen tusschen het volumenometergedeelte eenerzijds en menisci van den open- en vacuummanometer anderzijds elk door drie thermometers wordt aangewezen. Langs de staalcapillair zijn een tweetal thermometers geplaatst. Voor de temperatuur van het volumenometer-gedeelte wordt van de aanwijzing van den thermometer gebruik gemaakt, die aldaar boven tegen de kwikkolom is aangebracht. Vooral dient zorg te worden gedragen voor het constant houden der kamertemperatuur. Zoo deze te sterk verandert, moet zoo mogelijk worden gewacht tot deze verandering ophoudt. De thermometers nemen n.l. eerder de kamertemperatuur aan dan de kwikkolommen.

Het instellen op de kwikmenisci geschiedt door middel van zwarte op doorschijnend papier geteekende zigzaglijnen, die tegen de buizen worden geplaatst en van achteren worden verlicht. Bij de verlichting moet verwarming van de thermometers en de overige apparaten zoo goed mogelijk worden voorkomen. De instelling op de meniscus bij de stalen punt geschiedt door het kwik zoo dicht mogelijk tot deze te doen naderen en het midden te nemen tusschen de stalen punt en haar spiegelbeeld op de meniscus.

Het is verder wenschelijk, vooral bij lage drukkingen, waarbij gas uit het vet van de kraan of de caoutchoucslang kan vrij worden en de doorboring van de kraan kan vullen, het kwik een paar malen in den volumeno- meter op en neer te laten bewegen. Er dient tevens op te worden gelet, dat de doorboring van de driewegkraan, die met de buitenlucht in verbinding staat, steeds met kwik gevuld blijft, om verzekerd te zijn van luchtdichte afsluiting. Na de meting wordt, voordat de driewegkraan wordt gesloten, de meniscus op grooteren afstand van de stalen punt gebracht om te voorkomen,

dat het glas vuil wordt ter plaatse, waar de meniscus zich bij de metingen bevindt. Het is wenschelijk deze voorzorg tevens op den barometer en den vacuummanometer toe te passen.

De stand van de vloeistof in het bad wordt door een vlotter aangewezen. De temperatuur verdeeling in den cryostaat boven het bad is van te voren bepaald.

Voor dit doel werd een glazen staaf over een lengte, die ongeveer overeenkomt met die van het beschouwde deel van den cryostaat, met platinadraad omwonden. Het benedenste gedeelte, dat zich bevindt op de plaats waar het sterkste temperatuurverval voorkomt, bevat dichtere, het bovenste minder dicht op elkaar volgende windingen. Het laatste is ongeveer tweemaal zoolang als het eerste Uit den weerstand dezer beide draden wordt de gemiddelde temperatuur der betreffende stukken afgeleid. Hiervoor werd gevonden voor het geval, dat respectievelijk vloeibaar ethyleen en vloeibare lucht als bad werden gebruikt:

Voor ethyleen ($t = -104°$) $t_1 = -11°$ $t_2 = -86°$
„ lucht ($t = -192°$) $t_1 = -7°$ $t_2 = -123°$

Bij deze bepaling was de geheele staaf 27 cm. lang en met het onderste einde 2 cm. boven het oppervlak van de vloeistof geplaatst, aangezien men mag aannemen, dat aldaar door het opspatten der vloeistof de temperatuur van het bad heerscht. Als contrôle werd voor het geval, dat vloeibare ethyleen als bad wordt gebruikt, met een thermoëlement de temperatuur op verschillende hoogte boven den vloeistof spiegel waargenomen. Op deze wijze werd gevonden.

4.5 cm.	boven	vloeistofspiegel		—84°
15.5 „	„	„		—24°
26.5 „	„	„		—19°

De overeenstemming is ruim voldoende. Uit de voor deze twee gevallen gevonden verdeeling, werd nu door middel van inter- en extrapolatie voor andere de temperatuurverdeeling afgeleid. Neemt men in aanmerking, dat voor zeer lage temperaturen, waar de fout in deze temperatuurbepaling toeneemt, tevens de zich in de steel bevindende hoeveelheid gas afneemt,

dan blijkt, mede met het oog op het geringe volume der steel, deze handelwijze volkomen geoorloofd.

Voor en na elke serie van metingen wordt de nulpuntsdruk van den thermometer bepaald, door deze in smeltend ijs te plaatsen. Het ijs moet voortdurend worden aangestampt. Zoowel bij de nulpuntsbepaling als bij een meting bij lage temperaturen, wordt een gemiddelde verkregen uit drie of vier opeenvolgende waarnemingen. Elk dezer afzonderlijke waarnemingen bestaat uit een aflezing van den barometer, voorafgegaan en gevolgd door een aflezing van den manometer. Voor het geval, dat de vacuummanometer wordt gebruikt, vervalt een der manometer-aflezingen en komt voor de twee aflezingen van den barometer een enkele van den vacuummanometer in de plaats. Steeds wordt met de meting gewacht, tot zoowel de temperatuur van het bad en van de kwikkolommen, als de druk in het systeem van manometer en barometer constant is.

Hierdoor kan worden verkregen, dat de temperatnur in het bad tijdens de metingen slechts zeer zelden meer dan 0°.01 van het gemiddelde afwijkt, gelijk blijkt uit de aanwijzing van een gevoeligen galvanometer. Daardoor kon steeds zonder bezwaar voor de met den nulstand van den galvanometer overeenkomende temperatuur, het gemiddelde worden aangenomen van de afzonderlijke opeenvolgende bepalingen Van de graphische voorstelling der galvanometeruitslagen behoefde derhalve geen gebruik te worden gemaakt.

De thermometers worden voor en na elke afzonderlijke temperatuurbepaling afgelezen. De temperatuur der kamer wordt zoo goed mogelijk constant gehouden. De temperatuursveranderingen gedurende een geheele meting zijn daardoor in den regel niet grooter dan 0°.3, slechts zelden gaan ze 0.°5 te boven.

Ten gevolge van het temperatuursverschil boven en onder bestaat er in de aanwijzingen van de thermometers tegen den barometer geplaatst in den regel een verschil van ongeveer 0°.5.

§ 6. *Berekening der temperaturen.*

De berekening van het nulpunt geschiedt door de waargenomen druk van het gas terug te brengen tot dien onder bepaalde omstandigheden, dezelfde als in Mededeeling N⁰. 60 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden zijn aangenomen. Stel dat nu is:

V_0 het volume van het reservoir bij 0°.

u_1 het volume van dat gedeelte van de glascapillair, dat op de temperatuur t van het reservoir is. Hiertoe is gerekend het zich in het vloeistofbad bevindende gedeelte, vermeerderd met 2 cm. van het zich er onmiddellijk boven bevindende deel.

u_2' en u_2'' de volumina der deelen van het stuk van de glascapillair in den cryostaat, buiten het bad, op temperaturen t_2' en t_2''.

u_3 het volume van het zich buiten den cryostaat bevindende deel van de glascapillair (u_2''') en van de staalcapillair met de temperatuur t_3.

u_4 het volume bij de stalen punt van den volumenometer.

β_1 en β_2 de verandering van het volume V_o veroorzaakt door den druk van het gas (0.0046 cm³. per atmosfeer).

Zoo H_T de waargenomen druk is, en H_o en u dezelfde beteekenis hebben als in Med. N⁰. 60, wordt de temperatuur gevonden uit de formule:

$$H_T\left[\frac{V_o(1+k_1 t+k_2 t^2)+\beta_1+u_1}{1+\alpha t}+\frac{u_2'}{1+\alpha t_2'}+\right.$$
$$\left.+\frac{u_2''}{1+\alpha t_2''}+\frac{u_3}{1+\alpha t_3}+\frac{u_4}{1+\alpha t_4}\right] \qquad (1)$$
$$=H_o\left[V_o+\beta_2+u_1+u_2'+u_2''+u_2'''+\frac{u}{1+15\alpha}\right]$$

De volumeverandering van den glazen steel door temperatuursverandering komt niet in aanmerking, evenmin die van u. Die van het thermometerreservoir is berekend door middel van een kwadratische formule, waarvan de coëfficienten k_1 en k_2 de volgende waarden hebben: $k_1 = 23.43 \times 10^{-6}$, $k_2 = 0.0272 \times 10^{-6}$. Deze waarden zijn ontleend aan Med. N⁰. 95ᵇ. uit het Nat.

Lab. te Leiden. Ze hebben betrekking op de bepalingen in 1903 omtrent de uitzetting van glas verricht. Berekent men de temperaturen door middel van de in dezelfde Meded. uit de waarnemingen van 1905 afgeleide kwadratische en kubische formule, dan vindt men slechts geringe afwijkingen, die bij —100° respectievelijk —0.°014 en —0.°016 bedragen, bij —200° en lager beneden 0.°01 blijven.

Stel:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{u_2'}{1+\alpha t_2'} + \frac{u_2''}{1+\alpha t_2''} + \frac{u_3}{1+\alpha t_3} + \frac{u_4}{1+\alpha t_4} = \Sigma \frac{u_i}{1+\alpha t_i} \\ &H_o\left[V_o + \beta_2 + u_1 + u_2' + u_2'' + u_2''' + \frac{u}{1+15\alpha} \right] = A \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

dan volgt uit het bovenstaande voor de temperatuur:

$$t = \frac{V_o + \beta_1 + u_1 - \dfrac{A}{H_T} + \Sigma \dfrac{u_i}{1+\alpha t_i} + V_o k_2 t^2}{\left\{ \dfrac{A}{H_T} - \Sigma \dfrac{u_i}{1+\alpha t_i} \right\} \alpha - V_o k_1} \quad (3)$$

Laat men den term met t^2 weg dan vindt men een benaderde waarde voor de temperatuur. Nu kan t opnieuw worden berekend, terwijl in den term met t^2 deze waarde wordt gesubstitueerd. Deze benaderde rekenwijze is volkomen voldoende.

§ 7. *Overzicht van een bepaling.*

De tabellen I en II zijn analoog aan die van Med. N°. 60, slechts is aan de eerste een kolom K toegevoegd, waarin zijn opgeteekend de aflezingen op de kathetometerschaal. Deze worden steeds bij iedere meting bepaald om, in verband met de bekende collimatieverschillen der kijkers, zoo noodig, als contrôle te dienen voor de aflezingen door middel van de standaardschaal.

TABEL 1. Bepaling in een bad van vloeibare waterstof (ongeveer —253°).

Aflezingen.

5 Mei '06 3.10—3.30		A	B	C	D	E	F	G	H	K
Spits . . .		14.75	7.9	974 975	20.17 17.86	9.1 8.1				
Manometer. onderste meniscus	top	23.00	9.0	297	22.02	9.3	15.5	15.5	15.4	
	rand	26.01	9.0	298	19.90	10.3		15.6	15.1	21.926
							15.5	14.3		
bovenste meniscus	top	15.10	7.9	974	20.17	9.1				
	rand	18.43	7.9	975	17.86	8.1	15.5			89.294
Barometer. onderste meniscus	top	21.03	8.7	297	22.02	9.3	15.5			
	rand	22.70	8.6	298	19.90	10.3	15.5			
bovenste meniscus	top	25.82	9.6	1058	28.07	11.3	15.7			103.279
	rand	27.98	10.0	1059	25.43	11.0	15.7			
Manometer. onderste meniscus	top	22.98	9.3	297	22.02	9.3	15.4	15.5	15.4	
	rand	25.99	9.3	298	19.90	10.3		15.4	15.2	
							15.3	14.3		
bovenste meniscus	top	15.06	7.9	974	20.17	9.1				
	rand	18.42	8.0	975	17.86	8.1	15.5			
Spits . . .		14.76	8.0	974 975	20.17 17.86	9.1 8.1				

TABEL II. Bepaling in een bad van vloeibare waterstof (ongeveer —253°).

Gecorrigeerde en omgerekende gegevens der waarneming.

		A′	B′	C′	D′	E′	F′
Manometer.	onderste meniscus	296.55	296.70	14.8	14.9		
	hoogte.	1.39		14.9	14.8		
	bovenste meniscus	976.21	976.37	14.9	13.8	81.53	0.14
	hoogte.	1.46					
Barometer.	onderste meniscus	297.46	297.48	14.8			
	hoogte.	0.77					
	bovenste meniscus	1058.87	1058.90	15.0			
	hoogte.	0.83					

Een correctie werd aangebracht voor het verschil in niveau van barometer en manometer, overeenkomstig de wet der communiceerende vaten. Zoo vindt men H_T, den druk van het gas in den thermometer.

Uit de aanwijzing van den vlotter vindt men de waarde van u_1. De onderlinge waarde van u_2' en u_2'' wordt geschat, zoodanig, dat de toestand zich zoo nauw mogelijk aansluit aan die, waarbij de temperatuursverdeeling in den cryostaat is bepaald. Men verkrijgt nu de volgende tabel, waarin H_0 de nulpuntsdruk is.

TABEL III. Bepaling in een bad van vloeibare waterstof (ongeveer —253°).

Gegevens voor de berekening.

$u_1 = 0.0105$ cm³.	
$u_2' = 0.0126$ „	$t_2' = -162°$
$u_2'' = 0.0140$ „	$t_2'' = 0°$
$u_3 = 0.6990$ „	$t_3 = 14°.5$
$u_4 = 0.2320$ „	$t_4 = 14°.9$
$u_2''' = 0.1141$ „	

$H_T = 81.53$ mm.

$V_0 = 82.265$ cm³.
$\beta_1 = -0.0041$ „ , $\beta_2 = +\ 0.0021$ cm³.
$H_0 = 1091.88$ mm.
$u = 0.7991$ cm³.

Uit de gegevens volgt met de formule voor de benaderde waarde van de temperatuur, waarbij voor α werd aangenomen de waarde 0.0036627 van Med. N°. 60:

$$t = -252°.964$$

en na aanbrenging der correctie voor den kwadratischen term:

$$t = -252°.964 + 0°.035 = -252°\ 93.$$

Bij de aangenomen waarde van α kan nog worden opgemerkt, dat uit de door CHAPPUIS gevonden waarden van α bij verschillende drukken, en D. BERTHELOT's berekeningen volgt door extrapolatie van uit CHAPPUIS' waarde voor $p = 1000$ mm. $\alpha = 0.00366262$ voor $p = 1090$ mm., van uit TRAVERS' waarde van α voor 700 mm. met dezelfde gegevens $\alpha = 0.00366288$ voor $p = 1090$ mm.

§ 8. *Het vastleggen van bepaalde temperaturen en contrôlebepalingen.*

Aangezien het de voorkeur verdient, voor isothermebepalingen de temperatuur uit de aflezingen van een weerstandsthermometer af te leiden, werd deze van te voren over een uitgebreid temperatuurgebied met den waterstofthermometer vergeleken. Zijn eenmaal een aantal temperaturen op deze wijze vastgelegd, dan kan hiervan tevens gebruik worden gemaakt om contrôles voor de betrouwbaarheid der temperatuurbepaling te verrichten. Deze waren van drieërlei aard.

1°. Bepalingen met volkomen denzelfden thermometer op verschillende dagen, waarbij ongeveer op denzelfden weerstand werd ingesteld.

2°. Bepalingen met denzelfden thermometer, nadat hij opnieuw was gevuld.

3°. Bepalingen met twee weerstandsthermometers, die tegelijkertijd in het bad zijn geplaatst, op verschillende dagen bij ongeveer dezelfde temperatuur.

De afzonderlijke bepalingen, verkregen uit een serie van onmiddellijk op elkaar volgende aflezingen, wijken in den regel niet meer dan 0.°01 van het gemiddelde af. De onderstaande temperatuurmeting in zuurstof geeft hiervan een voorbeeld:

11 *u* 46′	— 182.°724	
12 *u* 10′	— 182.°738	
12 *u* 25′	— 182.°726	
12 *u* 31′	— 182.°730	gemiddeld — 182.°728
2 *u* 10′	— 182.°722	
2 *u* 30′	— 182.°740	
2 *u* 40′	— 182.°719	

Deze geringe afwijkingen bevestigen, hetgeen omtrent de constantheid van de temperatuur in het bad is gezegd.

Wanneer men nu de uitkomsten vergelijkt, die voor eenzelfde temperatuur op verschillende dagen, en dus onder geheel verschillende omstandigheden, werden verkregen, dan bleken ook deze ver-

schillen uiterst gering, zooals uit de onderstaande resultaten blijkt. De temperaturen zijn door middel van kleine correcties tot denzelfden weerstand teruggebracht.

7 Juli '05	— 139.°867
26 Oct. '05	— 139°.873
6 Juli '05	— 217.°416
3 Mrt. '06	— 217.°424
19 Mrt. '07	— 252.°822
1 Juli '07	— 252.°868
25 Mrt. '07	— 182.°352
18 Dec. '07	— 182.°366
29 Juni '07	— 216.°610
19 Dec. '07	— 216.°637

Met deze verschillen komt zeer goed overeen de middelbare fout, die uit de afzonderlijke aflezingen voor een temperatuurbepaling kan worden afgeleid. Verschillende systematische fouten blijken derhalve uitgesloten. De grootere afwijking voor de meting bij — 253° in vloeibare waterstof zal moeten worden toegeschreven aan de geringe verandering van den weerstand met de temperatuur. Bij deze zeer lage temperaturen is daarom de bepaling door middel van de WHEATSTONE-brug, welke in het bovenstaande geval werd gebruikt, te vervangen door die met den differentiaalgalvanometer, welke nauwkeuriger is wegens den geringeren invloed der overgangsweerstanden. Tevens volgt uit de bovenstaande gegevens, dat de fout in de de weerstandsmeting zeer gering is. Voorloopig is zij = 0 gesteld.

Deze contrôles sluiten echter een systematische fout tengevolge van verontreinigingen in de waterstof niet uit. Hierover kan men zich een oordeel vormen door de bepalingen van 1907 met de vroegere te vergelijken. De latere werden verricht met gedestilleerden, de vroegere met electrolytischen waterstof. De vergelijking geeft:

8 Juli 1905	—103°.833
3 Juli 1907	—103°.872

Gemiddelde van 6 Juli '05 en 3 Mrt. '06	—	217°.420
„ „ 29 Juni '07 en 19 Dec. '07	—	217°.422

Een oordeel over de nauwkeurigheid, waarmede de instelling met den weerstandsthermometer kan geschieden, geven o.a. de volgende metingen. Bij een tweetal bepalingen op 2 en 24 Juni 1907 bij —183° en 217° waren de aflezingen van een tweetal weerstandsthermometers, in hetzelfde bad geplaatst, waarvan de eerste met den differentiaalthermometer, de tweede met de WHEATSTONE-brug werd gemeten:

voor	—183°	W =	18.565	en	34.267
en voor	—217°		9.1483	„	14.761

terwijl op 18 en 19 Dec. 1907 werd gevonden voor den tweeden weerstand, wanneer voor een klein verschil in weerstand de eerste tot de vroegere waarde werd teruggebracht:

voor	—183°	W =	34.267
„	—217°		34.263

Voor —183° is dus het verschil = 0, voor —217° = 0.004 Ω, hetgeen overeenkomt met 0.°007. De fout in een enkele weerstandsbepaling blijkt dus zeer gering te zijn.

Een dergelijke vergelijking voor een tweetal waterstoftemperaturen geeft:

op 1 Juli '07	voor	—253° W =	2.7863	en	1.9243
	en voor	—259°	2.5190	„	1.4522

terwijl op 31 Jan. '08 na reductie als boven gevonden, werd voor den tweeden weerstand:

voor	—253°	W =	1.9203
„	—259°		1.4532

dus een verschil van respectievelijk 0.0040 en 0.0010 Ω, hetgeen overeenkomt met een temperatuursverschil van 0.°04 en 0°.02, wat zeer bevredigend is, wanneer men in aanmerking neemt de bezwaren, die het meten met de WHEATSTONE-brug bij deze lage temperaturen oplevert (verg. de opmerking hierboven.)

Uit het voorgaande kan het besluit worden getrokken, dat met onzen thermometer temperatuurbepalingen tot het kookpunt van waterstof met een nauwkeurigheid van 0°.02 zonder bezwaar te verwezenlijken zijn en waarschijnlijk is deze bij onze laatste bepalingen inderdaad bereikt. Waar wij ons in de eerste plaats ten doel stelde, deze resultaten aan isothermebepalingen ten grondslag te leggen, blijkt dit doel op volkomen bevredigende wijze bereikt.

Ten slotte kunnen nog als contrôlebepalingen worden vermeld de aflezingen van den druk bij eenzelfde meting met den vacuummanometer, en met den barometer en manometer verricht. Hiervoor staan ten dienste een tweetal bepalingen bij —253° en bij —259°.

Bij de eerste temperatuur was de druk:

Volgens den vac. man. 86.64 mm., volgens den barom. 86.66 mm.
en 86.60 „ en 86.61 „

bij de tweede:

Volgens den vac. man. 76.54 mm., volgens den barom. 76.48 mm.
en 76.55 „ en 76.52 „

Aangezien 0.04 mm. overeenkomt met 0.°01, kan de overeenstemming zeer bevredigend worden genoemd. Zij wijst er op, dat zoowel de barometer als de vacuummanometer betrouwbare instrumenten zijn.

§ 9. *Veranderingen in den nulpuntsdruk van den thermometer.*

Wanneer men de bepalingen van den nulpuntsdruk, die op eenzelfde vulling betrekking hebben, vergelijkt, valt het aanstonds op, dat de druk in den thermometer met den tijd langzaam afneemt. Het schijnt, of eene langzame absorptie van het thermometergas plaats heeft. Hiervoor pleit tevens het feit, dat de afname het grootst is, wanneer de thermometer pas in elkaar is gezet of juist is gevuld, terwijl ze na eenigen tijd langzamer afneemt. Zoo werden o.a. de volgende gegevens verkregen:

5 Juli '05	$H_0 = 1093.10$ mm.
13 Oct. '05	$H_0 = 1092.11$ „
7 Maart '06	$H_0 = 1091.83$ „

terwijl vroegere bepalingen met een anderen thermometer een dergelijk verloop gaven en tevens duidelijk aanwezen, hoe ten slotte een constanten toestand werd bereikt, waardoor tevens het bestaan van een lek wordt uitgesloten.

Het is alsof bij metingen bij lage temperatuur, waar het gas onder geringen druk komt te staan, een gedeelte van het geabsorbeerde gas weer vrij wordt, aangezien soms de nulpuntsdruk na de metingen dien daarvóór met een gering bedrag overtreft.

De vraag, waarin deze absorptie bestaat, laat zich niet met zekerheid oplossen. Hetzelfde verschijnsel werd ook reeds door CHAPPUIS opgemerkt[1]), die een afname van 0.1 mm. per drie maanden waarnam. Waarschijnlijk speelt de kitlaag bij het volumenometergedeelte een voorname rol. Hierop wijst tevens het feit, dat in gevallen, waarin een dergelijke laag niet aanwezig is, een geringere afname wordt gevonden. Dit is o. a. het geval bij den gesloten gasmanometer. Zooals in het volgende hoofdstuk nader zal worden vermeld, vindt ook hier een afname van den druk plaats. Deze is echter geringer, ofschoon het gas vaak aan zeer groote drukkingen is blootgesteld.

Het eenmaal geabsorbeerde gas komt, zelfs bij zorgvuldig evacueeren en verhitten van het thermometerreservoir en de staalcapillair, slechts ten deele vrij, zooals blijkt uit een reeks van bepalingen met denzelfden thermometer verricht, nadat deze opnieuw was gevuld.

Zij geven o. a.

13 Maart '07	$H_0 = 1154.44$ mm.
25 Juni '07	$H_0 = 1154.22$ „
21 Dec. '07	$H_0 = 1154.09$ „

derhalve een veel geringere afname, dan kort na het in elkaar zetten van den toestel.

---

[1]) Nouvelles études sur les thermomètres à gaz. Travaux et Mémoires du Bureau International. T. XIII, p. 32.

HOOFDSTUK II.

De Drukmeting.

§ 1. *Beschrijving der toestellen.*

De bepaling van den druk geschiedde op tweeërlei wijze. Voor drukken van 20 tot 60 atmosferen werd gebruik gemaakt van een gesloten manometer met waterstof gevuld, die op Pl. II schematisch is voorgesteld en is aangeduid met de letter *C*.

Het is dezelfde, die door KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN in Meded. N°. 69 uit het Nat. Lab. te Leiden is beschreven. De manometer-steel is zoo lang genomen, dat de aflezing met het bloote oog kan geschieden, waardoor een snelle aflezing mogelijk wordt. Een afleesfout van 0.1 mm. komt in het ongunstigste geval overeen met $\frac{1}{4000}$ van het totale bedrag van den druk.

De verdeelde steel is van te voren nauwkeurig met kwik gecalibreerd en daarna is de manometer op vele punten met den open standaardmanometer vergeleken Op deze wijze werd het verloop der doorsnede van den steel voldoende vastgesteld, en kon het normaalvolume van het ingesloten gas worden afgeleid.

Van af 20 atm. tot den laagsten druk, waarbij isothermebepalingen werden verricht, en die ongeveer 15 atmosferen bedroeg, moesten wij onze toevlucht nemen tot directe aansluiting van den open-standaard-manometer. Deze is door Prof. KAMERLINGH ONNES beschreven in Meded. N° 44 uit het Nat. Lab. te Leiden. De druk wordt gemeten door de hoogte van een aantal kwikkolommen, waartusschen de drukoverbrenging geschiedt door middel van samengeperste lucht. Met dezen

manometer kunnen drukmetingen worden verricht, nauwkeurig tot op $\frac{1}{10000}$ van het totale bedrag. Om het opsporen van lekken te vergemakkelijken, zijn alle koppelingen tusschen deelen, waarin lucht zich bevindt, op de door Prof. KAMERLINGH ONNES in Meded. N⁰. 94*b* uit het Nat. Lab. te Leiden beschreven wijze in olie geplaatst, en is de verbinding tusschen de staal- en glascapillairen van den open manometer door middel van platineering tot stand gebracht. Hoe op deze wijze het voorkomen van lekken tot een minimum werd beperkt, moge uit een in de volgende § medegedeelde vergelijking der beide manometers blijken.

Bij de berekening van den druk worden correcties aangebracht voor de capillaire werking van het kwik in den hulpmanometer en voor het gewicht der lucht tusschen de kolommen van den open standaardmanometer.

Om, zoo noodig, den schadelijken invloed van een lek in de drukleidingen te elimineeren, kan aan het systeem een groot reservoir *D* (Pl. II) worden aangesloten, dat in smeltend ijs wordt geplaatst.

Hiervan behoefde echter, noch bij de in § 2 behandelde vergelijkingen, noch bij de isotherme-bepalingen, gebruik te worden gemaakt.

De temperatuurbepaling geschiedt voor den gesloten manometer door middel van een tweetal fijn verdeelde thermometers, waarvan de een zich boven naast het reservoir bevindt, de tweede aan den roerder is bevestigd en met deze op en neer kan worden bewogen, waardoor de temperatuur van den manometersteel op verschillende plaatsen kan worden afgelezen. De temperatuur wordt constant gehouden door middel van een waterbad, waardoor water uit een thermostaat vloeit, waarmee gedurende langer dan een uur de temperatuur binnen $^1/_{50}{}^\circ$ constant is te houden.

Voor de temperatuurbepaling van het kwik in den open manometer zijn een vijf- à achttal in halve graden verdeelde thermometers, regelmatig verdeeld, tegen den manometer opgehangen. Voor nauwkeurige waarnemingen is constante kamertemperatuur zeer gewenscht.

De buitenluchtdruk, die op den eersten kolom van den open manometer werkt, wordt met een gecalibreerden metaal-barometer afgelezen.

§ 2. *Contrôlebepalingen.*

Alvorens over te gaan tot de definitieve drukmeting, werd in 1904 een vergelijking tusschen den open en den gesloten manometer verricht, ten einde na te gaan, of de gesloten hulpmanometer nog steeds aan de gestelde eischen voldeed.

De vergelijking werd uitgevoerd bij 24, 36, 48 en 60 atm. en leidde tot het resultaat, dat het normaalvolume een geringe afname had ondergaan. In onderstaande tabel zijn de uitkomsten van deze calibratie voorgesteld. Kolom A bevat de drukken volgens den open manometer, B die volgens den gesloten manometer. De eerste zijn gemiddelden uit twee, de laatste uit drie bepalingen. Kolom C bevat de verschillen tusschen A en B, D dezelfde verschillen, uitgedrukt in de getallen van kolom A als eenheid. Het gemiddelde van de getallen van kolom H is 0.00087. Verminderen we het normaalvolume en dus bij benadering ook de drukken met dit deel van het oorspronkelijk bedrag, dan blijven de verschillen van kolom E, uitgedrukt in den totalen druk als eenheid, over tusschen de aanwijzingen van beide manometers.

Deze verschillen wijzen er op, dat de fouten, die bij deze nieuwe aanname voor het normaalvolume nog voorkomen in de drukbepalingen met den gesloten manometer, $\frac{1}{3000}$ niet zullen overschrijden.

TABEL IV. Vergelijking van den hulpmanometer.

A	B	C	D	E
24.247	24.264	+ 0.017	0.00070	— 0.00017
36.290	36.333	+ 0.043	0.00120	+ 0.00033
47.960	48.004	+ 0.044	0.00092	+ 0.00005
60.022	60.061	+ 0.039	0.00065	— 0.00023

Na afloop der isothermebepalingen werd in 1907 opnieuw een vergelijking verricht, om mogelijke verdere veranderingen van het normaalvolume na te gaan. De vergelijking geschiedde bij ongeveer 22, 28 en 55 atmosferen. In onderstaande tabel zijn de uitkomsten van deze vergelijking vereenigd. De kolommen hebben dezelfde beteekenis als in Tabel IV.

TABEL V. Vergelijking van den hulpmanometer.

A	B	C	D	E
21.695	21.699	+ 0.004	0.00020	— 0.00006
28.200	28.208	+ 0.008	0.00030	+ 0.00004
55.418	55.434	+ 0.016	0.00029	+ 0.00003

De getallen van kolom D geven als gemiddelde 0.00026. Vermindert men het normaalvolume met dit bedrag, dan blijven de verschillen van kolom E over.

Deze laatste blijken zeer gering te zijn, waaruit het besluit mag worden getrokken, dat de in § 1 gegeven afleesfout van $\frac{1}{4000}$ zeker niet te klein is gesteld. De drukberekeningen voor de isotherme-bepalingen zijn uitgevoerd met het gemiddelde van de uitkomsten uit de beide calibraties voor het normaalvolume afgeleid. De fout in de zoo verkregen drukbepalingen zal op ongeveer $\frac{1}{5000}$ kunnen worden gesteld. Men moet hierbij bedenken, dat bij de metingen achtereenvolgens meerdere aflezingen van denzelfden druk worden verricht, waardoor afleesfouten nog gedeeltelijk worden geëlimineerd.

§ 3.

In onderstaande tabellen zijn weergegeven de waarnemingen en resultaten betrekking hebbende op de in § 2 vermelde

vergelijking van de beide manometers bij ongeveer 28 atm. De meting omvat drie aflezingen van den gesloten manometer, afgewisseld door twee van den open standaard.

In tabellen VI en VII zijn voor beide manometers de waargenomen gegevens vereenigd. De aflezingen van den open manometer geschieden door middel van twee theodolieten, zooals in SCHALKWIJK's proefschrift meer uitvoerig is beschreven.

TABEL VI. Open Manometer.

Gegevens der waarneming

N°.	Boven.	Onder.	Temperaturen.	Boven.	Onder.	Temperaturen.
1	281.70	12.72	19.6 , 19.5	281.73	12.67	19.8 , 19.5
2	23.52	14.76	18.7	23.52	14.75	18.7
3	23.79	14.42	17.4 , 17.4	23.79	14.39	17.4 , 17.6
4	60.98	54.84		60.98	54.84	
5	42.99	36.80	19.8 , 19.5	42.98	36.79	19.7 , 19.5
6	40.01	34.00	18.7	39.96	34.01	18.9
7	42.71	33.70	17.4 , 17.6	42.72	33.73	17.5 , 17.7
Aneroïde 75.57				Aneroïde 75.57		

TABEL VII. Gesloten Manometer.

Gegevens der waarneming.

Lezing op de steel.	Temperatuur		Peilglas.
	Boven.	Onder.	
34.88	19.62	19.86	4.3
34.86	19.73	19.91	4.3
34.86	19.75	19.90	4.3

De tweede en derde, evenals de vijfde en zesde kolom van tabel VI, stellen voor de standen van de toppen der kwikmenisci, afgelezen op de koperen schalen, die naast de manometerbuizen zijn opgehangen.

Wat den open manometer betreft, laten zich uit de bovenstaande gegevens met de bekende afmetingen van de koperen buizen, waarop de aflezing geschiedt, gemakkelijk de in tabel VIII gegeven lengten der afzonderlijke kwikkolommen berekenen. De overige in deze tabel gegeven getallen behoeven weinig toelichting. Voor de reductie tot 0° zijn de uitzettingscoëfficienten van kwik en koper respectievelijk 0.000181 en 0.000019 gesteld. Voor den druk van 1 atm., uitgedrukt in cm. kwik van 0°, is aangenomen 75.9467. De aneroïde heeft een correctie van + 0.02 cm.

Bij de berekening van den invloed van het gewicht der luchtkolommen behoefde de afwijking van de wet van BOYLE niet in aanmerking te worden genomen. De capillaire neerdrukking werd verwaarloosd. De invloed hiervan werd tot een minimum teruggebracht door tegen de buizen te kloppen ten einde te verkrijgen, dat de menisci boven en onder nagenoeg gelijke hoogte hebben.

Omtrent tabel IX kan het volgende worden opgemerkt. V_t is het volume van het gas, zooals het direct door middel van de lezing op den steel uit de calibratie wordt afgeleid. Hieruit wordt V_{20} verkregen met den relatieven uitzettingscoëfficient bij 20° en 28 atm., waarvoor 0.00360 werd aangenomen.

Voor de bepaling van d_{20} is gebruik gemaakt van het ongecorrigeerde normaalvolume, nl. 37.6682 cm³.; pv_{20} is afgeleid uit de isotherme-bepalingen van SCHALKWIJK volgens de formule

$$pv_{20} = 1.07258 + 0.000667\, d_{20} + 0.00000099\, d^2_{20} \quad (4)$$

Verder stelt p' voor de correctie tengevolge van het hoogteverschil van het kwik in den steel van den manometer en het peilglas. De temperatuur van deze kwikkolom is gelijk gesteld aan die van het waterbad. Deze correctie geeft met die van de

capillaire neerdrukking van het kwik in steel en peilglas, door middel van p de waarde van den druk.

Het kwik in het peilglas is ongeveer in hetzelfde horizontale vlak met de onderste menisci van den open manometer.

Hetzelfde geldt voor de aneroïde en de eerste meniscus van den open manometer. Correcties voor het gewicht der betreffende luchtkolommen zijn derhalve te verwaarloozen.

TABEL VIII. Open Manometer.

Omgerekende gegevens en resultaten.

N°.	Lengte der kwikkolommen.	
1	268.94	269.02
2	300.94	300.95
3	301.55	301.58
4	299.59^5	299.59^5
5	300.38^5	300.38^5
6	300.20^5	300.14^5
7	302.71	302.69
totale lengte	2074.32^5	2074.37^5
temperatuur.	17.89	17.96
lengte bij 0°	2068.34	2068.36
druk in atm. . . .	27.2341	27.2344
druk aneroïde. . . .	0.9953	0.9953
correctie luchtkolommen	0.030	0.030
Druk.	28.199	28.200

Gemiddelde 28.199^5

TABEL IX. Gesloten Manometer.

Omgerekende gegevens en resultaten.

	I.	II.	III.
V_t	1493.81	1494.08	1494.08
t	19.61	19.71	19.72
V_{20}	1495.80	1495.56	1495.51
d_{20}	25.827	25.1867	25.1876
pv_{20}	1.09001	1.09001	1.09001
p	27.4494	27.4538	27.4547
p'	0.7481	0.7478	0.7478
neerdrukking	0.0079	0.0079	0.0079
Druk	28.205	28.210	28.210

Gemiddelde 28.208

Berekent men den druk opnieuw met de nieuwe waarde van het normaalvolume, zooals dit uit deze en de beide andere vergelijkingen bij 21 en 25 atm. volgt, nl. 37.6580 cm^3, dan vindt men voor den druk $P = 28.201$, zoodat het verschil met den open manometer slechts 0.001^5 atm. bedraagt.

§ 4. *Verdere opmerkingen over het meten met de hooge-druk-manometers.*

Wat betreft het werken met deze toestellen kan in de eerste plaats worden verwezen naar SCHALKWIJK's proefschrift. (Zie ook Med. N°s. 44, 70, 78 en 97*a* uit het Nat. Lab. te Leiden). Het op druk zetten van den gesloten manometer moet langzaam geschieden, om te voorkomen, dat het kwik in het peilglas c_{20} (zie Pl. II) te laag daalt. Om dit geheel te voorkomen, kan men de kraan c_{22} tijdelijk afsluiten tot de druk constant is.

Het op druk zetten geschiedt het best door alle kranen te openen, behalve c_{19} (zie Pl. II), welke de hooge-drukbus met samengeperste lucht van het manometersysteem afsluit. Door middel van den metaalmanometer kan nu met c_{19} de drukvermeerdering worden geregeld.

De hier gevolgde handelwijze geldt in haar geheel ook voor het op druk brengen van den piëzometer A, die later zal worden behandeld.

De aflezing van den stand van het kwik in den manometer kan met het bloote oog of door middel van een loupe geschieden. Hierbij wordt steeds het midden afgelezen tusschen den top en den rand van de meniscus. Het drukevenwicht, evenals het temperatuurevenwicht in den steel van den manometer, stelt zich bijna onmiddellijk in. De eenige vertraging in de de instelling is die, welke het gevolg is van een langzame drukverandering door de afkoeling van de lucht in de leidingen en het kwikreservoir, die bij het op druk brengen adiabatisch is verwarmd Na drukvermeerdering neemt ten gevolge hiervan de druk eenigen tijd langzaam af Men kan den schadelijken invloed hiervan opheffen door bij vermeerdering van den druk dezen iets te hoog op te voeren en na even te hebben gewacht dit surplus af te blazen, bij drukvermindering door de tegengestelde bewerking toe te passen. Hetzelfde geldt weer voor den piëzometer.

Bij de isotherme-bepalingen beneden 20 atm., waar de druk direct met den open manometer wordt afgelezen, werden na sluiting van de c_{14} de systemen van manometer en piëzometer onafhankelijk van elkaar op de boven beschreven wijze op druk gebracht.

Eerst werd de piëzometer ingesteld en de druk op den metaalmanometer M afgelezen, en daarna volgens den in het manometer-gedeelte geplaatsten metaalmanometer dit op denzelfden druk gebracht Daarna werd c_{14} voorzichtig geopend en zoo noodig de druk op den piëzometer iets veranderd.

HOOFDSTUK III.

De piëzometers met persbussen.

§ 1.

De piëzometer, de toestel, waarin het gas zich bij de metingen bevindt, is uit Thüringer glas vervaardigd en bestaat hoofdzakelijk uit drie deelen, het groote volume met dikwandigen steel, de staalcapillair en het piëzometer-reservoir. De staalcapillair bewijst hier dezelfde diensten als bij den waterstofthermometer (zie hoofdstuk I, § 2). De afmetingen van het groote volume zijn ongeveer 500 cm.^{3} en 2000 cm.^{3}, het eerste volume is het meest geschikt voor bepalingen bij hoogere temperaturen, het laatste voor bepalingen bij lagere van af —183°. Het eindigt boven in een dikwandigen steel en beneden in een *U*-vormige buis, die een geslepen tap draagt.

Om den druk aan te wenden, wordt de toestel geplaatst in een stalen persbuis, die in doorsnede op Pl. I, fig. 3 en op Pl. II is voorgesteld. Te dien einde is op het onderste deel van den steel een stalen overpijp met Mendelejeff-kit vastgemaakt Om te voorkomen, dat door scheuren in deze vrij harde kitsoort kwik door de verbinding wordt geperst, wordt na het inkitten nog een laag van een weeke kitsoort aangebracht. Om afschuiving te voorkomen is onder aan den steel een verdikte rand geblazen.

Het vastkitten van den stalen overpijp op den glazen steel vereischt bijzondere zorg. Om namelijk de hoeveelheid kwik

in de persbus niet noodeloos groot te maken, is de ruimte tusschen den piëzometer en de wanden der persbus zoo klein mogelijk gemaakt Daardoor is het noodig, dat de piëzometer nauwkeurig gecentreerd is. Men kan dit bereiken door hem in de persbus te zetten, terwijl de kit nog warm is en den toestel van onderen met een rand van papier te omwikkelen, zoodat het glas den wand der persbus niet raakt. De moer wordt nu aangezet en de piëzometer in dezen stand gelaten, tot de kit hard is geworden Indien het centreeren onvoldoende mocht zijn geweest, trekt de piëzometer recht, zonder dat de steel afbreekt.

In de *U*-buis kan kwik gebracht worden, dat het gas afsluit. Deze inrichting stelt op gemakkelijke wijze in staat voor en na de proef het normaalvolume van het gas te bepalen.

De steel is 30 tot 50 cM. lang en draagt over de geheele lengte een verdeeling in mM. Zij eindigt in een dikwandige capillaire buis, waarop een staalstuk met zeskant kan worden bevestigd, dat aan den bovenkant van een schroefdraad is voorzien. Hierop past een moer, die door middel van het overpijpje, dat op de staalcapillair is vastgesoldeerd, een pakking van geprepareerd leder gasdicht tegen het uiteinde van den glazen steel drukt.

De bevestiging van den overpijp op het glas van den steel geschiedde bij de eerste serieën met lak; daar dit echter onder den invloed van den door de moer uitgeoefenden druk langzaam afschuift, waren lekken niet altijd afdoende te voorkomen. Bij de beide laatste serieën werd daarom de verbinding tot stand gebracht door soldeeren. De gewenschte gasdichte afsluiting wordt op deze wijze verkregen. Zeer groote zorgvuldigheid is hierbij een vereischte om te voorkomen, dat te eeniger tijd het glas door spanningen springt.

Tevens dient er op te worden gelet, dat bij het aandraaien der moer het glas licht bij het staalstuk afbreekt. Vooral is deze bewerking gevaarlijk, wanneer de piëzometer vast is opgesteld, zoo bijv. wanneer kort voor de metingen na voltooiing der opstelling de moeren nog iets moeten worden aan-

gezet. Voor dit geval wordt gebruik gemaakt van een speciaal voor dit doel ingericht werktuig, waarmee de beide moersleutels naar elkaar toe worden getrokken, zonder dat gevaar bestaat, dat op het glas een te groote kracht wordt uitgeoefend.

Voor de pakking wordt leder gebruikt geprepareerd met parafine of was. Er mogen geen vloeibare stoffen in aanwezig zijn, daar dan bij sterk aanzetten der moer sporen vloeistof uit de pakking vrij worden.

De verbinding tusschen reservoir en staalcapillair geschiedt op dezelfde wijze Daar de glascapillair van het reservoir zoo nauw is, dat ze de staalcapillair niet kan bevatten, wordt aan het einde een kleine verwijding uitgeboord, die juist groot genoeg is. Zoo noodig moet dit ook voor de verbinding van de staalcapillair met den verdeelden steel worden gedaan. Te groote verwijding geeft moeielijkheden wat betreft de volumecorrectie voor deze deelen, aangezien de pakking dan in de verwijding wordt geperst. De staalcapillair is aan beide uiteinden tegen knikken beschermd door middel van koperen cilindertjes, van boven voorzien van een afgeronden rand, die op het overpijpje worden geschroefd (zie fig. 3 Pl. I).

Het volume der reservoirs varieert tusschen 5 en 10 cm^3. Zij zijn evenals de steel vervaardigd van dikwandig Thüringer glas en eindigen in een nauwe capillair van dezelfde afmetingen als die van het thermometer-reservoir van hoofdstuk I § 2. Zij worden vóór het gebruik verhit tot het glas zacht begint te worden en dan zeer langzaam gekoeld.

§ 2. *De calibraties.*

a. De piëzometer. De toestel wordt eerst schoongemaakt door sterk salpeterzuur er in op te zuigen. Daarna wordt met verdunde kalioplossing het salpeterzuur verwijderd en ten slotte de kali weggenomen door de buis eerst eenige malen met gedestilleerd water en vervolgens met dubbel gedestilleerd water om te spoelen. Men stelt vervolgens den toestel eenigen tijd verticaal om het water zoo goed mogelijk te laten uitvloeien Hierdoor wordt de hoeveelheid opgeloste stof, die bij het defi-

nitieve drogen zich nog tegen het glas zou kunnen afzetten tot een minimum beperkt. De buis wordt daarna gedroogd door lucht uit een droogbatterij langen tijd door te leiden en door zoo noodig zacht te verwarmen. Voor het schoonmaken is het in den regel niet noodzakelijk de groote overpijp en het staalstuk met zeskant af te nemen.

De calibratie van het aan het groote volume bevestigde been van de *U*-buis geschiedt met water of kwik. Zij behoeft weinig nauwkeurig te zijn.

Het groote volume wordt gecalibreerd met uitgekookt gedestilleerd water, door bepaling van het gewicht van den toestel eerst gevuld tot in de *U*-buis, daarna tot in den steel. Hiertoe wordt aan de *U*-buis, met een geslepen tap of met een korte dikwandige caoutchoucslang, een nauwe glazen buis verbonden, voorzien van een glazen kraan. De caoutchoucslang moet zoo kort zijn, dat de twee glazen buizen tegen elkaar komen. Tegen uitzakking wordt ze daarenboven beschermd door haar met koperdraad te omwinden.

Het water wordt nu met een waterstraalpompje opgezogen tot boven in het vaste been van de *U*-buis, daarna laat men het terugvloeien, tot alle lucht uit het losse been is verwijderd. De stand van het water in het vaste been wordt nu met het oog afgelezen op de verdeeling, die zich op het glas bevindt. De toestel wordt dan achtereenvolgens aan elk der beide armen van een gewone balans opgehangen en gewogen, de aflezing van den stand in de *U*-buis wordt vervolgens herhaald. Daarna zuigt men het water op tot boven in den steel en verricht dezelfde metingen als zooeven.

Als contrôle kan men tevens het gewicht van het opgezogen water bepalen en daarna dat van het uitvloeiende water. Men krijgt op deze wijze uitkomsten, die, indien men een correctie aanbrengt voor de verdamping, binnen de nauwkeurigheidsgrenzen, welke voor de calibratie gesteld zijn, met die der eerste methode overeenstemmen. Deze is echter de meest betrouwbare.

De temperatuur van het water wordt afgelezen op een thermometer naast den piëzometer geplaatst en tevens na de

meting door het water in den piëzometer door schudden en omkeeren goed te vermengen en de temperatuur van het uitvloeiende water te bepalen.

b. De verdeelde steel. Voor de volumebepaling van den verdeelden steel wordt aan het eene uiteinde een capillaire buis met fijne glazen kraan geblazen. Na te zijn schoongemaakt, wordt hij aan een kwikluchtpomp geëvacueerd en met dubbel gedestilleerd kwik gevuld. Door de kraan wordt achtereenvolgens telkens 5 cm. kwik afgetapt en dit daarna gewogen op een nauwkeurige balans. De stand van het kwik in de buis wordt bepaald door met een kathetometer achtereenvolgens af te lezen den top, den rand en de dichtstbijzijnde cm.verdeeling, waarbij de steel zoo behoort te zijn opgesteld, dat de cijfers, die bij de verdeelingen staan, naar den waarnemer zijn toegekeerd. De instelling geschiedt dan op het midden der insnijding, die op de beschrijvende lijn van den steel zichtbaar is. Ook bij de latere metingen moet de aflezing op deze wijze geschieden. Voor nauwkeurige calibratie is noodig, dat de rand volkomen vlak is.

De afstand der cm.verdeelingen is van te voren bepaald.

Ten einde de temperatuur voldoende constant te houden, wordt de buis met vilt of wol omgeven. Een tweetal thermometers dienen voor de temperatuurbepaling.

Het volume van de meniscus wordt bepaald door middel van de tabel door SCHALKWIJK [1]) gegeven.

De zoo voor iedere 5 cm. gevonden gemiddelde doorsnede wordt als ordinaat, de lezing op den steel als abscis in teekening gebracht en daarna een kromme getrokken, die het verloop der doorsnede weergeeft. Uit deze laatste is nu ook voor ieder onderdeel van 5 cm. gemakkelijk het volume af te leiden, zijnde het door de kromme en de betreffende ordinaten afgegrensde oppervlak.

c. De staalcapillair. De calibratie van de staalcapillair kan geschieden met den steel verbonden of afzonderlijk. Zij wordt eerst op de wijze van § 2 hoofdstuk I gereinigd. Wil men

---

[1]) Med. N°. 67 uit het Nat. Lab. te Leiden.

de calibratie verrichten van de capillair met den steel verbonden, dan wordt deze als bij de metingen (zie § 1) aan den steel verbonden; aan den anderen kant wordt zij verbonden met een nauwe glasbuis, waaraan zich een glazen kraan bevindt. Zij wordt nu tegelijk met den piëzometer leeggepompt. Wegens haar betrekkelijk groot en ruw oppervlak moet dit zorgvuldig geschieden. Daarom wordt, als het grootste gedeelte der lucht is verwijderd, kwik toegelaten tot in de kraan en het overige daarna verder leeggepompt. Vervolgens wordt het kwik opgezogen tot in het cilindrische deel van den verdeelden steel. Het uiteinde van de capillair bij de glazen kraan wordt nu op dezelfde hoogte gebracht met de meniscus in den steel en de glascapillair met kraan verwijderd. Als het kwik aan het open einde der capillair juist zichtbaar is (ongeveer $^1/_4$ mm onder den rand) wordt de stand van het kwik in den verdeelden steel afgelezen met een kathetometer. Het kwik wordt nu opgevangen en gewogen. Licht blijft iets bij de koppeling en in de capillair hangen. Om het volkomen uit den toestel te verwijderen, wordt de verbinding met den steel losgemaakt en de capillair doorgeblazen.

Wil men de capillair afzonderlijk calibreeren, dan wordt ze aan den eenen kant aan een eng cilindrisch buisje met glazen kraan gelakt. Dit buisje is van te voren in verticalen stand gecalibreerd door middel van een kwikdraad. Het heeft een doorsnede van ruim 1 mm^2. Om het andere uiteinde is een stukje dergelijke glasbuis gelakt ter verbinding met een caoutchoucslang voor het evacueeren. De capillair moet iets buiten het glas uitsteken, het overpijpje kan, zoo het reeds zich aan de capillair bevindt, het glas vervangen. De lak moet in de eerste glazen buis zoo vlak mogelijk zijn en liefst juist tot het uiteinde der capillair reiken. De buis draagt een merkteeken. Zij vervangt den verdeelden piëzometersteel van de eerste calibratie. Is de capillair weer gevuld en opgesteld met het open uiteinde op gelijke hoogte met de meniscus bij de glazen kraan, dan wordt met een kathetometer top, rand en merkteeken afgelezen. Daarna wordt weer het kwik opgevangen en gewogen.

Een enkele thermometer is voldoende om de temperatuur aan te geven.

De lengte van de capillair wordt gemeten om bij benadering de doorsnede te vinden. Dit kan te pas komen, indien een klein stukje van de capillair afbreekt.

d. Het piëzometerreservoir. De calibratie van het reservoir met capillairen steel geschiedt eveneens door middel van dubbel gedestilleerd kwik De capillair draagt twee merkteekens, een onder de verwijding, de andere bij het reservoir De steel wordt gecalibreerd door de bepaling van de lengte en het gewicht van een kwikdraad. Eerst wordt een draad genomen, die de geheele capillair vult, daarna een van de halve lengte, die achtereenvolgens in de beide helften wordt gebracht. Tegelijkertijd wordt het verwijde gedeelte gecalibreerd door de kwikdraden aan den eenen kant geheel tot het einde van de verwijding te brengen. De stand van den kwikdraad wordt met het oog op een er naast geplaatste in mm. verdeelde schaal afgelezen.

De calibratie van het reservoir zelve kan op tweeërlei wijze geschieden. Is het pas vervaardigd, dan kan onderaan een capillaire buis met fijne glazen kraan worden geblazen. Desnoods wordt vlak onder het reservoir nog een vernauwing gemaakt. Nadat de toestel zorgvuldig in vacuum met kwik is gevuld, kan door aftappen met de kraan worden bepaald, wat het volume is vanaf een bepaalden stand in den steel tot het merkteeken bij de vernauwing. Na de calibratie wordt het reservoir bij dit merkteeken toegesmolten. Deze methode heeft voor, dat zoowel het schoonmaken als het vullen met kwik zeer gemakkelijk kan geschieden.

Is het reservoir reeds dichtgesmolten, dan kan van de volgende methode worden gebruik gemaakt. Eerst wordt het reservoir ledig gewogen. Op de glascapillair wordt daarna een glazen buis gelakt, die een verwijding draagt, waarin zich kwik bevindt. Deze toestel wordt met het reservoir zeer zorgvuldig leeggepompt, waarbij rekening dient te worden gehouden met het feit, dat door de nauwe capillair de lucht slechts langzaam toestroomt. Daarna wordt het geheel verticaal ge-

steld, zoodat het kwik het reservoir vult. Mocht nog een kleine hoeveelheid lucht in het reservoir zijn achtergebleven, dan stelt men den toestel weer horizontaal en pompt ook deze rest weg.

De glazen buis met verwijding wordt nu verwijderd, de capillair van lak bevrijd, het reservoir in water van constante temperatuur of in ijs geplaatst. Na aflezing van de temperatuur en den stand van het kwik in de capillair, wordt de toestel gewogen. Gemakkelijk overtuigt men er zich van of misschien nog lucht er in is achtergebleven, door de verplaatsing van het kwik in de capillair na te gaan als de toestel achtereenvolgens horizontaal en verticaal wordt gesteld. Ten slotte wordt hij ledig nog eens gewogen.

De berekeningen van de volumina uit de gewichtsbepalingen geschieden met behulp van de tabellen van LANDOLT-BÖRNSTEIN. Daartoe worden aan het afgelezen gewicht de correcties aangebracht van de gewichtstukken en eveneens de thermometeraflezingen gecorrigeerd. De correcties der thermometers worden bepaald door deze bij kamertemperatuur met een standaardthermometer te vergelijken. De kleine volumecorrecties bij de koppelingen en de beide einden van de staalcapillair kunnen worden bepaald door na te gaan hoever de capillair buiten de pakking uitsteekt.

Alle calibraties geschieden minstens tweemaal. Wat betreft de nauwkeurigheid, kan worden opgemerkt, dat de fout in het groote volume hoogstens $\frac{1}{4000}$ van het totale bedrag mag zijn. De fout in de volumebepaling van den steel blijft beneden 3 mm.^{3}, die voor de staalcapillair met verbindingen eveneens beneden 3 mm.^{3}, terwijl het reservoir op 1 mm.^{3} nauwkeurig kan worden gecalibreerd.

§ 3. *Verdere opmerkingen.*

Wat betreft de beschrijving der overige hulpapparaten en de meer uitgewerkte beschouwing van sommige onderdeelen, verwijzen wij naar de Mededeelingen N°s 69, 78, 94*b*, 97*a* en 99*a* uit het Nat. Lab. te Leiden.

De soldeerplaatsen zijn zoowel bij de staalcapillair als bij de verbindingen van de persbussen van piëzometer en manometer, voor zoover deze met kwik in aanraking zijn met marinelijm tegen de inwerking hiervan beschermd. Er dient op te worden gelet, vooral bij het in elkaar zetten van deze toestellen, dat niet door wringing de soldeerverbinding beschadigd wordt, aangezien een lek in deze leidingen ten gevolge zou hebben, dat het kwik uit den toestel verwijderd en deze daarna opnieuw zou moeten worden luchtledig gepompt en gevuld.

Moet een der toestellen worden uitgepompt, zooals bijv. bij de laatstgenoemde bewerking het geval is, dan dient steeds er voor te worden gezorgd, dat olie of zeepoplossing, die voor het zoeken van lekken is gebruikt, zorgvuldig wordt verwijderd om te voorkomen, dat ze naar binnen lekkende, de apparaten verontreinigt.

Bij de behandeling der glazen toestellen moet er op worden gelet, dat deze niet met staal of andere harde stoffen in aanraking komen. Vooral de dikwandige mogen, zoo ze vochtig zijn, slechts zeer weinig worden verwarmd.

HOOFDSTUK IV.

Het normaalvolume.

§ 1. *Inrichting.*

Zooals reeds in § 1 van het vorige hoofdstuk werd opgemerkt, stelt de *U*-buis in staat zoowel vóór als na de metingen het normaalvolume van het gas te bepalen, waaronder wij verstaan het volume, door het gas ingenomen bij 760 mm druk en 0°C. De meting geschiedt bij kamertemperatuur en ongeveer atmosferischen druk. De reductie wordt volbracht door toepassing van de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC, waarbij voor den gemiddelden relatieven uitzettingscoëfficient tusschen 0° en de waarnemingstemperatuur de waarde 0.003660 wordt aangenomen.

Om de temperatuur constant te houden, wordt het groote reservoir in een dubbelwandigen met vilt omgeven koperen cilinder geplaatst, waardoor water uit een thermostaat stroomt. Op het midden van de hoogte en onderaan zijn in de beide cilindermantels aan den voor- en achterkant glazen vensters gemaakt. De eerste dienen voor de aflezing van een tegen den piëzometer geplaatsten nauwkeurigen thermometer, de laatste eveneens voor een thermometeraflezing en tevens voor het waarnemen van den stand der menisci in de *U*-buis.

De temperatuur moet zeer constant zijn, aangezien de piëzometer door lucht is omgeven en derhalve slechts langzaam temperatuurschommelingen volgt. Om dit te bereiken, wordt 's morgens vroeg de thermostaat in werking gezet en in den namid-

dag de meting verricht. Hierdoor kan men verkrijgen, dat de temperatuur tijdens de geheele meting slechts enkele honderdste graden verandert. Opdat de temperatuur boven en onder gelijk is, moet het waterbad ongeveer de temperatuur van de omgeving hebben. Op de plaats, waar de piëzometer uit den koperen mantel komt, is de overblijvende opening met watten dichtgemaakt, om convectiestroomen te voorkomen. Behalve de twee nauwkeurige in $\frac{1}{20}°$ verdeelde thermometers, die aan den piëzometer zijn bevestigd, is door de opening boven in nog een derde thermometer gestoken. Drie in halve graden verdeelde thermometers wijzen verder de temperatuur van den steel, de staalcapillair en het reservoir aan. De steel is door een watermantel omgeven, het reservoir in een bekerglas met water geplaatst.

De drukmeting geschiedt met een nauwkeurigen kathetometer, waarvan de kijker zoowel op de beide menisci in de *U*-buis, als op die van den barometer scherp is ingesteld. Evenals in § 2 van hoofdstuk I zijn voor het verkrijgen van een constanten druk de apparaten met een in ijs geplaatst luchtreservoir tot een afgesloten systeem vereenigd. Daartoe is met een geslepen tap of caoutchoucslang een glazen buis met de *U*-buis verbonden, welke boven den cilindermantel uitsteekt. In het laatste geval moet er voor gezorgd worden, dat de verlichting van de menisci niet wordt belemmerd.

§ 2. *De metingen.*

Voor de bepaling van een normaal-volume worden twee metingen bij iets verschillenden druk, of wel een enkele meting verricht Zulk eene meting bestaat uit twee aflezingen van den barometer, ingesloten door drie van de kwikmenisci in de *U*-buis. Het is wenschelijk, met het oog op de capillaire neerdrukking in de *U*-buis, de hoogte der beide menisci ongeveer gelijk te maken.

Voor ondubbelzinnige aflezing van de toppen dezer menisci

moet de verlichting vrij sterk zijn. Tevens moet de binnenste koperen cilinder goed droog zijn, daar anders de buis aanslaat.

Bij iedere drukbepaling in den piëzometer wordt tevens een verdeeling op de *U*-buis afgelezen en de temperatuur der verschillende deelen waargenomen. Bij de berekening wordt aan de aanwijzing van den middelsten tegen den piëzometer geplaatsten thermometer het drievoudige gewicht toegekend.

Voor de verdere berekening kan worden verwezen naar § 8 van Med. N°. 78 uit het Nat. Lab. te Leiden. In formule (2) aldaar moet α_N door $\frac{\alpha_N}{1 + \alpha_N t}$ worden vervangen.

De uitkomsten, gevonden voor en na de bepalingen bij hoogen druk, verschillen niet meer dan $\frac{1}{2000}$, behalve bij serie IV, waar ten gevolge van een lek bij de koppeling tusschen staalcapillair en reservoir, het normaalvolume vóór de proef bepaald, moest worden verworpen. In onderstaande tabellen zijn weergegeven, wat betreft tabel X, de afzonderlijke bepalingen van serie III, in tabel IX de gemiddelden en de afwijkingen hiervan voor de vijf seriën.

TABEL X. Normaalvolume H_2, Serie III.

N°.	Volume.	Druk.	$p\,v_A$	Gemiddelde.	Gemiddelde.	Verschil.
1	1955.78	75.546	1945.56	1945.58		—0.17
2	1955.82	75.545	1945.60		1945.73	—0.13
9	1961.39	75.342	1945.87	1945.87		+0.14
10	[1962.04	75.327	1946.13[1])			+0.40]
11	[1962.31	75.317	1946.14			+0.41]

[1]) De beide laatste bepalingen zijn, ofschoon ze slechts geringe afwijkingen vertoonen, toch buiten rekening gelaten, omdat wegens temperatuursveranderingen van de omgeving voor de schijnbare stijging van het normaalvolume een zekere oorzaak kon worden aangegeven.

TABEL XI. Normaalvolumes H_2.

Bepalingen.	Voor.	Na.	Gemiddelde.	Verschil.
Serie I . . .	544.74	544.82	544.78	−0.05 −0.02 +0.02 +0.07
Serie II . . .	1945.73 1946.10	1946.10 1946.64	1946.16 [1])	−0.60 −0.46 −0.23 +0.05 −0.18 +0.39 +0.58 +0.47
Serie III. . . .	1945.58	1945.87	1945.73	Zie Tabel X
Serie IV. . .	584.82	584.96	584.89	−0.07 +0.12 +0.03
Serie V . . .	2040.27	2039.47	2039.87	+0.40 −0.40

[1]) In deze serie werd zoowel voor en na, alsook tusschen de bepalingen bij hoogen druk, een normaalvolumebepaling gedaan. Het hier gegeven getal is het gemiddelde uit deze drie bepalingen.

HOOFDSTUK V.

Isothermen van waterstof

van + 100° C. tot — 217° C.

§ 1. *Inleiding.*

De isotherme-bepalingen, in dit hoofdstuk nader beschreven, waarvan de vorige hoofdstukken een inleiding vormen, bestaan uit een vijftal seriën, die ieder op een afzonderlijke vulling betrekking hebben. Zij werden verricht bij ongeveer de volgende temperaturen: 100°, 0°, —104°, —140°, —164°, —183°, —195°, —205°, —213° en —217°, bij drukken gelegen tusschen 15 en 60 atmosferen.

Tijdens elke bepaling werd de temperatuur zoo goed mogelijk constant gehouden. Tevens werd, zoo voor dezelfde isotherme in volgende serieën metingen werden verricht, de temperatuur zoo goed mogelijk aan die van de vroegere serie gelijk gemaakt. De temperaturen zijn tevens nagenoeg dezelfde als die, waarbij de weerstandsthermometer met den waterstofthermometer is gecalibreerd (verg. § 8 hoofdstuk 1). Deze laatste voorzorg stelt in staat met kleine en zeer nauwkeurig te bepalen correcties de temperatuur af te leiden, terwijl de eerste de reductie van de verschillende isotherme-stukken tot een enkele standaardtemperatuur zeer gemakkelijk en zeker maakt. De aflezingen van den waterstofthermometer geven op deze wijze voor iedere isotherme nog een bepaling voor geringe dichtheid. Zoo werd voor elke temperatuur een vijf- tot tiental nauwkeurig bepaalde

punten gevonden. De dichtheden, waarbij de bepalingen geschieden (niet hooger dan 359 maal de normale) zijn te gering om de hoogere viriaalcoëfficienten van de reeks van KAMERLINGH ONNES [1]) te bepalen. Daarom werden in de reeksformule:

$$p\,v_A = A_A + \frac{B_A}{V_A} + \frac{C_A}{V_A^2} + \frac{D_A}{V_A^4} + \frac{E_A}{V_A^6} + \frac{F_A}{V_A^8} \quad (5)$$

voor D_A en E_A de waarden aangenomen, die uit de waarnemingen van AMAGAT volgen[2]); F_A is $= 0$ gesteld. Deze aannamen komen daarop neer, dat aan de kromme, die de bepalingen voorstelt, vooral voor de hoogere dichtheden een bepaalden loop wordt voorgeschreven. Deze kromme werd nu door middel van de methode der kleinste kwadraten aan de gegevens aangesloten en op deze wijze waarden voor A_A, B_A en C_A afgeleid

Met de zoo verkregen formules konden nu verschillende andere resultaten worden afgeleid. Zoo de lijn der minima der $p\,v$ krommen en het BOYLE-punt, waaronder wij verstaan de temperatuur, waarbij voor uiterst geringe dichtheden het product $p\,v$ niet met de dichtheid verandert (zie § 7). Van de waarden van B_A kon worden gebruik gemaakt, om de correctie te bepalen van de aflezingen van den waterstofthermometer van constant volume tot de absolute schaal (zie hoofdstuk VI § 1). Uit de bepalingen bij 0° en 100° volgen met de waarden van B_A nadere gegevens omtrent het absolute nulpunt (zie hoofdstuk VI § 2). Uit B_A en C_A kunnen eindelijk, in verband met de voorstellingen van VAN DER WAALS en REINGANUM, gegevens worden verkregen omtrent de afmetingen der meleculen (zie hoofdstuk VII).

§ 2. *Inrichting van meetapparaten en hulptoestellen.*

Voor de temperatuurbepaling in het bad dienden dezelfde

---

[1]) Verg. formule II Med. N°. 71 uit het Nat. Lab. te Leiden.

[2]) loc. cit.

hulpmiddelen als voor de waarnemingen met den gasthermometer (zie § 2 hoofdstuk I).

Ten einde het gas in den verdeelden steel op constante temperatuur te houden, is deze door een waterbad omgeven, waardoor uit een thermostaat water van ongeveer 20° C. stroomt en waarin een nauwkeurige thermometer is geplaatst, die op verschillende hoogte in het waterbad kan worden gebracht.

De temperatuur van de staalcapillair en het buiten den cryostaat uitstekende deel van den glazen steel wordt bepaald door een drietal thermometers in halve graden verdeeld.

Ter verkrijging van een constanten druk zijn op dezelfde wijze als bij den manometer (zie § 1 hoofdstuk II) ook de overige koppelingen van oliebakjes voorzien, om lekken gemakkelijk zichtbaar te maken. Zoo ook aan den piëzometer, waar de staalcapillair met den verdeelden steel en het reservoir is verbonden (zie Pl. I fig. 3). Vooral deze laatste bewezen uitstekende diensten.

Ontstaat n.l. bij een dezer verbindingen een lek, zoo wordt dit door de oliebakjes terstond aangewezen. De druk wordt dan oogenblikkelijk afgeblazen, waarbij voorzichtigheidshalve met de kraan c_2 (Pl. II) het peilglas wordt afgesloten (verg. § 4, hoofdstuk II). In den regel is het lek een gevolg van het niet voldoende aanzetten der moer. In dit geval is, nadat de moer is aangezet, wegens de geringe hoeveelheid van het ontsnapte gas, slechts een nieuwe bepaling van het normaalvolume, maar geen nieuwe vulling noodig. Een ander voordeel ligt hierin, dat indien midden in een serie van metingen een lek ontstaat, men weet, welke bepalingen wel en welke niet den invloed er van hebben ondervonden, zoodat niet de geheele serie behoeft te worden verworpen.

Op het peilglas c_3 wordt de hoogte van het kwik in het reservoir van de persbus afgelezen. De stand van het kwik in den steel wordt door middel van een kathetometer (verg. § 2, *b*, hoofdstuk III) bepaald.

De metaalmanometer *M* wordt gebruikt om den druk in te

stellen. De differentiaalmanometer *E*, die o. a. kan dienen om kleine lekken aan te toonen, werd bij de laatste metingen weggenomen, daar de oliebakjes voor het opsporen van lekken afdoende waren en het kwik in den toestel bij snel afblazen van den druk licht overslaat en deze daardoor belemmerend werkt.

Voor de beschrijving van de verdere inrichting der apparaten, die op Pl. II schematisch zijn weergegeven en die, welke dienen voor het constant houden van den druk, zij verwezen naar § 2 van Med. N⁰. 97*a* uit het Nat. Lab. te Leiden.

§ 3. *De vulling en de metingen.*

Nadat de staalcapillair nog eens is doorgeblazen en de koppelingen van pakkingen zijn voorzien, wordt de piëzometer ter vulling opgesteld. Hij wordt daartoe in een tweetal statieven in horizontalen stand geplaatst. Door de *U*-buis wordt nu een hoeveelheid dubbel gedestilleerd kwik naar binnen gebracht, voldoende om na de vulling het gas af te sluiten. De verbinding met den waterstoftoestel en de kwikluchtpomp geschiedt door middel van een korten glazen buis, die in het midden een kraan draagt en aan de uiteinden geslepen tappen. De eene hiervan past op de *U*-buis, de andere op een der geslepen tappen van het buizenstelsel, dat met den waterstofontwikkelaar in verband staat. De vulling geschiedt nu op volkomen dezelfde wijze als die van den waterstofthermometer (zie hoofdstuk I §§ 3 en 4). Na afloop wordt de bovenvermelde kraan gesloten, de piëzometer met het verbindingsstuk, dat hiervoor met een gummiband of een stalen veer stevig met de *U*-buis is verbonden, van het systeem losgemaakt en verticaal geplaatst. Het verbindingsstuk kan nu worden weggenomen.

Aan het begin en het einde van elke serie werd het normaalvolume bepaald. De zoo verkregen waarden voor en na

de metingen onder hoogen druk verschillen nergens meer dan $\frac{1}{2000}$.

Is de bepaling van het normaalvolume verricht, dan wordt de piëzometer van buiten schoongemaakt. Het kwik in de *U*-buis wordt nu, indien noodig, zoover aangevuld, dat nog een voldoende hoeveelheid in het vaste been overblijft, als het andere geheel is gevuld. De toestel is nu gereed om in de persbus te worden gezet. Het kwik wordt eerst uit het reservoir tot boven in de persbus *A* (zie Pl. II) opgedreven, door achter de kraan c_5 een overdruk van een paar atmosferen te maken en met c_5 den toevoer van het kwik te regelen. Hierbij dient op het peilglas c_3 te worden gelet, daar het kwik hierin te veel zou kunnen dalen, hetzij doordat het sneller wegvloeit dan uit het persbusreservoir, hetzij dat de totale hoeveelheid kwik te gering is. Heeft men zich eenmaal er van overtuigd, dat het laatste niet het geval is, dan is het wenschelijk de kraan c_2 te sluiten en deze niet weer te openen, voordat met de definitieve aflezingen wordt begonnen.

Is het kwik tot 3 à 4 cm. onder den bovensten rand gekomen, dan sluit men c_5 en blaast den druk af.

De piëzometer wordt nu boven de opening van de persbus gebracht, met de *U*-buis een paar cm. boven het kwik. Met een niet lichtgevende gasvlam wordt de piëzometerbuis voorzichtig verwarmd, totdat het kwik uit de *U*-buis vloeit. De toestel wordt nu snel in het kwik gedompeld, de kraan c_5 geopend en de piëzometer neergedrukt naarmate het kwik naar het reservoir terugvloeit. Er dient op te worden gelet, dat het deel van de buis, dat verwarmd is, weer is afgekoeld, voordat het in het kwik komt, daar anders licht de buis springt. De kraan c_5 wordt gesloten, wanneer de hoeveelheid kwik juist voldoende is om de persbus te vullen, als de moer is aangezet. Is dit geschied, dan worden, nadat bij de staalcapillair de moeren zijn aangedraaid, de oliebakjes en het waterbad om den steel aangebracht.

De toestel wordt nu op een druk van 60 atmosferen be-

proefd en daarna, wanneer geen lek aanwezig is, het piëzometerreservoir in den cryostaat geplaatst.

Als de cryostaat met vloeistof is gevuld en de temperatuur ongeveer is ingesteld, worden de piëzometer en manometer op druk gezet. Daarna wordt c_5 geopend. Voor zoover de druk dit toelaat, worden in iedere serie op elke isotherme drie of vier punten gekozen, met ongeveer gelijke dichtheidsverschillen opklimmende. De eerste instelling geschiedt beneden in den steel, de tweede meting boven in. Uit de twee aflezingen van den metaalmanometer kunnen nu gemakkelijk de drukken worden berekend, waarop voor de tusschengelegen punten moet worden ingesteld. Ter contrôle werden bij eenige der bepalingen sommige punten dubbel bepaald.

Bij elke bepaling wordt gewacht, tot zoowel de druk als de temperatuur constant zijn, en men kan aannemen, dat het evenwicht zich heeft ingesteld. Dit zal het geval zijn, wanneer de meniscus in den verdeelden steel binnen dezelfde enge grenzen zich op en neer blijft bewegen. De standvastigheid der temperaturen was door een goede regeling verzekerd, en die van den druk door acht te geven op de oliebakjes.

Is de hierboven genoemde constante toestand ingetreden, dan worden achtereenvolgens beurtelings eenige aflezingen van den piëzometer en den manometer verricht. Stemmen deze laatsten onderling voldoende overeen, dan wordt tot een volgend punt overgegaan. Voor de metingen, waarbij de open manometer direct was aangesloten, zie men ook hoofdstuk II § 4.

Behalve de weerstandsthermometer voor regeling en temperatuurbepaling was ook een thermoëlement aangebracht, als contrôle voor de temperatuurbepaling. Daar echter de aanwijzingen van den weerstandsthermometer betrouwbaarder bleken dan die van het thermoëlement, werden alleen die van den eersten toestel voor de berekeningen gebruikt. Er wordt steeds zoo goed mogelijk zorg gedragen, dat de temperaturen, waarbij bepalingen worden gedaan, zoo dicht mogelijk liggen bij die, welke gebruikt zijn voor de calibratie van den weerstandsthermometer, om de correcties klein en de nauwkeurig-

heid der temperatuurbepaling zoo groot mogelijk te doen zijn.

Het instellen van den druk geschiedt door de aanwijzing van den metaalmanometer *M* van Pl. II. Indien het overgaan van den eenen druk tot den volgenden slechts langzaam geschiedde, was het hiermede gepaard gaande warmteproces in het reservoir zoo gering, dat de temperatuurregeling en meting geen merkbare storing ondervond, waardoor het constant houden van het bad gedurende een geheele isothermebepaling des te meer was verzekerd.

§ 4. *Berekening der waarnemingen.*

a. Druk. Uit de aflezingen van den manometer wordt (verg. § 3 hoofdstuk II) de druk afgeleid van de lucht in de verbindingsleiding tusschen manometer en piëzometer. Aangezien de peilglazen van manometer en piëzometer ongeveer in hetzelfde horizontale vlak zich bevinden, behoeft voor het gewicht van deze lucht geen correctie te worden aangebracht. De capillaire neerdrukking in peilglas en piëzometersteel kan tevens worden verwaarloosd. Voor de bepaling van den druk in den piëzometer blijft derhalve alleen nog over, den gevonden druk te verminderen met het bedrag, dat overeenkomt met het niveauverschil van het kwik in peilglas en steel. Om dit uit de aflezingen daar ter plaatse af te leiden, wordt voor manometer en piëzometer na de meting de afstand uitgemeten tusschen een der verdeelingen van het peilglas en van den steel.

b. Temperaturen. De temperatuur van den verdeelden steel, de staalcapillair en het buiten den cryostaat uitstekende deel der glascapillair, werd bepaald op de wijze, in de vorige § aangegeven.

De temperatuur van de glascapillair in den cryostaat is bepaald op dezelfde wijze, als waarop dit geschiedde bij de in hoofdstuk I vermelde onderzoekingen met den waterstofthermometer. Daar de inrichting van den cryostaat in beide gevallen dezelfde was en de er in geplaatste meetinstrumenten

van weinig verschillenden vorm, kon zonder bezwaar bij de temperatuurbepaling van den capillair van de vroeger gevonden gegevens worden uitgegaan. Deze methode geeft voldoende nauwkeurigheid, daar 50° fout in de temperatuur van het gedeelte van den steel, dat in aanmerking komt, nog een te verwaarloozen fout in de einduitkomst geeft, nl. minder dan $\frac{1}{5000}$.

De temperatuur t_1 van het piëzometerreservoir werd bepaald door middel van den weerstandsthermometer, die (zie hoofdstuk I § 8) vooraf met den waterstofthermometer is vergeleken. Zij verschillen weinig van die, waarbij de calibratie van den weerstandsthermometer is geschied. Daardoor zijn de reducties eenvoudig en kunnen met groote nauwkeurigheid geschieden.

De temperaturen werden op de afzonderlijke waterstofthermometeraflezingen gebaseerd en niet uit de weerstandsformule berekend, omdat wegens de geringe grootte der correcties de laatste methode de nauwkeurigste is. Uit de formule werd $\frac{dt}{dw}$ bepaald en door middel van dezen factor de reductie uitgevoerd. Daar het temperatuurverschil, waarvoor de reductie geschiedt, minder dan 0°.3 bedraagt, is deze rekenwijze volkomen voldoende, slechts voor —135°.71, waar het verschil 4° bedroeg, was nog een correctie van 0°.01 noodig.

In onderstaande tabel zijn voor de eerste drie serieën de resultaten van deze temperatuurbepalingen weergegeven. De eerste kolom bevat den waargenomen weerstand W, in de volgende kolom stelt W_c voor den weerstand, waarbij de weerstandsthermometer met den waterstofthermometer is vergeleken, terwijl T_c voorstelt de overeenkomstige aflezing van den waterstofthermometer. Uit de waarde $\frac{dt}{aw}$ en $W - W_c$ volgt nu de temperatuurcorrectie Δt, die aan T_c moet worden toegevoegd, om t_1 op de waterstofthermometerschaal te vinden.

TABEL XII. Temperatuur van het bad.

N°. der serie.	W	W_c	T_c	$\frac{dt}{dw}$	Δt	t_1
I.	80.594	80.445	— 103°.833	1.772	+ 0°.264	— 103°.57
	62.313	59.915	— 139.873	1.738	+ 4.168	— 135.71
	34.945	34.859	— 182.777	1.702	+ 0.146	— 182.63
	27.619	27.598	— 195.178	1.706	+ 0.036	— 195.14
II.	34.814	34.859	— 182.729	1.702	— 0.077	— 182.81
	27.546	27.598	— 195.178	1.706	— 0.089	— 195.27
	21.937	22.016	— 204.694	1.721	— 0.135	— 204.83
	17.204	17.290	— 212.832	1.750	— 0.151	— 212.98
III.	22.014	22.016	— 204.694	1.721	— 0.003	— 204.70
	17.295	17.290	— 212.832	1.750	+ 0.009	— 212.82
	14.766	14.763	— 217.416	1.777	+ 0.006	— 217.41

c. Volumina. Het volume van het gas in den steel wordt bepaald door uit de aflezingen van den top en den rand van den meniscus de lezing van den rand op den steel af te leiden. Hieruit volgt met behulp van de calibratiekromme (zie hoofdstuk III § 2) het volume tot aan den rand en met de correctietabel voor den inhoud van den meniscus (zie hoofdstuk III § 2) het volume tot aan den meniscus.

Om het volume te vinden, dat werkelijk door het gas wordt ingenomen, moeten nog de volgende correcties worden aangebracht:

1°. Correcties voor de volumeverandering van het glas van den verdeelden steel en het piëzometerreservoir, doordat hun temperatuur verschilt van die, waarbij ze zijn gecalibreerd. Deze correctie is voor den steel zeer klein en vaak te ver-

waarloozen. Voor het reservoir, dat zich op lage temperatuur bevindt, is de correctie veel aanzienlijker.

Voor de berekening werd voor de glasuitzetting gebruikt de formule:

$$v_t = v_0 \left[1 + \left\{ k_1 \frac{t}{100} + k_2 \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right\} 10^{-6} \right]$$

waarin: $k_1 = 23.43 \times 10^{-6}$ en $k_2 = 0.0272 \times 10^{-6}$.

De correctie kan voor den nauwen steel van het reservoir en voor de staalcapillair worden verwaarloosd.

2⁰. Correcties ten gevolge van uitzakking door inwendigen druk. Deze werden berekend door middel van de formules van CLEBSCH. Een toetsing door het experiment gaf een bevredigend resultaat. Deze correcties behoeven alleen voor den steel en het reservoir te worden aangebracht. Zij zijn gering.

Met uitzondering van het reservoir, worden nu de volumina van het gas in de overige deelen bij constanten druk tot 20° omgerekend. Voor den steel, waarvan de temperatuur slechts weinig van 20° verschilt, en voor de overige deelen, welke zich op kamertemperatuur bevinden, geschieden deze reducties met een uitzettingscoëfficient, waarvan de waarde voor iederen druk gemakkelijk uit de toestandsvergelijking kan worden berekend. Voor de verschillende deelen van de glascapillair in den cryostaat werd eerst met den relatieven uitzettingscoëfficient 0.00366 gerekend, later met waarden aan de waarnemingen ontleend. Deze twee methodes geven praktisch dezelfde uitkomsten.

Als deze reducties zijn uitgevoerd, wordt met formule (4) van hoofdstuk II en de gegeven waarde van den druk de dichtheid van het gas in den gereduceerden toestand berekend, uitgedrukt in die van het normaalvolume als eenheid. Vermenigvuldigd met het volume, vindt men zoo de massa van het gas, dat zich op 20° bevindt. Voor de bepaling van de hoeveelheid van het gas in het reservoir behoeft men de totale hoeveelheid (zie normaalvolume) slechts hiermee te verminderen Met het bekende volume van het reservoir en den

druk vindt men nu onmiddellijk de dichtheid d_A en het product $p\,v_A$ voor het gas in het reservoir.

Voor de nadere uitwerking dezer berekening zie men Med. Nos 78 en 97*a* uit het Nat. Lab. te Leiden. In de laatste Mededeeling vindt men deze tevens door een uitgewerkt voorbeeld toegelicht.

De uitkomsten moeten nu nog tot een zelfde temperatuur (zie § 1) worden teruggebracht. In den beginne werd hiervoor als volgt gehandeld:

Daar de temperatuur bij elke afzonderlijke isothermbepaling praktisch als constant kon worden beschouwd, kon terstond voor iedere serie afzonderlijk een rij van isothermen worden verkregen. Daar deze tevens ongeveer op dezelfde dichtheden betrekking hebben, kan uit de graphische voorstelling van $p\,v_A$ op $\frac{1}{v_A}$ een nauwkeurige waarde worden afgeleid voor

$$\left[\frac{d\,(p\,v_A)}{dt}\right]_{t_1} v_A.$$

Daar de temperaturen in de verschillende serieën niet meer dan 0°.2 verschillen, konden op deze wijze de uitkomsten zonder bezwaar tot eenzelfde standaardtemperatuur worden teruggebracht. Als standaardtemperaturen werden aangenomen de temperaturen —103°.57 en —135°.71 van serie I, — 182°.81 en — 195°.27 van serie II en — 204°.70, — 212°.76 en — 217°.41 van serie III. In onderstaande tabel zijn de waarden van $\left[\frac{d\,pv_A}{dt}\right]_{t'}^{t''}$ gegeven, die hebben gediend voor de reductie van de overblijvende isothermbepalingen van de eerste drie serieën tot deze standaardtemperaturen.

TABEL XIII, H_2, $\left(\frac{dp\,v_A}{dt}\right)_{t_{s_1}}^{t_{s_2}}$ **Serie II.**

Dichtheid.	$\left(\frac{dp\,v_A}{dt}\right)_{-182°.81}^{-195°.27}$	$\left(\frac{dp\,v_A}{dt}\right)_{-195°.27}^{-204°.83}$	$\left(\frac{d\,pv_A}{dt}\right)_{-204°.83}^{-212°.98}$
150	0.004336	0.004406	0.004501
160	0.004390	0.004458	0.004540
170	0.004440	0.004513	0.004588
184	0.004508	0.004599	0.004667

Uit deze gemiddelde coëfficienten konden voor de verschillende punten der betreffende isothermen de waarden voor

$\left[\frac{d\,(pv_A)}{dt}\right]_{t_1\,v_A}$ worden bepaald.

Voor de beide laatste serieën kon de reductie eenvoudiger plaats hebben door gebruik te maken van de uitkomsten der vorige serieën. Deze laatsten waren nl. aangewend om de viriaalcoëfficienten af te leiden van de vergelijking:

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A{}^2} + \frac{D_A}{v_A{}^4} + \frac{E_A}{v_A{}^6}. \qquad (6)$$

Zijn deze coëfficienten voor de verschillende isothermen bekend, dan laten zich de veranderingen van B_A en C_A met de temperatuur gemakkelijk bij benadering afleiden. Met de zoo gevonden waarden van $\frac{d\,B_A}{dt}$ en $\frac{d\,C_A}{dt}$ laten zich nu bij constante dichtheid de reducties van de isothermepunten tot de nabijzijnde temperatuur zeer nauwkeurig berekenen door middel van de formule:

$$\frac{d(pv)_A}{dt} = \frac{dA_A}{dt} + \frac{1}{v_A}\,\frac{dB_A}{dt} + \frac{1}{v^2{}_A}\,\frac{dC_A}{dt}$$

waarin, daar

$$A_A = A_{A,0^\circ}\ (1 + 0.0036618\ t),$$

$$\frac{dA_A}{dt} = A_{A,0^\circ} \times 0.0036618.$$

§ 5. *Waarden van pv_A.*

De waarden van pv_A, op deze wijze verkregen, zijn voor de verschillende bepalingen in de volgende tabellen vereenigd. De eerste bevat de serieën I en II.

Bij de uitbreiding van het isothermennet, die met de serieën IV en V werd bedoeld, konden de hiervoor ingerichte piëzometers tevens worden gebruikt om de eerste twee serieën te herhalen. Deze contrôlebepalingen geven met de oorspronkelijke slechts geringe afwijkingen (zie de volgende §), behalve voor de isotherme van — 136°. Aangezien de voorzorgen bij het vullen met waterstof in den beginne minder afdoende waren dan later, en de afwijkingen op een systematische fout ten gevolge van de onzuiverheid van het gas schenen te wijzen, zijn slechts de laatste drie serieën voor de verdere berekeningen gebruikt. De resultaten er van zijn in de tweede tabel vereenigd.

De waarden voor ongeveer hetzelfde punt aan het begin en het einde van elke waarnemingsreeks gevonden, stemmen zeer goed overeen, zooals uit de tabellen blijkt. Voor de verdere berekeningen zijn ze tot een gemiddelde vereenigd. In de tabellen is telkens het bijbehoorende punt met een accent aangegeven.

TABEL XIV, H_2. Waarden van pv_A.

N°.		t_s	p	pv_A	d_A
Serie I	(1)	−103°.57	32.990	0.63469	51.978
	(2)		39.682	0.63747	62.248
	(3)		49.897	0.64274	77.632
	(2)′		39.636	0.53784	62.139
	(1)′		32.979	0.63465	51.964
Serie I	(1)	−135°.71	28.592	0.51064	55.991
	(2)		33.437	0.51258	65.231
Serie II	(1)	−182°.81	46.603	0.32722	142.42
	(2)		55.331	0.32845	168.46
Serie II	(1)	−195°.27	40.655	0.27371	148.54
	(2)		45.484	0.27337	166.36
	(3)		49.998	0.27343	182.85
	(1)′		40.543	0.27364	148.16
Serie II	(1)	−204°.70	35.479	0.23186	153.01
	(2)		38.640	0.23097	167.30
	(3)		42.438	0.23010	184.43
	(1)′		35.495	0.23192	153.05
Serie II	(1)	−212°.82	30.708	0.19480	157.37
	(2)		33.200	0.19339	171.68
	(3)		35.566	0.19210	185.15
	(1)′		30.670	0.19481	157.55

TABEL XV, H_2. Waarden van pv_A.

N°.	t_s	p	pv_A	d_A
H_2 therm. (1)	100°.20	1.969	1.36735	1.440
Serie VI (2)		30.970	1.38619	22.342
Serie VI (3)		39.796	1.39143	28.601
Serie VI (4)		50.254	1.39788	35.951
H_2 therm. (1)	0°	1.440	1.00027	1.440
Serie VI (2)		27.333	1.01511	26.926
Serie VI (3)		35.602	1.02002	34.903
Serie VI (4)		43.413	1.02505	42.352
Serie VI (5)		50.583	1.02964	49.127
H_2 therm. (1)	—103° 57	0.896	0.62082	1.444
Serie IV (2)		28.447	0.63261	44.967
Serie IV (3)		38.186	0.63702	59.944
Serie IV (4)		48.724	0.64198	75.897
Serie IV (5)		58.368	0.64694	90.222
H_2 therm. (1)	—139°.88	0.705	0.48780	1.445
Serie IV (2)		25.432	0.49452	51.428
Serie IV (3)		33.774	0.49697	67.960
Serie IV (4)		41.273	0.49967	82.600
Serie IV (5)		48.558	0.50232	96.667
Serie IV (2)′		25.380	0.49466	51.308
H_2 therm. (1)	—164°.14	0.577	0.39892	1.447
Serie IV (2)		22.818	0.40065	56.952
Serie IV (3)		28.688	0.40164	71.427
Serie IV (4)		34.387	0.40253	85.427
Serie IV (5)		39.947	0.40376	98.936
H_2 therm. (1)	—182°.81	0.479	0.33051	1.448
Serie IV (2)		20.503	0.32709	62.677
Serie IV (3)		24.818	0.32699	75.898
Serie IV (4)		28.506	0.32672	87.248
Serie IV (5)		32.568	0.32675	99.673
Serie IV (2)′		20.494	0.32700	62.667
Serie V (6)		48.431	0.32746	147.90
Serie V (7)		55.499	0.32857	168.91
Serie V (8)		62.889	0 33028	190.41

TABEL XV, H_2. Waarden van pv_A.

N⁰.		t_s	p	pv_A	d_A
H_2 therm.	(1)	—195°.27	0.413	0.28486	1.449
Serie IV	(2)		18.527	0.27827	66.581
	(3)		23.303	0.27724	84.055
	(4)		27.837	0.27580	100.933
Serie V	(5)		42.304	0.27362	154.61
	(6)		47.782	0.27351	174.70
	(7)		52.808	0.27360	193.01
H_2 therm.	(1)	—204°.70	0.363	0.25031	1.449
Serie IV	(2)		16.749	0.24036	69.684
	(3)		20.453	0.23876	85.658
	(4)		24.015	0.23691	101.367
Serie V	(5)		36.999	0.23165	159.72
	(6)		41.258	0.23061	178.91
	(7)		44.631	0.23001	194.04
Serie III	(8)		61.917	0.23009	269.10
H_2 therm.	(1)	—212°.82	0.320	0.22056	1.450
Serie IV	(2)		15.416	0.20644	74.679
	(3)		18.038	0.20430	88.296
	(4)		20.643	0.20228	102.051
Serie V	(5)		32.035	0.19414	165.01
	(6)		34.611	0 19270	179.61
	(7)		37.275	0.19149	194.66
Serie III	(8)		51.632	0.18767	275.12
	(9)		61.434	0.18863	325.68
H_2 therm.	(1)	—217°.41	0.295	0.20375	1.450
Serie IV	(2)		14.635	0.18738	78.103
	(3)		16.784	0.18491	90.766
	(4)		18.853	0.18289	103 080
Serie V	(5)		29.030	0.17318	167.63
	(6)		31.191	0.17152	181.85
	(7)		33.180	0.17005	195.12
Serie III	(8)		46.419	0.16381	283.81
	(9)		52.898	0.16336	323.80
	(10)		58.971	0.16422	359.04

Voor iedere temperatuur is aan de resultaten der isothermbepalingen, die van de aflezingen van den waterstofthermometer toegevoegd, waarmede de eersten in direct verband staan.

De punten van den waterstofthermometer zijn op de volgende wijze verkregen. Uit de isothermebepalingen van SCHALKWIJK volgt voor 20°

$$pv_A = 1.07258 + 0.000667\, d_A + 0.00000099\, d_A^2.$$

Neemt men aan, dat de gemiddelde spanningscoëfficient van 0° tot 20° niet merkbaar afwijkt van de waarde 0.0036627 tusschen 0° en 100°, hetgeen geoorloofd is wegens de onbeduidende afwijkingen van de aanwijzingen van den waterstofthermometer van constant volume van de absolute schaal, dan volgt hieruit

$$\left(pv_A\right)_{0^\circ,\ 1100\ \mathrm{mm}} = 1.000275.$$

Daar voor de berekening der waterstofthermometertemperaturen voor den spanningscoëfficient van waterstof de in Med. N° 60 medegedeelde waarde van 0.0036627 is genomen, volgt nu de waarde van pv_A bij t_s, afgeleid uit de formule

$$\left(pv_A\right)_{t_s} = \left(pv_A\right)_{0^\circ} \left(1 + 0.0036627\, t_s\right).$$

De punten van serie I en II zijn om de redenen in § 5 vermeld, dubbel bepaald op onderling geheel onafhankelijke wijze. Zij kunnen gemakkelijk met de contrôlebepalingen van serie IV en V worden vergeleken, door ze met behulp van de viriaalcoëfficienten (zie volgende §) tot eenzelfde dichtheid en temperatuur terug te brengen.

Vergelijkt men op deze wijze voor — 103°.57 N°s 2, 3 en 4 van serie I (zie tabel XIV) met 1, 2 en 3 van serie IV (zie tabel XV), dan vindt men voor de verschillen in pv_A voor IV—I respectievelijk:

$$+ 0.00001 \quad , \quad + 0.00007 \quad , \quad - 0.00019$$

en voor — 139°.88 voor IV (5,6) — I (2,3):

$$- 0.00085 \quad , \quad - 0.00036.$$

Op dezelfde wijze handelende met de serieën II en V vindt men respectievelijk voor de temperaturen

— 182°81 , — 195°.27 , — 204°.70 en 212°.82

V (1, 2) — II (2, 3) = +0.00007 , +0.00010
V (4, 5, 6) — II (2, 3, 4) = +0 00012 , +0.00026 , +0.00017
V (7, 8, 9) — II (2, 3, 4) = +0.00020 , +0.00019 , +0 00034
V (10, 11, 12) — II (2, 3, 4) = +0.00013 , +0.00008 , +0.00021

De verschillen zullen hoofdzakelijk aan condensatie van verontreinigingen moeten worden toegeschreven, daar ze bij daling van de temperatuur toenemen. Dit werd als voldoende grond aangenomen om de uitkomsten der serieën I en II als minder betrouwbaar in de verdere berekeningen niet op te nemen. Zulks werd ook voor —104° gedaan, hoewel de serieën I en IV hiervoor zeer goed overeenstemmen. Ook voor de overige isothermen is behoudens den invloed der vermoedelijke condensatie het zeer regelmatig verloop in de ligging der punten een aanwijzing omtrent de nauwkeurigheid der metingen zelve.

Er blijven nu over de bepalingen van de serieën III, IV en V, die voorkomen, teruggebracht tot de standaardtemperaturen, in de tabellen XIV en XV. Met deze gegevens zijn de verdere berekeningen uitgevoerd.

§ 6. *Bepaling van individueele viriaalcoëfficienten en discussie der waarnemingen.*

In het volgende zijn door middel van de methode der kleinste kwadraten voor iedere isotherme uit de waarnemingen de eerste drie viriaalcoëfficienten berekend van de vergelijking

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^4} + \frac{E_A}{v_A^6} + \frac{F_A}{v_A^8} \qquad (7)$$

ten einde de waarnemingen zoo nauwkeurig mogelijk door een formule weer te geven.

Daar het aantal punten op elke isotherme niet groot genoeg

was om terstond alle 6 coëfficienten te bepalen, werden voor de isothermen beneden 0° voor de laatste drie bepaalde waarden aangenomen. F_A werd $= 0$ gesteld en voor D_A en E_A waarden berekend uit de gereduceerde coëfficienten in Med. N°. 71 uit het natuurkundig laboratorium te Leiden afgeleid.

Deze aanname komt hierop neer, dat aan de isothermen voor hoogere dichtheden een bepaalden loop wordt voorgeschreven, die zich zoo goed mogelijk bij de wet der overeenstemmende toestanden aansluit.

De resultaten der berekening zijn in onderstaande tabel vereenigd.

Uit de tabel blijkt, dat de coëfficienten van eenzelfde kolom regelmatig met de temperatuur veranderen. Met de coëfficienten werden volgens formule (7) opnieuw de waarden van pv_A bepaald. De afwijkingen voor elke isotherme tusschen de waargenomen waarden van pv_A, W_i, en de met A_A, B_A en C_A berekende, R_{oi} ($pv_A = 1$ voor 0° en 760 mm.), waar i aangeeft het nummer dier waarneming in tabellen XIV en XV, zijn in tabel XVII voorgesteld.

Voor de isothermen van 0° en 100°.20 werden wegens de geringe dichtheden, waarbij de bepalingen geschiedden, D_A, E_A en $F_A = 0$ gesteld, terwijl voor C_A waarden werden aangenomen aan AMAGAT ontleend (zie Mededeeling N°. 71 uit het natuurkundig laboratorium, § 3). Deze zijn $C_{A0} = 0.0_6670$ en $C_{A100} = 0.0_6606$. De beide eerste coëfficienten werden vervolgens met de methode der kleinste kwadraten afgeleid.

TABEL XVI. H_2. **Individueele viriaalcoëfficienten.**

t_s	A_A	$10^3.B_A$	$10^6.C_A$	$10^{12}.D_A$	$10^{18}.E_A$
+ 100°.20	1.36626	+ 0.86316	+ 0.606		
0°	0.99924	+ 0.58001	+ 0.670		
− 103°.57	0.62048	+ 0.24409	+ 0.5300	+ 0.9113	− 0.648
− 139°.88	0.48765	+ 0.11175	+ 0.4034	+ 0.6753	− 0.378
− 164°.14	0.39891	+ 0.00732	+ 0.4148	+ 0.4970	− 0.208
− 182°.81	0.33063	− 0.07947	+ 0.3908	+ 0.3809	− 0.088
− 195°.27	0.28508	− 0.12309	+ 0.3165	+ 0.2892	− 0.016
− 204°.70	0.25074	− 0.17328	+ 0.3398	+ 0.2166	+ 0.031
− 212°.82	0.22103	− 0.22271	+ 0.3599	+ 0.1514	+ 0.066
− 217°.41	0.20424	− 0.24539	+ 0.3558	+ 0.1122	+ 0.082

TABEL XVII. H_2. **Afwijkingen van de formule.**

t_s	10^5 ($W_i - R_i$)									
+ 100°.20	−13	+34	− 1	−19						
0°.	+18	−23	−28	+ 4	+29					
− 103°.57	− 1	+ 8	− 1	−11	+ 6					
− 139°.88	− 2	+13	−15	0	+ 4					
− 164°.14	0	− 3	+ 7	− 6	+ 2					
− 182°.81	− 1	−15	+13	+ 3	+12	−15	− 9	+12		
− 195°.27	− 4	− 2	+25	−11	−16	0	+ 8			
− 204°.70	−18	+ 4	+36	+22	−22	−24	−21	+23		
− 212°.82	−14	+ 3	+12	+22	− 5	−10	− 4	−22	+18	
− 217°.41	−14	+13	0	+15	− 2	+ 1	− 3	−22	− 6	+18

De tweede kolom bevat de verschillen voor de punten van den waterstofthermometer de volgende kolommen hebben betrekking op de serieën IV, V en III in de hier gegeven volgorde, terwijl voor iedere serie de getallen volgens de opklimmende dichtheden zijn gerangschikt.

Het blijkt, dat serie IV over het algemeen hoogere waarden geeft dan serie V. De berekende krommen kunnen dienen als vereffening van de serieën onderling. Hunne punten zullen ongetwijfeld meer betrouwbaar zijn dan die der afzonderlijke bepalingen. In het vervolg zal daarom van de viriaalcoëfficienten van tabel XVI worden uitgegaan.

§ 7. *Minima van* pv_A.

Voor de temperaturen —182°.81 tot en met —217° 41 vertoonen de pv-lijnen minima. Deze kunnen gemakkelijk worden bepaald door middel van de viriaalcoëfficienten van tabel XVI.

De zoo verkregen waarden zijn in tabel XVIII voorgesteld. Deze worden gebruikt om met de methode der kleinste kwadraten de coëfficienten van een parabool

$$p = P_0 + P_1 (pv_A) + P_2 (pv_A)^2$$

af te leiden.

Voor de berekening der coëfficienten der parabool is nog een zesde punt gebruikt, dat onder in de tabel is opgenomen en verkregen kan worden door middel van de isotherme van — 164°.14. Voor deze temperatuur is de waarde van B_A zeer gering en kan door interpolatie gemakkelijk het *Boyle-punt* worden bepaald Hiervoor wordt gevonden

$$t = -165°.77$$

waarmee een waarde van $pv_A = 0.39292$ overeenkomt.

TABEL XVIII H_2. Minima van pv_A.

t_s	pv_A	d_A	p	$W-R$
—182°.81	0.32663	99.70	32.57	— 0.29
—195°.27	0.27348	183.10	50.07	+ 1.36
—204°.70	0.22945	238.27	54.67	— 0.21
—212°.82	0.18782	287.99	54.09	— 0.84
—217°.41	0.16342	321.51	52.54	+ 0.19
	0.39292	0	0	— 0.23

Voor de coëfficienten der parabool wordt gevonden

$$P_0 = - \quad 14.8370$$
$$P_1 = + \quad 676.563$$
$$P_2 = - 1624\ 31$$

De getallen van de laatste kolom der tabel stellen de verschillen voor van de vierde kolom met de formule. Ze zijn gering behalve voor — 195°.27. Voor deze temperatuur blijkt tevens (zie tabel XVI) C_A te klein te zijn. Beide afwijkingen zullen moeten worden toegeschreven aan minder juiste ligging van een of meer der isotherme-punten.

De parabool snijdt de ordinaat $p = 0$ in twee punten, waar pv_A respectievelijk $= 0.39330$ en 0.02323 is, waarmee overeenkomen de absolute temperaturen

$$T_1 = 6°.3 \qquad T_2 = 107°.5.$$

Voor den top der parabool is $pv_A = 0.20826$, waarmee overeenkomt een druk van 55.61 atmosferen. Hieruit volgt voor de absolute temperatuur van de isotherme, die door den top gaat:

$$T = 64°.2.$$

HOOFDSTUK VI.

Verdere Resultaten.

§ 1. *Correcties van de aflezingen van den waterstofthermometer van constant volume tot de absolute temperatuurschaal.*

Voor de temperatuurbepalingen van het voorafgaande onderzoek is gebruik gemaakt van de aflezingen van den waterstofthermometer van constant volume, welke gewoonlijk als basis voor temperatuurmeting worden gekozen. Het is daarom, zoowel voor dit onderzoek als in het algemeen, van belang na te gaan, welke de correcties zijn, noodig om de zoo gevonden temperaturen terug te brengen tot de absolute temperatuurschaal, waardoor ze onafhankelijk worden van den aard van het thermometergas en de verkregen uitkomsten aan de wet der overeenstemmende toestanden kunnen worden getoetst.

Zooals bekend is, kunnen zij voor een bepaald gebied van temperaturen berekend worden, wanneer de toestandsvergelijking voor dit temperatuurgebied bepaald is. Tot nog toe heeft men zich bij die berekening voor den waterstofthermometer beneden 0° beholpen met toestandsvergelijkingen van waterstof, die langs theoretischen weg verkregen waren. BERTHELOT [1]) leidt deze door middel van de wet der overeenstemmende

[1]) Sur les thermomètres à gaz, Travaux et Mémoires du Bureau International, T. XIII.

toestanden af uit experimenteel bepaalde gegevens van andere stoffen in hetzelfde gebied van gereduceerde temperatuur. CALLENDAR [1]) wijzigt de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS, zoodat zij geschikt wordt om de uitkomsten der proeven van JOULE en KELVIN voor lucht en stikstof nevens die voor waterstof tusschen 0° en 100° weer te geven, en onderstelt, dat een zelfde vorm van vergelijking ook voor waterstof en buiten dit gebied geldt. In hoofdzaak komt dit neer op de toepassing van de wet der overeenstemmende toestanden al is het dan op een beperkte groep van stoffen. Zijn dergelijke theoretische correcties als door BERTHELOT en CALLENDAR gegeven zijn al een zeer welkom middel om ons te behelpen bij gebrek aan andere gegevens, zoo blijft toch een experimenteele bepaling dier correcties noodig.

Wij hebben deze in het volgende berekend door gebruik te maken van de in het voorafgaande onderzoek verkregen gegevens voor waterstof.

Is v het volume van het gas in den thermometer, uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume, p de druk in atmosferen, T de absolute temperatuur, dan kan men de toestandsvergelijking voor het thermometergas schrijven in den vorm

$$pv = RT\left(1 + \frac{B'_T}{v} + \frac{C_T}{v^2}\right).$$

Zij verder

t de temperatuur op de waterstofschaal

en

$$T - T_{0^\circ C} = \theta.$$

t wordt bepaald door

$$t = \frac{(pv)_T - (pv)_0}{(pv)_0\ \alpha_v},$$

waarin α_v voorstelt den gemiddelden relatieven spanningscoëfficient tusschen 0° en 100° voor een thermometer met het

[1]) Phil. Mag. [6], 5. 1903.

specifiek volume v. Deze wordt voorgesteld door

$$\frac{(pv)_{100} - (pv)_0}{100\ (pv)_0}.$$

Stelt men de correcties op de absolute schaal voor door

$$\Delta t = \theta - t,$$

dan knnnen wij hiervoor schrijven:

$$\Delta t = \frac{(T-T_0)\left(\frac{T_{100}\,B'_{100} - T_0\,B'_0}{100\,v} + \frac{T_{100}\,C'_{100} - T_0\,C'_0}{100\,v^2}\right) - \left(\frac{TB'_T - T_0\,B'_0}{v} + \frac{TC'_T - T_0\,C'_0}{v^2}\right)}{1 + \frac{T_{100}\,B'_{100} - T_0\,B'_0}{100\,v} + \frac{T_{100}\,C'_{100} - T_0\,C'_0}{100\,v^2}} \quad (8)$$

Bij onderzoek blijkt de invloed van C'_T beneden 0.°001 te blijven. Bij de berekening is deze coëfficient daarom $= 0$ gesteld.

Voor het absolute nulpunt is aangenomen 273.°09, waaruit volgt

$$A_T = 0.0036618\ T,\quad T_{0°C} = 273°.09 \text{ en } T_{100°C} = 373°.09.$$

B_0', B'_{100} en B'_T werden ontleend aan tabel XVI.

B'_T wordt uit B_A gevonden door de betrekking

$$B'_T = \frac{B_A}{A_A \times A_{A0}}$$

waarin voor A_{A0} de waarde 0.99942 is aangenomen, die uit de gegevens van tabel XVI volgt door $A_{A0} = 1 - B_A - C_A$. Voor B'_0 en B'_{100} vindt men zoo 0.000581 en 0.000632. Voor de standaardtemperaturen der isothermen werden nu de correcties berekend, welke in tabel XIX zijn voorgesteld. De tabel bevat in de eerste kolom deze standaard temperaturen t_s, in de tweede kolom dezelfde temperaturen gemeten op de absolute schaal. De volgende twee kolommen bevatten de correspondeerende waarden van B'_T en van de correcties tot de absolute schaal $\Delta\ t_s$, berekend volgens formule (8) voor een waterstofthermometer van constant

volume met 1090 mm. nulpuntsdruk. De voorlaatste kolom geeft de correcties voor den normalen waterstofthermometer.

TABEL XIX. H_2. **Correcties tot de absolute schaal.**

t_s	θ	$B'_T.10^3$	Δt_s	Δt	$(W-R).10^3$
— 103.°57	— 103.°55	+ 0.394	+ 0.017	+ 0.016	0
— 139.°88	— 139.°85	+ 0.229	0.029	0.026	— 1
— 164.°14	— 164.°10	+ 0.018	0.043	0.039	+ 1
— 182.°81	— 182.°75	— 0.241	0.056	0.051	+ 3
— 195.°27	— 195.°21	— 0.432	0.059	0.054	— 3
— 204.°70	— 204.°63	— 0.692	0.069	0.063	— 2
— 212.°82	— 212.°74	— 1.009	0.079	0.072	+ 1
— 217.°41	— 217.°33	— 1.203	0.083	0.076	+ 1

Met groote benadering kan het resultaat dezer kolom worden voorgesteld door de formule:

$$\Delta t = a\frac{t}{100} + b\left(\frac{t}{100}\right)^2 + c\left(\frac{t}{100}\right)^3 + d\left(\frac{t}{100}\right)^4 \qquad (9)$$

waarin

$$a = -\ 0.007117$$
$$b = +\ 0.005962$$
$$c = -\ 0.000185$$
$$d = +\ 0.001330$$

In de laatste kolom der tabel zijn de verschillen gegeven tusschen de voorlaatste kolom en de formule. Voor — 273° *C.* geeft deze $\Delta t = +\ 0.°14$, voor 0° *C.* en + 100° *C.* geeft ze $\Delta t = 0$.

Voor de temperaturen tusschen 0° en 100° geeft de formule veel grootere negatieve waarden dan door BERTHELOT met

zijne toestandsvergelijking zijn afgeleid. Voor 20°, 50° en 80° wordt gevonden

volgens BERTHELOT $\Delta t = -0.^\circ 00046$, $-0.^\circ 00053$ en $-0.^\circ 00033$
volgens onze formule $\Delta t = -0.^\circ 0012$, $-0.^\circ 0020$ en $-0.^\circ 0014$

De door ons in het voorafgaande langs experimenteelen weg afgeleide correcties wijken systematisch af van die door BERTHELOT en CALLENDAR langs theoretischen weg gevonden.

Deze laatste zijn kleiner dan de onze, behalve die van BERTHELOT beneden — 100°, die grooter zijn.

§ 2. *Bepaling van het absolute nulpunt.*

D. BERTHELOT [1]) heeft de waarnemingen van CHAPPUIS omtrent de spanningscoëfficienten en de hellingen der *pv*-lijnen bij 0° en 100° gebruikt om den gemiddelden relatieven spanningscoëfficient tusschen 0° en 100° af te leiden, die voor het onderzochte gas geldt voor dichtheden in den toestand van AVOGADRO, zooals wij dien kortheidshalve zullen noemen, bij welke de afwijkingen van de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC-AVOGADRO verwaarloosd kunnen worden. Op dezelfde wijze kunnen ook de gegevens van tabel XVI voor 0° en 100°.20 hiertoe worden gebruikt. Voor den spanningscoëfficient van waterstof bij een nulpuntsdruk van 1090 mm. nemen wij de ook reeds vroeger gebruikte waarde 0.0036627 aan. Nu laat zich de spanningscoëfficient voor den toestand van AVOGADRO, dien wij door $\alpha_{v,AV}$ voorstellen, berekenen door de formule:

$$100.2 \times 0.0036627 = \frac{A_{A0} \times 100.2\, \alpha_{v,AV} + (B_{A100.2} - B_{A0}) \frac{1090}{760}}{A_{A0} + B_{A0} \frac{1090}{760}} \quad (10)$$

waarin voor A_{A0} de waarde

$$A_{A0} = 1 - B_{A0} - C_{A0} = 0.999419$$

[1]) Sur les thermomètres à gaz. Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et des Mesures, T. XIII.

is aangenomen [1]). Voor den gevraagden spanningscoëfficient vindt men hieruit

$$\alpha_{v,A\,V} = 0.0036617.$$

Het omgekeerde hiervan geeft de temperatuur van het vriespunt op de absolute schaal gemeten. Dit is derhalve

$$T_{0^\circ C.} = 273^\circ.10\ K$$

met K (KELVIN) aanduidende graden op de absolute schaal, waarvan er 100 tusschen het vriespunt en het kookpunt van water worden gevonden. De nauwkeurigheid der gegevens is niet groot genoeg om de laatste decimaal op minder dan een eenheid na vast te stellen [2]).

De gevonden waarde komt zeer goed overeen met die, welke uit de meest vertrouwbare gegevens van andere waarnemers kan worden afgeleid. Zoo volgt uit AMAGAT's waarnemingen (zie Mededeeling N⁰. 71 uit het natuurkundig laboratorium te Leiden) 1.26×10^{-5} voor het verschil tusschen de spanningscoëfficienten van stikstof bij 1000 mm. nulpuntsdruk, waaruit met CHAPPUIS' spanningscoëfficient 0.0036744 de limietwaarde 0.0036618 voor den spanningscoëfficient volgt, hetgeen overeenkomt met $T_{0^\circ C.} = 273^\circ.09$ K. Dezelfde waarde werd door BERTHELOT uit CHAPPUIS' waarnemingen voor stikstof afgeleid en tevens voor die van waterstof, verkregen met een thermometer van hardglas. Voor het geval, dat ook de andere minder betrouwbare waarnemingen voor waterstof, verricht met een platinathermometer, worden gebruikt, leidt hij de waarde 273°.08 af. Dezelfde waarde als boven gevonden, nl. 273°.09 wordt later (zie Zeitschrift für Elektrochemie N⁰. 34, 1904) door hem afgeleid door het gemiddelde te nemen van de bovenvermelde

---

[1]) In formule (10) is de kromming der pv-lijnen buiten rekening gelaten, hetgeen geoorloofd is.

[2]) Een kleine systematische afwijking tusschen de isothermen van waterstof bij 20° volgens SCHALKWIJK en de onze bij 0° en 100° wijst eerder op

$$T_{0^\circ C.} = 273.09\ K.$$

waarden en die, welke door middel van de uitkomsten van KELVIN en JOULE kunnen worden bepaald.

De methode, die wij hier hebben gevolgd, namelijk den spanningscoëfficient voor oneindig kleine dichtheden af te leiden uit isothermebepalingen bij drukken tusschen 25 en 50 atmosferen gelegen, verdient de voorkeur boven het aanwenden van de gegevens van CHAPPUIS eenerzijds of die van AMAGAT anderzijds. Bij de eerste kan wel is waar de coëfficient C zonder fout verwaarloosd worden, maar het geringe drukverschil heeft op de bepaling van B een nadeeligen invloed. Daarentegen hebben bij grootere drukken, zooals bij de bepalingen van AMAGAT, de coëfficienten C en hoogere te grooten invloed om de waarde van B nauwkeurig af te leiden.

Bij onze bepalingen komt C nog zoo weinig in aanmerking, dat een fout in de schatting van C voor de bepaling van B verwaarloosd kan worden.

Indien bijv. in de aanname van C_A een fout is gemaakt van 15 %, hetgeen tevens met het oog op de gegevens van tabel XVI voor lagere temperaturen toch zeker wel de bovenste grens voor de fout zal insluiten, dan is dit slechts 0.0000001, hetgeen in aanmerking nemende dat de grootste dichtheid, die bij de bepalingen van 0° en 100° voorkomt, ongeveer 50maal de normale bedraagt, bijv. voor 0° een fout in B_A zou meebrengen. die beneden 0.000005 blijft. Daar een dergelijke systematische fout op bijna dezelfde wijze op de waarde van $C_{A,100°}$, van invloed zal zijn, zal de fout in dit verschil veel geringer zijn en kan bijv. de fout hierdoor veroorzaakt in het verschil van $B_{A,0°}$ en $B_{A,100°}$ op 0.000001 worden geschat, zijnde $\frac{1}{5}$ van de fout in de absolute waarde van B_A. De fout in het absolute nulpunt door deze beide invloeden te zamen blijft beneden 0°.01.

Terwijl derhalve de invloed van fouten in C_A verwaarloosd kan worden, staat hier tegenover, dat de drukken toch zoo groot zijn, dat een fout in den voor de dichtheid 1.44 aangenomen spanningscoëfficient ongeveer tot $^1/_{25}$ verkleind in de waarde van B_A overgaat. Op deze wijze zijn derhalve verkregen

gegevens bij tamelijk groot drukverschil, waaruit B_A ondubbelzinnig kan worden bepaald.

§ 3. *Nauwkeurigheid der uitkomsten voor de correcties op de absolute schaal.*

De foutenbronnen wat betreft deze correcties zijn van tweeerlei aard.

1. Fouten in de waarden van B'_T.

2. Fouten in de gegevens, die voor de verdere afleiding zijn gebruikt. De laatste kunnen worden teruggebracht tot de fout in B'_0 en het verschil van de spanningscoëfficienten voor den toestand van AVOGADRO en die bij 0° en 1090 mm. kwikdruk. Voor de bepaling van de middelbare fout in B'_0 staan de volgende gegevens ten dienste:

CHAPPUIS	$B'_0 = 0.000579$
WITKOWSKI (afgeleid uit SCHALKWIJK)	0.000616
AMAGAT	0.000669
Volgens § 1	0.000581

waaruit volgt een middelbare fout van

$$\pm \ 0.000042$$

indien men aan alle hetzelfde gewicht toekent. Waarschijnlijk (verg. § 2) is de middelbare fout voor onze waarde geringer dan de zoo berekende. Deze komt overeen met een middelbare fout voor Δt van $\pm$ 0°.009 bij $-100°$ en van $\pm$ 0°.004 bij $-200°$.

We mogen verder aannemen, dat de gemiddelde fout in de spanningscoëfficienten 0.0036617 en 0.0036629, voor de eerste bedraagt één eenheid van de laatste decimaal en voor de tweede twee eenheden, hetgeen overeenkomt met een gemiddelde fout in Δt van $\pm$ 0°.003 en $\pm$ 0°.006 bij $-100°$ en van $\pm$ 0°.005 en $\pm$ 0°.011 bij $-200°$.

Indien wij verder de gemiddelde fout in B'_T gelijk stellen aan die in B'_0, komt dit overeen met een middelbare fout

in Δt van $\pm$ 0°.006 bij $-100°$ en van $\pm$ 0°.002 bij $-200°$.

De totale middelbare fout ten gevolge van al deze middelbare fouten te zamen bedraagt $\pm$ 0°.012 voor $-100°$ en 0.°013 voor $-200°$. Waarschijnlijk blijft echter de werkelijke fout belangrijk beneden de zoo bepaalde grens.

HOOFDSTUK VII.

Voorstelling der gegevens voor waterstof door toestandsvergelijkingen.

§ 1.

De in § 6 van Hoofdstuk V afgeleide viriaalcoëfficienten laten een schatting toe omtrent de a en b van VAN DER WAALS.

De vergelijking van VAN DER WAALS laat zich n.l. met inachtneming van de tweede correctie voor den invloed van de afmetingen der molekulen, schrijven in den vorm:

$$pv = A + \frac{RTb - a}{v} + \frac{5}{8}\frac{RTb^2}{v^2}.$$

Stelt men:

$$B = RTb - a \quad \text{en} \quad C = \frac{5}{8} RTb^2$$

en berekent hieruit voor iedere isotherme de waarde van a en b, dan laat zich beoordeelen in hoeverre de onderstellingen omtrent onveranderlijke a en b met de werkelijkheid overeenstemmen.

In onderstaande tabel zijn de waarden van a en b gegeven, die zich met de bovenstaande formules laten afleiden. Hierbij is voor het absolute nulpunt 273°.09 K aangenomen. De eerste kolom bevat de temperaturen in absolute graden onder nul.

TABEL XX. Waarden van de a en b van Van der Waals.

θ	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$a \times 10^3$	$b \times 10^2$
100°.20	+ 0.8642	+ 0.6071 [1])	0.2881	0.0843
0°	+ 0.5807	+ 0.6712 [1])	0.4556	0.1036
— 103°.54	+ 0.2444	+ 0.5310	0.4819	0.1170
— 139°.84	+ 0.1119	+ 0.4041	0.4498	0.1151
— 164°.09	+ 0.0073	+ 0.4156	0.5078	0.1291
— 182°.75	— 0.0796	+ 0.3915	0.5348	0.1376
— 195°.20	— 0.1232	+ 0.3171	0.5036	0.1334
— 204°.62	— 0.1735	+ 0.3404	0.5430	0.1474
— 212°.73	— 0.2230	+ 0.3606	0.5801	0.1616
— 217°.32	— 0.2457	+ 0.3565	0.5870	0.1671

Uit de tabel blijkt duidelijk, dat zoowel a als b tamelijk snel met daling der temperatuur toenemen. Aangezien de nauwkeurigheid der afleiding ruim voldoende is dit vast te stellen, blijkt het gedrag van waterstof niet met onveranderlijke a en b te zijn weer te geven.

Het is van belang de a en b uit den coëfficient B alleen af te leiden, omdat men in dat geval onafhankelijk is van de onderstellingen, die voor de berekening van C noodig zijn geweest. Indien men de veranderingen van a en b met de temperatuur kent, zijn deze grootheden zelve uit de verandering van B met de temperatuur te berekenen. Deze veranderingen van a en b laten zich aan tabel XX ontleenen. Aangezien $\frac{da}{dt}$ en $\frac{db}{dt}$ slechts als correcties bij de nieuwe berekening in

[1]) Deze waarden zijn (zie § 6 van hoofdstuk V) aan Amagat ontleend en zijn minder betrouwbaar dan de overige.

aanmerking komen, doet het er slechts weinig toe, dat voor de afleiding er van de coëfficient C gebruikt is, zoodat deze tweede rekenwijze praktisch van de eerste onafhankelijk mag heeten. Maakt men nu voor elke twee opeenvolgende temperaturen van tabel XX de veranderingen van a, b en B op, dan laten zich de nieuwe waarden b berekenen, die in de derde kolom van tabel XXI staan, aldaar met een accent aangegeven. Hieruit volgt a', de nieuwe waarde van a.

TABEL XXI. Waarden van de a' en b' van REINGANUM.

θ	$a' \times 10^3$	$b' \times 10^2$	$(b'_W - b'_R) \times 10^2$
0°	0.4543	0.1035	− 0.0011
− 103°.54	0.4541	0.1125	0
− 139°.84	0.4873	0.1228	+ 0.0043
− 164°.09	0.5087	0.1293	+ 0.0042
− 182°.75	0.5338	0.1373	+ 0.0042
− 195°.20	0.5046	0.1337	− 0.0084
− 204°.62	0.5426	0.1472	− 0.0021
− 212°.73	0.5801	0.1616	+ 0.0024
− 217°.32	0.5855	0.1664	0

De verschillen tusschen b en b' zijn opvallend klein. Dit kan in zekeren zin een bevestiging worden genoemd van de juistheid der beschouwingen, die tot den factor $\frac{5}{8}$ hebben gevoerd. Zij geeft echter slechts aan, dat indien men zich de moleculen voorstelt als veerkrachtige bollen, die in het binnenste van het gas geen aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, voor waterstof de invloed, die het aanbrengen van de tweede correctie voor de moleculaire afmetingen op den vorm der toestandsvergelijking heeft, volkomen in overeenstemming is met de waarnemingen.

Omtrent de juistheid van dit beeld van den moleculairen

toestand zelve kan er niets uit worden afgeleid. Het blijkt trouwens, dat men ook op andere wijze zich een voorstelling der moleculaire werkingen kan maken, die zich bevredigend bij de waarnemingen aansluit (zie volgende §).

§ 2. *Vergelijking met de formule van* REINGANUM.

Zooals reeds in § 1 werd aangeduid, gelden de beschouwingen van REINGANUM slechts voor kleine dichtheden, zoodat voor de discussie van den viriaalcoëfficient C geen gebruik kan worden gemaakt. Nemen wij daarom de waarden van b' uit tabel XXI, die alleen uit B zijn afgeleid. Wij zullen nu nagaan in hoeverre deze b''s kunnen worden voorgesteld door een formule van den vorm

$$b' = b_0 \, e^{\frac{c}{T}}$$

Met de waarden van b'_{-103° en b'_{-217° volgt voor de beide constanten:

$$b_0 = 0.0009286 \text{ en } C = 32.53.$$

Berekent men met deze constanten opnieuw de waarden van b' voor de overige temperaturen, dan blijven tusschen de getallen van de derde kolom en de berekende de verschillen over, die in de vierde kolom staan. De fouten in de b' in aanmerking genomen, blijkt de aansluiting met de formule zeer bevredigend te zijn.

Vergelijken wij ten slotte de waarden van b_0 en c met de uitkomsten, welke REINGANUM uit de inwendige wrijving van gassen heeft afgeleid [1]).

Voor c wordt door hem gevonden 59.3, een waarde, die aanmerkelijk grooter is dan de onze. Hierbij kan echter worden opgemerkt, dat deze in vergelijking met de andere door hem onderzochte stoffen ook veel te hoog ligt.

Zoo zijn voor een zevental andere stoffen door REINGANUM[2]) voor

---

[1]) Ann. d. Physik 4, 10, p. 342.

[2]) Physik. Zeitschr. 2 Jahrg. N°. 16, p. 244.

c waarden afgeleid, die ongeveer evenredig blijken met de kritische temperatuur. Voor het quotient $\frac{c}{T^k}$ volgt daaruit als gemiddelde 0.58. Neemt men voor waterstof $T_k = 30°$ abs., dan zou hieruit volgen $c = 17.4$, hetgeen juist naar den anderen kant afwijkt. Stelt men echter $T_k = 43°$ een waarde, die volgens de isothermebepalingen voor temperaturen boven $-217°$ schijnt te gelden, dan wordt $c = 25$, hetgeen ons resultaat vrij goed nabijkomt.

Wellicht is de afwijkende waarde door REINGANUM gevonden, toe te schrijven aan het feit, dat hem slechts enkele waarnemingen en dan nog alleen bij hooge reduceerde temperatuur ten dienste stonden.

De door ons voor b_o gevonden waarde laat zich met zijne uitkomsten vergelijken door uit $b_o = \frac{2}{3} N_o \pi \sigma^3$ de moleculaire middellijn te berekenen. Zij is wanneer voor N_o de door hem aangenomen waarde

$$N_o = 2.76 \,.\, 10^{19}$$

wordt genomen,

$$\sigma = 2.52 \times 10^{-8}$$

terwijl de door REINGANUM afgeleide waarde is

$$\sigma = 2.02 \times 10^{-8}$$

Vergelijken wij ten slotte de waarden van a' met de vergelijking hiervoor door REINGANUM [1]) gevonden in de onderstelling, dat de aantrekking tusschen de moleculen omgekeerd evenredig is met de q^{de} macht van den afstand.

De waarde $a' = 0.0004541$ voor $\theta = -103°.54$ geeft

$$q = 5.02$$

terwijl $a' = 0.0005855$ voor $\theta = -217°.32$ geeft

$$q = 4.81$$

waaruit zou volgen, dat voor lagere temperaturen de aantrekking minder sterk met den afstand afneemt.

---

[1]) Loc. cit.

Dit komt overeen met de aangroeiing van de moleculaire aantrekking, waarop de verandering van a in de vorige § schijnt te wijzen.

Het blijkt uit het voorafgaande, dat ook de beschouwingen van REINGANUM tot uitkomsten voeren, vooral wat betreft de verandering van b met de temperatuur, die zich goed aan de waarnemingen laten aanpassen. Om in de onderstellingen van de vorige § van deze veranderingen rekenschap te geven, zou men misschien moeten aannemen, dat bij hoogere temperaturen de moleculen door hunne grootere snelheden verder in elkaar zouden doordringen.

In deze onderstelling zou de overeenkomst tusschen de waarden van b uit B en C afgeleid, beteekenen, dat ook voor niet volkomen harde bollen de factor $\frac{5}{8}$ voor de tweede correctie voor de moleculaire afmetingen geldt.

Mocht men uit de beschouwingen van REINGANUM kunnen afleiden, dat

$$C = \frac{5}{8} RT \left(b_o e^{\frac{c}{T}} \right)^2$$

is, dan zou met zijne onderstellingen een tamelijk bevredigend beeld zijn verkregen van den toestand der gassen bij niet te groote dichtheden en niet te lage gereduceerde temperaturen.

STELLINGEN.

STELLINGEN

I.

Voor de bepaling van de temperatuur van smeltend ijs, gemeten in absolute graden onder nul, verdient de methode van BERTHELOT, door middel van de limietwaarden der spannings- en uitzettingscoëfficienten voor zeer kleine dichtheden, de voorkeur boven de afleiding door middel van het KELVIN-JOULE effect.

II.

Voor nauwkeurige drukmetingen met een gesloten manometer met waterstof gevuld, is het noodzakelijk deze nu en dan met een standaardmanometer te vergelijken.

III.

Ten onrechte maakt WITKOWSKI (Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, juin 1905, p. 334) uit zijne uitkomsten omtrent de ligging der minima der *pv* lijnen voor waterstof, de gevolgtrekking, dat dit gas in den kritischen toestand gepolymeriseerd moet zijn.

IV.

De waarde $\alpha = 0.003672$, door TRAVERS en SENTER (Britt. Assoc. Rep. 1901) gevonden voor den gemiddelden relatieven

uitzettingscoëfficient van waterstof tusschen 0° en — 190° bij een druk van één atmosfeer, is te groot. De grafische voorstellingen van WITKOWSKI voor zijne isothermen van waterstof geven daardoor te lage waarden voor pv bij geringe drukkingen.

V.

Schrijft men de vergelijking van VAN DER WAALS in den meer algemeenen vorm

$$p + \frac{f(T)}{v^2} = R\,T\,\Phi$$

dan is Φ voor waterstof niet door een functie van het volume voor te stellen, maar is tevens afhankelijk van de temperatuur.

VI

KOHNSTAMM onderschat de waarde van experimenteele toestandsvergelijkingen, wanneer hij zegt: (Journ. de Ch. Ph. t. III Nos 9 et 10). „On ne comprend d'abord pas pourquoi l'on se donnerait la peine de déduire une équation des données experimentales pour l'appliquer ensuite à des cas particuliers. Si les formules empiriques ne sont pas le prélude de formules théoriques, il serait bien plus simple de réunir en tables les données expérimentales. On aurait ainsi des valeurs plus exactes que celles que peut fournir la plus compliquée des formules."

VII.

De formule van CHAPPUIS voor den gasthermometer van constant volume onderstelt benaderingen, die voor waterstof te verwaarloozen zijn, maar voor koolzuur binnen de grenzen der waarnemingsfouten liggen.

VIII.

De onderzoekingen van GALITZIN (Bull. de l'Acad. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, Ve serie, Band XVI No. 1) en WIN-

KELMANN en SCHOTT (Wied. Ann. 51) over de draagkracht van glas, geven voor de maximale spanning in een dunne homogene glasdraad resultaten, die belangrijk te laag zijn.

IX.

Van de onderzoekingen omtrent het kookpunt van zuurstof verricht, verdienen slechts die van TRAVERS, SENTER en JAQUEROD vertrouwen. Alle andere bepalingen geven uitkomsten, die te hoog liggen.

X.

Voor het vastleggen van temperaturen in de nabijheid van het kookpunt van zuurstof verdient een dampspanningstoestel, gevuld met zuivere zuurstof, zoowel wat de nauwkeurigheid als wat de betrouwbaarheid aangaat, de voorkeur boven een gas- of weerstandsthermometer of een thermoëlement

XI.

Het is wenschelijk, vooral in een leerboek, de omslachtige afleiding van de tweede hoofdwet der mechanische warmtetheorie door PLANCK in zijn „Vorlesungen über Thermodynamik" gegeven, door een meer rechtstreeksche te vervangen.

XII.

Voor de eenvoudige beschrijving der verschijnselen in magneten verdient het aanbeveling met S. GANS (Ann. de Phys. 23. 1907 „Zur Theorie des Ferromagnetismus) van waar magnetisme te spreken. De door hem gegeven formuleering van dit begrip behoeft echter nadere aanvulling.

XIII.

De verklaring van het feit, dat 's nachts bij stil helder weer, geluiden over veel grootere afstanden hoorbaar zijn dan in andere gevallen, moet worden gezocht in de omkeering der emperatuurverdeeling in de benedenste luchtlagen.

XIV.

De schijnbare vergrooting van hemellichamen aan den horizon is niet alleen het gevolg van den invloed van den achtergrond, maar moet voor een groot deel worden toegeschreven aan den stand der oogassen ten opzichte van het lichaam des waarnemers.

XV.

Het is wenschelijk, door een onderzoek omtrent de lading der regendruppels de geldigheid na te gaan van de theorie van J. J. Thomson, waarbij het onweer wordt verklaard door de meerdere geschiktheid van de negatieve ionen om als condensatiekernen te dienen.

XVI.

Voor de ware kennis der natuur is het wenschelijk de beoefening der natuurwetenschappen te doen vergezeld gaan van een studie omtrent de eigenschappen van den geest in het algemeen.

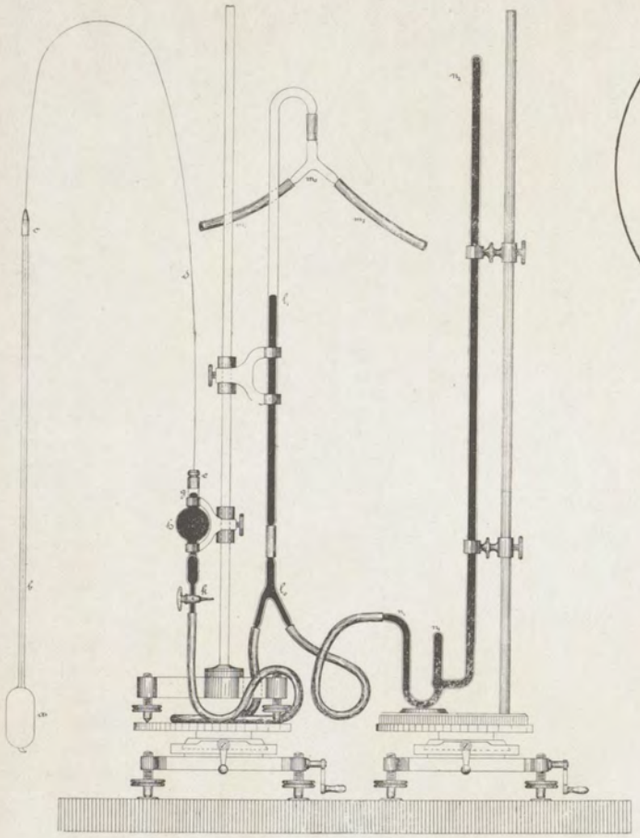

Fig. 1.

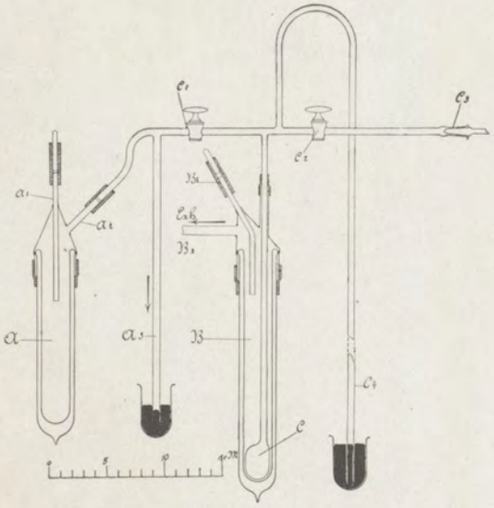

Fig. 2.

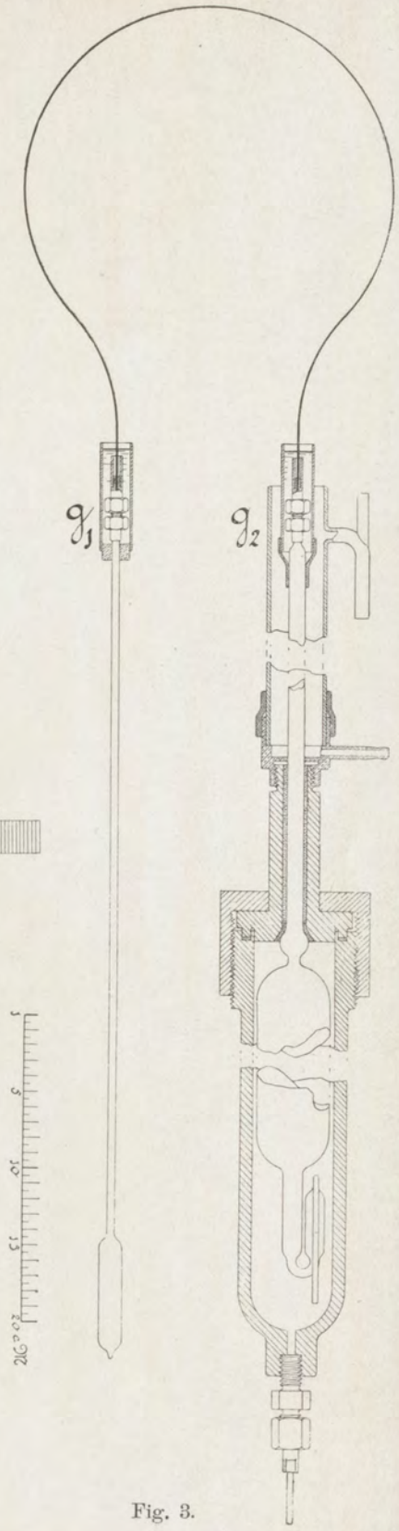

Fig. 3.

PLAAT II.