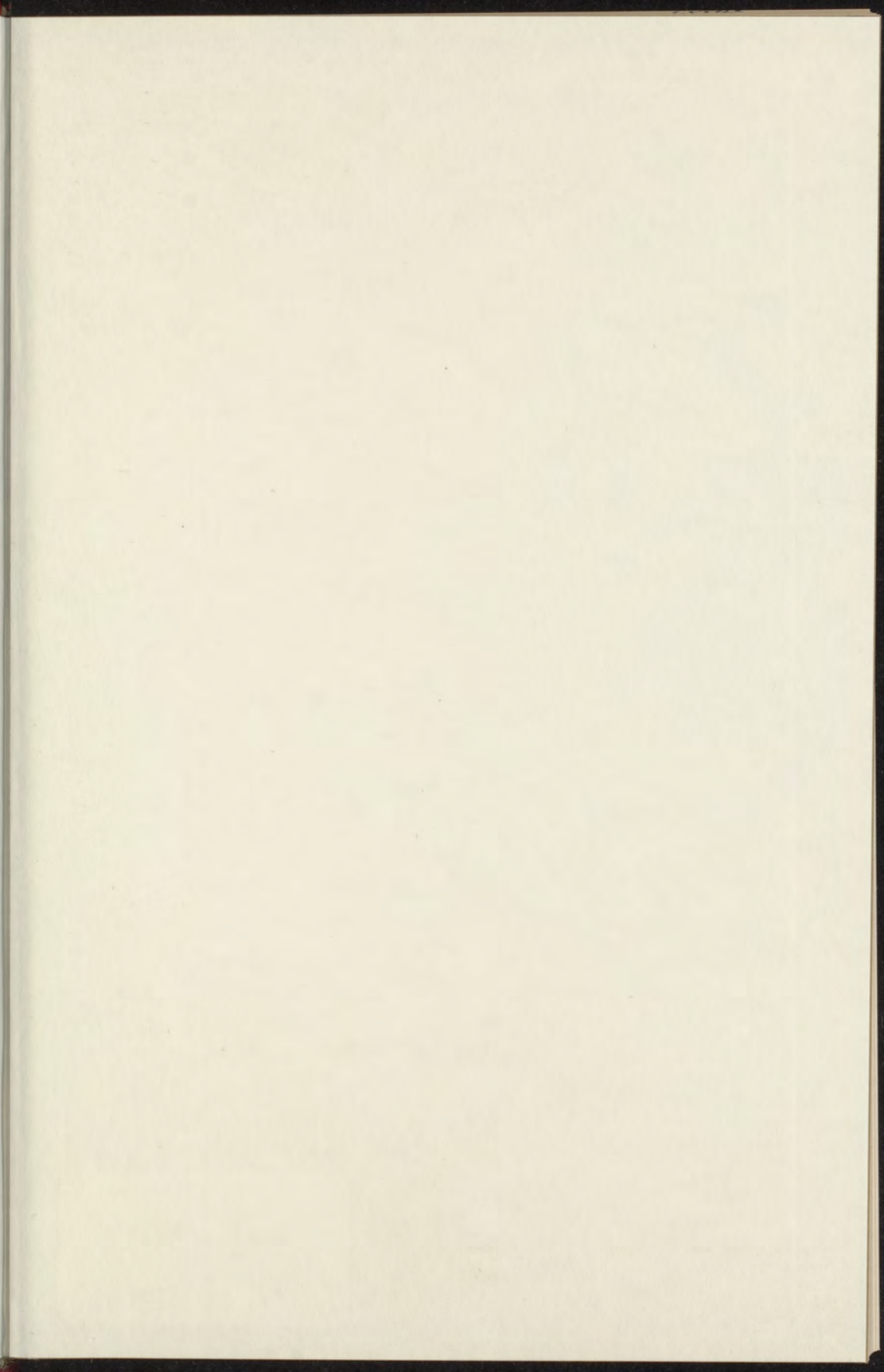


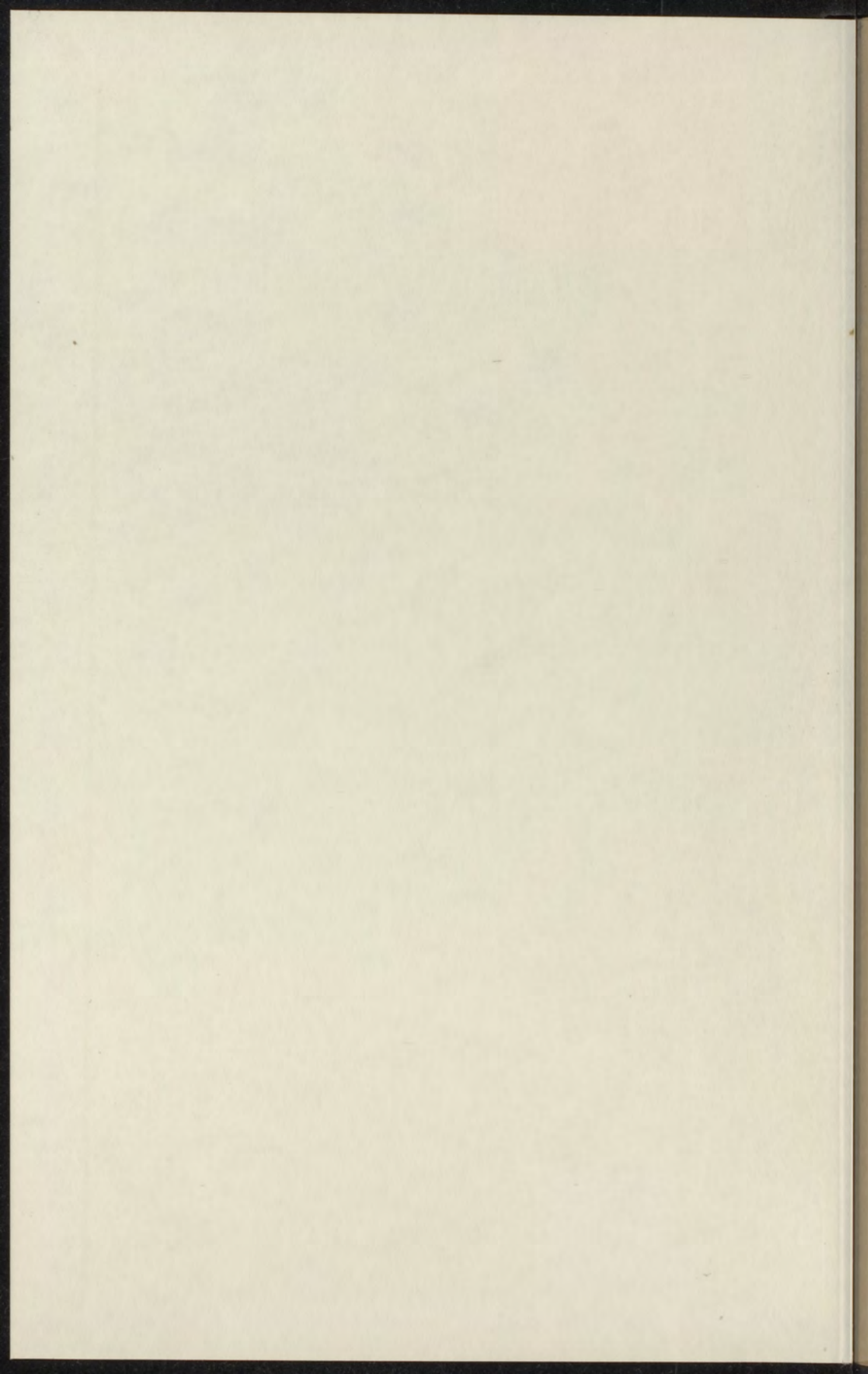
DISL  
1917-18

Universiteit Leiden



1 611 767 8





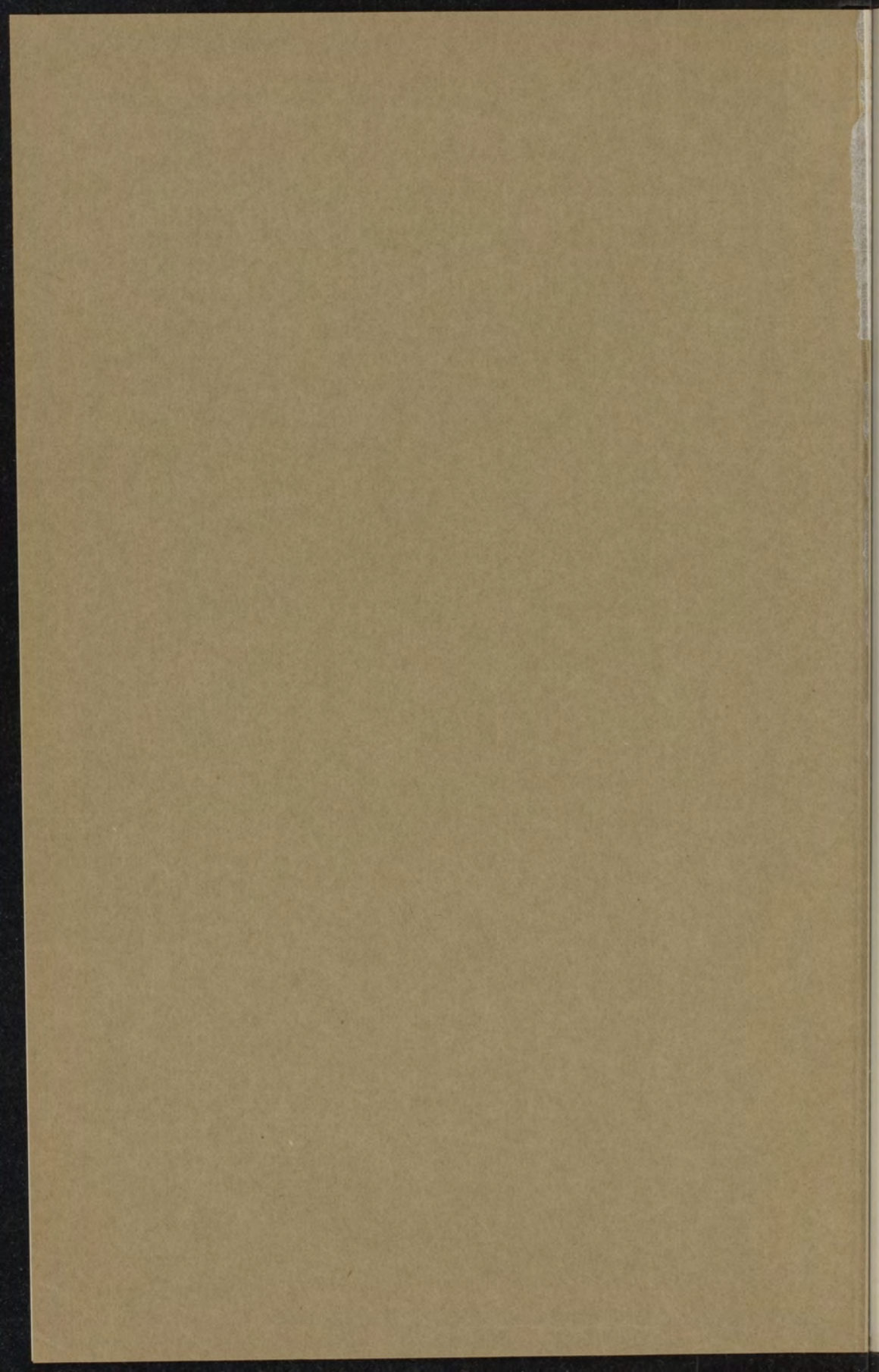
18.

Metingen aangaande de temperatuurschaal  
beneden 0° C.

P. G. CATH.

Diss Leiden

1917 nr 18



METINGEN AANGAANDE DE TEMPERATUURSCHAAL BENEDEN 0° C.

Boek- en Steendrukkerij Eduard IJdo. — Leiden



67103.

Metingen aangaande de temperatuurschaal  
beneden 0° C.

---

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. G. KALFF,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE.

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

OP

**Maandag 3 December 1917, des namiddags 3 uur,**

DOOR

**PIETER GEERT CATH,**

GEBOREN TE DEVENTER.



LEIDEN. — EDUARD IJDO. — 1917.

betreffend de temperatuur van de

betreft de temperatuur van de

PROEFSCHRIFT

van de

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

aan de

van de

Dr. G. KALLEN

in de

van de

Maastricht den 11ten des maandag 1871

PIETER GERRIT CATH

van de

— — — — —

AAN MIJN OOM

J. L. GOEDHART.

FOR THE

J. L. GORDON

*De voltooiing van mijn proefschrift is voor mij een mijlpaal, bij welke ik met dankbaarheid terugdenk aan mijn studietijd en met gevoelens van diepe erkentelijkheid jegens allen, die in dien tijd tot mijn vorming hebben bijgedragen.*

*Hierbij denk ik vooral aan U hoogleraren der faculteit voor wis- en natuurkunde. Ten zeerste voel ik mij tegenover U verplicht voor hetgeen ik van U mocht leeren en voor de welwillendheid waarmee gij mij steeds te gemoet getreden zijt.*

*Meer in 't bijzonder hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, wilde ik U zeggen welke mijn gevoelens tegenover U zijn. Bij dit experimenteel onderzoek kon ik mij steeds van Uw steun verzekerd achten en bij de bewerking ervan heb ik Uwe hulpvaardigheid leeren schatten. Ondanks Uwe zwakke gezondheid hebt Gij tijd noch moeite willen sparen om mij te doordringen van de eischen, die Gij aan experimenteel werk stelt, en op voor U vaak ongelegen uren stond Uw studeerkamer voor mij open. Voor dat alles meen ik U niet beter te kunnen danken, dan door de verzekering,*

*dat Uw ijver en werkkraft voor mij een voorbeeld zullen blijven.*

*Hooggeleerde LORENTZ en EHRENFEST, meer nog dan aan Uw boeiend onderwijs denk ik terug aan de wijze waarop het werd gegeven. Ik acht het een groot voorrecht dat ik Uwe lessen heb mogen volgen.*

*Hooggeleerde KUENEN! Voor mijn candidaatsexamen waren het Uwe lessen, die mij er toe brachten, mij meer in 't bijzonder op de proefondervindelijke natuurkunde te gaan toeleegen. Daarvoor, maar nog meer voor de aangename wijze, waarop Gij mij in den tijd, dat ik U op Uwe practica assisteerde, tegemoet getreden zijt, zal ik U steeds erkentelijk blijven.*

*Aan allen, die in den tijd dat ik in Leiden's Cryogeen Laboratorium werkte, daar niet alleen mijn collega's, maar ik meen ook mijn vrienden waren, wil ik dank zeggen voor de prettige wijze en den aangenamen geest van onzen omgang die mij mijn werk in Leiden zoo lief gemaakt hebben.*

*Met waardeering denk ik terug aan het personeel van het Laboratorium dat zijne ervaring en kennis steeds zoo bereidwillig in mijn dienst stelde.*

# INHOUD.

---

Inleiding . . . . .	Bladz. 1—6
---------------------	---------------

## HOOFDSTUK I.

Temperatuurschaal van een gasthermometer van constant volume en herleiding van deze op de thermodynamische schaal der absolute temperatuur . . .	7—35
--	------

## HOOFDSTUK II.

Proeven en beschouwingen over het verschil in aanwijzing tusschen twee gasthermometers gevuld met verschillende gassen . . . . .	36—86
--	-------

## HOOFDSTUK III.

De reproductie der temperatuurschaal beneden 0° C. .	87—120
Stellingen. . . . .	125

---

# INHOUD

## HOOFDSTUK I

1. Inleiding

2. De geschiedenis van de wetenschap

3. De methoden der wetenschap

4. De filosofie der wetenschap

5. De wetenschap en de maatschappij

6. De wetenschap en de mens

7. De wetenschap en de toekomst

8. De wetenschap en de ethiek

9. De wetenschap en de religie

10. De wetenschap en de kunst

11. De wetenschap en de literatuur

12. De wetenschap en de muziek

13. De wetenschap en de beeldende kunst

14. De wetenschap en de architectuur

15. De wetenschap en de techniek

16. De wetenschap en de industrie

17. De wetenschap en de landbouw

18. De wetenschap en de scheepvaart

19. De wetenschap en de luchtvaart

20. De wetenschap en de ruimtevaart

21. De wetenschap en de ruimtevaart

22. De wetenschap en de ruimtevaart

23. De wetenschap en de ruimtevaart

24. De wetenschap en de ruimtevaart

25. De wetenschap en de ruimtevaart

26. De wetenschap en de ruimtevaart

27. De wetenschap en de ruimtevaart

28. De wetenschap en de ruimtevaart

29. De wetenschap en de ruimtevaart

30. De wetenschap en de ruimtevaart



## INLEIDING.

---

Na het uitmuntende experimenteele onderzoek van CHAPPUIS in 1889, heeft het Comité international des poids et mesures besloten de aanwijzing van den waterstofthermometer met constant volume en  $\frac{1000}{760} = 1.3158$  Atm. druk bij  $0^{\circ}$  C. als de zoogenaamde normale of internationale temperatuurschaal te definiëren. De gedachten, welke toentertijd aan deze vaststelling te gronde lagen, waren goed en eerst langzamerhand bij de uitbreiding van het gebied der metingen tot hoogere en tot lagere temperaturen bleek, dat de waterstofthermometer niet in elk opzicht als de meest verkieslijke mocht beschouwd worden. Van de moeilijkheden der metingen bij hooge temperaturen is het voornamelijk de diffusie van de waterstof door den wand van het reservoir, waardoor voor temperatuurmetingen boven  $200^{\circ}$  C. de waterstof thans zijn plaats aan stikstof heeft moeten afstaan. Bij de alleraagste temperaturen verder wordt door de condensatie van het gas in het reservoir, het gebruik van een waterstofthermometer ondoenlijk, en is het noodig helium als vulling voor den gasthermometer te gebruiken. Zoodoende blijft van het algemeene gebruik van een waterstofthermometer in de practijk weinig over. Bovendien ligt er in de keus van een bepaald gas zooals waterstof, ondanks de voordeelen, een nadeel. De aanwijzingen van een dergelijken thermometer zijn niet onafhankelijk van de toestandsvergelijking, van het physische gedrag, van het gas waarmede de thermometer gevuld is. Daardoor bestaan bij eenzelfde temperatuur verschillen tusschen de aanwijzingen van een

waterstofthermometer en van een thermometer gevuld met een ander gas. In Hoofdstuk II zijn de verschillen van de schaal van den waterstofthermometer met die van den helium-, den neon-, den argon-, den zuurstof- en stikstofthermometer voor temperaturen beneden  $0^{\circ}$  C. aan een uitvoerig onderzoek onderworpen.

Eene definitie van de temperatuurschaal onafhankelijk van de stof, waarmede men zijn temperatuurbepalingen uitvoert, verkrijgt men zoo men gebruik maakt van de tweede hoofdwet der thermodynamica. De met behulp van haar gedefinieerde temperatuurschaal wordt de thermodynamische en naar haren ontwerper ook wel de *Kelvin-schaal* genoemd. Volgens de beschouwingen van KELVIN is het mogelijk, de aanwijzingen, die men met behulp van een willekeurigen thermometer verkrijgt, onafhankelijk te maken van den physischen aard van dezen thermometer door de thermodynamische eigenschappen van de stof te benutten. Een voor experimenten toegankelijke formulering krijgt deze methode, zoo men haar toepast op gasthermometers en van de metingen over het JOULE-KELVIN-effect gebruik maakt.

Langs een anderen weg dan met behulp van het JOULE-KELVIN-effect kan men tot dezelfde temperatuurschaal komen door uitgaande van de schaal van een bepaalden gasthermometer gebruik te maken van de thermische toestandsvergelijking van dat gas. Direct leert deze namelijk de afwijking van het gedrag van het gas van de wetten van BOYLE-CHARLES en AVOGADRO, d. i. van de toestandsvergelijking van een ideaal gas, kennen in welke toestandsvergelijking de absolute temperatuur op eenvoudige wijze optreedt. Evenals voor de vastlegging van de absolute schaal met behulp van het JOULE-KELVIN-effect dit effect als functie van temperatuur en druk bekend moet zijn, dient men ook bij de thans bedoelde handelwijze over het geheele temperatuurgebied en het noodige gebied van dichtheid de toestandsvergelijking te kennen. Waar dit niet het geval is, zal men de absolute schaal slechts kunnen

benaderen. De schaal, tot welke men komt, wanneer men dit bij een bepaald gas op een geheel bepaalde wijze doet, wordt door KAMERLINGH ONNES de *experimenteele Avogadroschaal* voor dit gas genoemd. De bedoelde handelwijze is in hoofdzaak die, welke BERTHELOT bij zijn bekend onderzoek over de correctie van den gasthermometer tot de absolute schaal heeft gevolgd. Daar waar compressibiliteitsbepalingen in de nabijheid van de dichtheid van het gas in den thermometer aanwezig zijn, waar dus de noodige experimenteele gegevens betreffende de toestandsvergelijking van een gas voorhanden zijn, kan men deze voor de beoogde, zeer nabij tot de absolute temperatuur voerende, correctie direct gebruiken. BERTHELOT kon op deze wijze bij verscheidene zijner berekeningen te werk gaan. Later hebben KAMERLINGH ONNES en BRAAK en KAMERLINGH ONNES en DE HAAS uit de isothermen-bepalingen van waterstof de correctie van de waterstofschaal op de Avogadroschaal beneden 0° C. berekend. Zoo ook voor helium uit de isothermen-bepalingen van helium. Deze correcties zal ik in het verloop van het volgende als de Leidsche correcties op de Avogadroschaal aanduiden.

Beschikt men niet zooals in de zoeven behandelde gevallen over de noodige experimenteele gegevens, dan kan men om de compressibiliteit te leeren kennen, zooals dit door LEDUC en BERTHELOT is gedaan, de wet van de overeenstemmende toestanden te hulp roepen en een toestandsvergelijking geldig voor dichtheden in de nabijheid van de dichtheid van het gas in den thermometer opstellen, die dan voor alle gassen zou moeten gelden. BERTHELOT heeft ten behoeve van zijne thermometer-correcties eene zeer eenvoudige empirische toestandsvergelijking opgesteld. Zekerheid, dat de wet der overeenstemmende toestanden echter voor alle gassen in alle temperatuurgebieden zal gelden, heeft men a priori niet.

De gegevens, die BERTHELOT bij het opstellen van zijn toestandsvergelijking tot zijn beschikking had, waren weinige en strekten zich uit over een gering gebied van geredu-

ceerde temperatuur. KAMERLINGH ONNES, BRAAK en DE HAAS lieten zien, dat voor waterstof de met behulp van de toestandsvergelijking van BERTHELOT berekende correcties verschillen met de experimenteetele, uit compressibiliteitsbepalingen bepaalde correcties vertoonen. Aan den anderen kant heeft KEESOM door een reeks theoretische beschouwingen duidelijk gemaakt, dat men tot de toestandsvergelijking van BERTHELOT komt, indien men aanneemt, dat de moleculen der gassen aantrekkingen van electricischen aard op elkaar uitoefenen, die men in rekening kan brengen, door in hunne centra quadrupolen geplaatst te denken.

De door mij bepaalde verschillen van de gastermometerschalen van constant volume van verschillende gassen met die van waterstof kunnen nu gebruikt worden voor een meer uitgebreide toetsing van de toestandsvergelijking van BERTHELOT. Immers de genoemde onderzoekingen van KAMERLINGH ONNES, BRAAK en DE HAAS hebben voor waterstof de Avogadroschaal van dit gas leeren kennen. KAMERLINGH ONNES en HOLST hebben aangetoond, dat de Avogadroschalen van waterstof en helium op zeer weinig na overeenstemmen, waaruit weer is op te maken dat zij de absolute schaal zeer nabij komen. Deze uitkomst wordt door mijne metingen in Hoofdstuk II bevestigd. Neemt men nu aan, dat van alle gassen de Avogadroschalen met elkaar en met de absolute schaal samenvallen, dan leidt de vergelijking van de thermometerschalen van andere gassen met die van waterstof tot de correcties van de schaal van elk dezer gassen op de Avogadroschaal van dit gas. De kennis van deze correcties kan dan gebruikt worden voor een nadere toetsing van de vergelijking van BERTHELOT.

De resultaten van mijne metingen wijzen er nu op, dat voor argon, zuurstof, stikstof en neon de toestandsvergelijking van BERTHELOT vervuld is voor de dichtheden, waarmee men in gastermometers te doen heeft. Waterstof en helium vertoonen van deze toestandsvergelijking afwijkingen, die echter ook quantitatief met benadering te verklaren zijn, wanneer men de beschouwingen van

SACKUR en KEESOM over de theorie der quanta tot grondslag legt. In Hoofdstuk II vindt men de uitkomsten van dit onderzoek.

Voor de vastlegging van de temperatuurschaal beneden  $0^{\circ}$  C. zijn verder de volgende punten van belang. Is eenmaal door bepalingen met een gasthermometer en de daarvoor noodige correcties de temperatuurschaal verwezenlijkt, dan is het noodig, dat deze te reproduceeren is, daar bij gebruik van een gasthermometer voor temperatuurmetingen de moeilijke en omslachtige hanteering van dit instrument doet verlangen naar gemakkelijker en eenvoudiger hulpmiddelen tot bepaling van temperaturen. Voor de ijking van deze instrumenten kan men doelmatig gebruik maken van vaste punten op de temperatuurschaal en in aanmerking daarvoor komen vooral de kook- en smeltpunten van zuivere stoffen. Deze bepalingen heb ik met zuurstof (kookpunt), stikstof (kookpunt en tripelpunt) en waterstof (kookpunt) verricht. Van de hulpmiddelen, die van belang zijn voor de temperatuurmeting beneden  $0^{\circ}$  C. is de weerstandsthermometer het meest gebruikelijke. Het bezwaar aan het gebruik ervan verbonden is, dat er geen betrekking bekend is, die met voldoende nauwkeurigheid den weerstand als temperatuurfunctie weergeeft. NERNST en HENNING hebben aangetoond, hoe men door vastlegging van het gedrag van één platinaweerstand als temperatuurfunctie bij een anderen weerstand van hetzelfde metaal binnen de door hen voldoende geachte grenzen van nauwkeurigheid tot reproductie van de temperatuurschaal door ijking bij een paar vaste punten kan komen. Hunne beschouwingen, waarvan door HOLST de juistheid tot in het gebied der zuurstoftemperaturen is aangetoond, eischen nader onderzoek over een gebied van lagere temperatuur. Verder was het wenschelijk een weerstand van een ander metaal uit het zelfde oogpunt te beschouwen. Daartoe heb ik metingen met draden van platina en goud verricht in het temperatuurgebied tusschen de temperaturen, die met vloeibaar gemaakte zuurstof en waterstof bereikt kunnen worden,

waar deze metingen ontbraken, en deze aangevuld met nieuwe bepalingen in vloeibaar gemaakte waterstof, zuurstof, ethyleen en chloormethyl.

Als hulpmiddelen bij de temperatuurbepalingen beneden  $0^{\circ}$  C. kunnen daarnaast zoogenaamde dampspanningsthermometers dienen. Noodig is daartoe de kennis der temperatuurafhankelijkheid van de dampspanning der vloeibaar gemaakte gassen. Ik heb deze bepaald voor zuurstof en stikstof beneden het kookpunt, voor neon en waterstof tusschen het kookpunt en het kritische punt, welk temperatuurgebied alweder tot het bovengenoemde vóór deze bepalingen nog niet beheerschte, behoort.

In Hoofdstuk III vindt men dienaangaande mijne metingen en conclusies, waaraan ik volledigheidshalve eene bepaling van het kritische punt van waterstof en neon heb toegevoegd.

Over verschillende deelen van dit onderzoek zijn reeds mededeelingen aan de Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam gedaan, welke gedeeltelijk reeds gepubliceerd <sup>1)</sup>, gedeeltelijk nog ter perse <sup>2)</sup> zijn.

---

<sup>1)</sup> Versl. d. Kon. Ak. v. Wet. April 1917. Deel XXVI, p. 1224, Mei 1917, Dl. XXVI, pg. 124, Juni 1917, Dl. XXVI, p. 437.

<sup>2)</sup> Versl. Kon. Ak. v. Wet. Juni 1917, Deel XXVI, p. 445.

## HOOFDSTUK I.

---

### Temperatuurschaal van een gasthermometer van constant volume en herleiding van deze op de thermodynamische schaal der absolute temperatuur.

---

#### § 1. *De gasthermometer van constant volume.*

Is bij  $0^{\circ}$  C., d. w. z. bij het smeltpunt van ijs, de druk van het gas in den thermometer  $p_0$  en bij  $100^{\circ}$  C., d. w. z. bij het normale <sup>1)</sup> kookpunt van water  $p_{100}$ , dan wordt de temperatuur op *dezen* thermometer van constant volume gedefinieerd door:

$$t = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} 100$$

waarin  $p$  de druk van het gas bij de temperatuur  $t$  is.

Practisch wordt de bepaling van de temperatuur minder eenvoudig, dan deze betrekking zou doen vermoeden, doordat het, wanneer de druk door een kwikkolom gemeten zal worden, in het algemeen niet mogelijk is de geheele hoeveelheid gas, die als vulling voor den thermometer dient, op de te meten temperatuur te brengen en doordat de ruimte, die door het reservoir van den thermometer ingesloten wordt, niet onveranderlijk is.

Zij  $V$  = het volume van het reservoir op de te meten temperatuur;

---

<sup>1)</sup> Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 23, p. 12.

$\Sigma v_s =$  de som der volumina, welke samen de schadelijke ruimte, d. i. de ruimte, waarin zich het gas niet op de te meten temperatuur bevindt, vormt;

$t_s =$  de temperatuur van het gas in deze ruimte;

$\alpha =$  de gemiddelde spanningscoëfficiënt van het gas tusschen  $0^\circ$  C. en  $100^\circ$  C. kortweg „de spanningscoëfficiënt”

genoemd \*dus  $= \frac{p_{100} - p_0}{p_0 \cdot 100}$ ;

$f(t) =$  de temperatuurfunctie, volgens welke zich het materiaal, waaruit het reservoir van den thermometer vervaardigd is, uitzet; zoodat bij  $t^\circ$  het volume  $1 + f(t)$  maal grooter dan bij  $0^\circ$  C. is;

$\beta =$  de volumeverandering van het reservoir door het verschil in den druk die binnen en buiten het reservoir heerscht, dan wordt de temperatuur bepaald door:

$$p_0 \left[ 1 + \frac{\beta}{V} + \Sigma \frac{v_s}{V} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t_s} \right] = \frac{p_t}{1 + \alpha t} \left[ 1 + f(t) + \frac{\beta}{V} + \Sigma \frac{v_s}{V} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_s} \right] \quad (1)$$

Voor verdere discussie van deze uitdrukking is in de eerste plaats noodig, de bepaling van den term achter het somteeken. Deze som bestaat uit drie deelen, een veranderlijk deel boven den meniscus van het kwik tot aan de spits, die als merkteeken voor het volume dient, de verbinding van het manometerdeel met de glascapillair van het reservoir en de glascapillair van het reservoir zelf. De temperatuur van het gas in de beide eerste deelen wordt bepaald met behulp van kwikthermometers, die op verschillende punten in de omgeving er van geplaatst zijn. Voor het derde deel van het schadelijke volume gaat dit moeilijker, daar langs de glascapillair de temperatuur op onbekende wijze verandert van de kamertemperatuur tot de temperatuur van het reservoir zelf. Om deze temperatuurverdeling te leeren kennen, kan men volgens CHAPPUIS evenwijdig aan de capillair van het reservoir een wijdere capillair, ingericht als gasthermometer met constant volume



(zie fig. 12, pag. 101) plaatsen. Is  $h_0$  de druk van het gas in deze capillair, zoo deze geheel in ijs is geplaatst, en  $h_{t_1}$  bij een te meten temperatuurverdeeling langs de capillair van den gasthermometer, zoo heeft men  $h_{t_1} = h_0(1 + \alpha t_1)$ , waarin  $t_1$  de gemiddelde temperatuur van de glascapillair voorstelt en verder als  $v_{\text{gl. c.}}$  het volume van de glascapillair is, heeft men

$$\frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \frac{1}{1 + \alpha t_1} = \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \cdot \frac{h_0}{h_{t_1}} \text{ bij eene meting in ijs}$$

$$\text{en } \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_1} = \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \cdot \frac{h_0}{h_{t_1}} (1 + \alpha t) \text{ bij } t^\circ.$$

Vat men beide deelen op kamertemperatuur samen tot  $\Sigma v_s$  dan komt men tot:

$$p_0 \left[ 1 + \frac{\beta}{V} + \Sigma \frac{v_s}{V} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \cdot \frac{h_0}{h_{t_1}} \right] =$$

$$= \frac{p_t}{1 + \alpha t} \left[ 1 + f(t) + \frac{\beta}{V} + \Sigma \frac{v_s}{V} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \frac{h_0}{h_{t_1}} (1 + \alpha t) \right] \quad (2)$$

en wanneer wij

$$H_0 = p_0 \left[ 1 + \frac{\beta}{V} + \Sigma \frac{v_s}{V} \frac{1}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \frac{h_0}{h_{t_1}} \right] \text{ en}$$

$$H_T = p_t \left[ 1 + f(t) + \frac{\beta}{V} + \Sigma \frac{v_s}{V} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{\text{gl. c.}}}{V} \frac{h_0}{h_{t_1}} (1 + \alpha t) \right]$$

stellen, is  $\frac{H_T}{H_0} = 1 + \alpha t$ .

Het is nu noodig de nauwkeurigheid te leeren kennen,

1) De temperatuur in de glascapillair verandert van punt tot punt; feitelijk moet men dus bepalen  $\frac{1}{V} \int \frac{dv_c}{1 + \alpha t_c}$  waarbij als grenzen de temperaturen aan het boven- en ondereinde van de capillair zijn op te vatten. Is nu  $h_{t_1}$  de druk in de capillair bij eene meting bij  $t_1^\circ$ , dan heeft men voor de massa van het gas in de capillair

$$M = h_{t_1} \cdot c \int \frac{dv_{\text{gl. c.}}}{1 + \alpha t_{\text{gl. c.}}} \text{ of } \int \frac{dv_{\text{gl. c.}}}{1 + \alpha t_{\text{gl. c.}}} = \frac{C}{h_{t_1}},$$

waar  $c$  en  $C$  constant zijn.

waarmede de verschillende factoren in deze vergelijking bekend moeten zijn, om in de temperatuurmeting de daarbij gewenschte nauwkeurigheid te bereiken. Hierin spelen de afmetingen van den thermometer een rol, waarbij het duidelijk is, dat een zoo klein mogelijke waarde van de verhoudingen  $\frac{v_s}{V}$  en  $\frac{v_{gl. c.}}{V}$  de eerste eisch is, dien men moet stellen. In strijd daarmede zijn de eischen, die de praktijk van den thermometer verlangt. Gelijkmatische temperatuurverdeling rondom het reservoir is noodzakelijk, en in vele gevallen wordt daardoor aan het volume van het reservoir een grens gesteld. Daarnaast dienen de afmetingen van de capillairen zoo gekozen te worden, dat er een snelle communicatie en toch een geringe onzekerheid in de temperatuur is. Zoo laten bij de meting van zeer lage temperaturen de afmetingen van den cryostaat slechts reservoirs toe wier inhoud, zoo men ze b.v. vergelijkt met de reservoirs, waarmede CHAPPUIS zijne onderzoekingen tusschen 0° en 100° C verrichtte, betrekkelijk gering is. Ook bij metingen van hooge temperaturen stuit men op bezwaren van denzelfden aard. Daartegenover geven ook de experimenteele voorwaarden voor de kleinste waarde van het schadelijk volume een grens aan. Een groot deel daarvan bevindt zich tusschen de instelspits en den kwikmeniscus in het eene been van den manometer. Voor een goede aflezing is voor de spits een lengte van ca.  $\frac{1}{2}$  m.m. noodig, en zal de invloed van de capillaire depressie op den meniscus niet al te groot en de correctie daarvoor betrouwbaar zijn, dan is 14 à 15 m.m. de kleinste waarde, die men voor den diameter van den manometer onder de spits mag kiezen.

Tot toelichting van den invloed der verschillende factoren volgt hieronder een tabel, waarvan de getallen betrekking hebben op een gasthermometer, zooals ik bij mijne metingen gebruikt heb. In de eerste kolom vindt men de temperaturen, op welke de in de volgende kolommen samengestelde gegevens betrekking hebben. De tweede geeft den druk van het gas in den thermometer. In de derde en vierde vindt

men den invloed van het schadelijke volume berekend op 18° C. Hierbij is de waarde van dit deel van de uitdrukking tusschen [ ] in (1) opgegeven, en de fout, die men bij verwaarloozing er van zou maken, in graden. De twee volgende kolommen bevatten dezelfde gegevens voor het schadelijke volume van de glascapillair, waarbij voor de temperatuurverdeeling een waarde van  $h_1$  genomen is, zooals ik die bij mijne bepalingen in het algemeen gevonden heb. De twee laatste kolommen hebben betrekking op den invloed van de glasuitzetting.

TABEL I.

Invloed van de verschillende factoren uit (2) pag. 9.

temp.	druk.	schadelijk volume.		volume gl. capillair.		glasuitzetting.	
		in m.m.	waarde.	in gr.	waarde.	in gr.	waarde.
+100	1329	0.01002	3.73	0.00045	0.17	0.00240	0.90
0	973	745	2.07	34	0.09	0.00000	0.00
- 10	937	718	1.89	33	0.09	0.00023	0.06
20	903	691	1.75	32	0.08	45	0.11
30	866	663	1.61	32	0.08	67	0.16
40	832	637	1.49	31	0.07	86	0.20
50	795	608	1.31	29	0.07	110	0.25
60	759	582	1.24	29	0.06	129	0.28
70	724	554	1.13	28	0.06	149	0.30
80	688	527	1.02	27	0.05	169	0.33
90	653	500	0.92	26	0.05	188	0.35
100	617	472	0.82	25	0.04	206	0.36
110	582	445	0.73	24	0.04	224	0.37
120	546	418	0.64	23	0.04	242	0.37
130	511	391	0.56	22	0.03	259	0.37
140	474	363	0.48	21	0.03	275	0.36
150	438	346	0.43	20	0.03	290	0.36
160	403	309	0.35	19	0.02	305	0.35
170	367	282	0.29	19	0.02	319	0.33
180	332	254	0.23	19	0.02	332	0.31
190	296	226	0.19	18	0.02	344	0.29
200	264	199	0.15	17	0.01	354	0.26
210	225	172	0.11	16	0.01	365	0.23
220	188	145	0.08	16	0.01	374	0.20
230	154	117	0.05	16	0.01	381	0.17
240	117	90	0.03	16	0.01	387	0.13
250	82	63	0.01	16	0.004	390	0.09
260	46	25	0.003	16	0.002	392	0.05

Uit deze tabel blijkt, dat met dalende temperatuur de invloed van het schadelijke volume afneemt en de opgaven in de tabel toonen afdoende, hoe gering die invloed b.v. beneden het kookpunt van zuurstof wordt. Opmerkelijker is het maximum in den invloed van de glasuitzetting bij ongeveer  $-120^{\circ}$  C. Immers juist beneden het temperatuurgebied van vloeibare zuurstof zijn de gegevens aangaande de glasuitzetting gebrekkig (de bepalingen van KAMERLINGH ONNES en CLAY<sup>1)</sup> strekken zich niet lager dan tot dit gebied uit) en de omstandigheid, dat de drukafname in den thermometer hier de thermische verandering door het glas compenseert, maakt, dat voor de lagere temperaturen de glasuitzetting met mindere nauwkeurigheid bekend behoeft te zijn.

Aan de hand van de gegevens in tabel I kan nu verder nagegaan worden, met welke nauwkeurigheid de correctie-termen bekend dienen te zijn. Als grondslag zullen we daarbij aannemen, dat in de temperatuurbepalingen een nauwkeurigheid van 0.01 graad gewenscht wordt, hetgeen bij een nulpuntsdruk van 1000 m.m. overeenkomt met eene verandering in den druk van ca. 0.037 m.m. Wij zullen nu als eisch stellen, dat elk der mogelijke fouten op zich zelf slechts 0.005 graad of 0.02 m.m. bedraagt. De aflezing van een kwikzuil op 0.02 m.m. nauwkeurig levert geen moeilijkheid op. De correcties, die op deze zuil aangebracht moeten worden, zijn de correctie wegens de capillaire depressie en de herleiding van de kwikzuil op  $0^{\circ}$  C. Wordt de zuil afgelezen op een geelkoperen maatstaf, zoo is als uitzettingscoëfficiënt bij deze herleiding 0.000163 te gebruiken. Stelt men de temperatuur van de kwikzuil =  $18^{\circ}$  C., dan zal voor den normalen thermometer bij het kookpunt van water, waar de druk ca. 137 cm. is, die correctie 3.84 m.m. bedragen. Zal in dit het allerongunstigste geval de fout kleiner dan 0.02 m.m. zijn, dan dient de temperatuur van de zuil op iets meer dan  $\frac{1}{10}$  graad nauwkeurig bekend te zijn. Men

<sup>1)</sup> KAMERLINGH ONNES en CLAY. Comm. Leiden. N<sup>o</sup>. 95b (1906).

kan daartoe, zooals door TRAVERS, SENTERS en JAQUEROD<sup>1)</sup> is gedaan, de kwikzuil met een watermantel van constante temperatuur omgeven; door breking in de waterlaag om den manometer heen, kunnen dan echter fouten ontstaan van dezelfde orde van grootte als die, welke men wenscht te vermijden<sup>2)</sup>. Men bereikt vrijwel hetzelfde, zoo men de buis van den manometer omgeeft met een koperen omhulsel, en daarbij gelijktijdig de temperatuur van het vertrek voortdurend constant houdt.

Zal de correctie voor de capillaire depressie bekend zijn op 0.02 m.m., dan is de laagste grens voor den diameter van de manometerbuis 14 m.m. Door DE HAAS l.c. noot 2 is uit de formule van LOHNSTEIN een tabel voor de capillaire depressie van kwik voor verschillende buisdiameters en hoogten van den meniscus berekend.

Bij de bepaling van het schadelijke volume wordt de grens van nauwkeurigheid aangegeven door de nauwkeurigheid, waarmee het volume van den kwikmeniscus bekend is. Voor de diameters die in aanmerking komen, zijn bij verschillende hoogten bepalingen van dit volume door SCHEEL en HEUSE<sup>3)</sup> verricht. De onzekerheid volgens hunne gegevens bedraagt 1 m.m.<sup>3</sup>. Uit tabel I blijkt, dat met eene verhouding  $\frac{v_s}{V} = 0.01$  bij het kookpunt van water door verwaarloozing van het schadelijk volume een fout van 3.73 graad gemaakt wordt. Bedraagt dus het gehele schadelijke volume 700 m.m.<sup>3</sup>, dan mag bij een nauwkeurigheid van 0.005 graad bij het kookpunt van water in het schadelijk volume de onzekerheid 1 m.m.<sup>3</sup> bedragen. De temperatuur van het gas in het schadelijk volume

<sup>1)</sup> TRAVERS, SENTERS en JAQUEROD Phil. Transact. (A) 200 p. 155 (1902).

<sup>2)</sup> W. J. DE HAAS, diss. Leiden 1912, Comm. N<sup>o</sup>. 121a, geeft een uitvoerige discussie over de fouten, die door zulk een watermantel kunnen optreden en de wijze waarop men deze in rekening kan brengen.

<sup>3)</sup> SCHEEL und HEUSE. Ann. d. Phys. 33, p. 291 (1910).

behoeft daarbij dan niet nauwkeuriger dan tot op 0.2 graad bekend te zijn.

Voor temperatuurmetingen zijn in Leiden steeds gebruikt reservoirs van Jenaglas 16<sup>m</sup> van SCHOTT en GEN. Tusschen 100° en 0° C. zijn hieraan door THIESEN, SCHEEL en SELL<sup>1)</sup>, tusschen 0° C. en — 180° C. door KAMERLINGH ONNES en CLAY<sup>2)</sup> bepalingen over de uitzetting verricht. Beneden — 180° C. ontbreken experimenteele gegevens. De geringe invloed der glasuitzetting op de temperatuur (zie tabel I) in dit gebied maakt evenwel, dat men door extrapolatie, met behulp van de metingen van LINDEMANN<sup>3)</sup> met een andere glassoort verricht, voldoende nauwkeurige gegevens kan verkrijgen.

Fundamenteel voor de temperatuurmetingen is de bepaling van de spanningscoëfficiënten van de gassen, waarmede de temperatuurbepalingen berekend worden. In Tabel II<sup>4)</sup> vindt men, een, naar ik meen volledige opgave van de bepalingen van spanningscoëfficiënten van verschillende gassen. Daarin heb ik tevens de door mij, uit den spanningscoëfficiënt van waterstof met behulp van den in Hoofdstuk II beschreven differentiaalthermometer, bepaalde spanningscoëfficiënten opgenomen. (Zie Tabel II, pag. 15).

De eerste kolom van deze tabel bevat de drukken van de thermometers bij het smeltpunt van ijs. De derde en vierde de grootte van het volume van het reservoir en van het schadelijk volume. In de laatste kolom vindt men de namen der waarnemers en de plaats waar ze hunne uitkomsten publiceeren.

1) THIESEN, SCHEEL und SELL. Abh. d. P. T. R., 2, 1—184 (1895).

2) KAMERLINGH ONNES en CLAY. Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 95b (1906)

3) LINDEMANN, Phys. Z. S. 12, 1197 (1913) en 13, 737 (1912).

4) Zie hiervoor ook HENNING. Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung (Vieweg 1915).

TABEL II.

Bepalingen aangaande de spanningscoëfficiënten van  
verschillende gassen.

	$P_0$	$100 \alpha$	$V$ in $\text{cM}^3$	$v$ in $\text{cM}^3$	
<i>Helium.</i>	680	0.36626	94	0.39	TRAVERS en JAQUEROD. Phil. Transact. A (200) p. 155 (1902).
	1000	0.36613	Isothermen		ONNES, Comm. N <sup>o</sup> . 102 (1907).
	610	0.36618	315	0.82	HOLBORN en HENNING. Ann. d. Phys. XXXV p. 761, (1911).
	1000	0.36614	110	0.60	CATH en KAMERLINGH ONNES, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 1917. Comm. N <sup>o</sup> . 152d. CATH, diss. p. 60 en 65.
<i>Waterstof</i>	999	0.36625	1000	1.07	CHAPPUIS. Trav. et Mém. du bur. int. 6 (1888).
	1000	0.36630	1000	1.15	" " " " " " 13 (1907).
	1001	0.36622	963	1.04	" " " " " " 13 (1907).
	1098	0.36627	82	0.75	ONNES en BOUDIN, Comm. N <sup>o</sup> . 60 (1900).
	695	0.36626	94	0.39	TRAVERS en JAQUEROD, l. c.
	623	0.36618	315	0.82	HOLBORN und HENNING, Ann. d. Phys. XXXV, p. 761 (1911).
<i>Argon.</i>	651	0.36680	259	0.83	HENNING, Temperaturmessung.
	1000	0.36713	110	0.60	CATH en KAMERLINGH ONNES, Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. Amst. 1917, Comm. N <sup>o</sup> . 152d. CATH, diss. pg. 66.
<i>Stikstof.</i>	996	0.36747	1000	1.07	CHAPPUIS. Trav. et Mém. du bur. int. 6 (1888).
	1002	0.36745	1000	1.15	" " " " " " 13 (1907).
	1000	0.36742	1000	1.15	" " " " " " 13 (1907).
	798	0.36718	160	0.44	CHAPPUIS en HARKER. Trav. et Mém. du bur. int. 12 (1902).
	533	0.36685	160	0.44	" " " " " " " "
	529	0.36681	160	0.44	" " " " " " " "
	632	0.36696	315	0.82	HOLBORN en HENNING. Ann. d. Phys. XXXV, p. 761.
	621	0.36693	315	0.82	" " " " " " " "
	621	0.36684	315	0.82	" " " " " " " "
	564	0.36699	248	0.60	CHAPPUIS. Trav. et Mém. du bur. int. 16 (1914).
	553	0.36694	248	0.62	" " " " " " " "
	562	0.36696	245	0.59	" " " " " " " "
	1000	0.36745	110	0.60	CATH en KAMERLINGH ONNES, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 1917. Comm. N <sup>o</sup> . 152d. CATH, diss. pg. 70.

TABEL II. (Vervolg.)

	$P_0$	$100 \alpha$	$V$ in $\text{cM}^3$	$v$ in $\text{cM}^3$	
Zuurstof	698	0.36726	94	0.39	MARKOWER and NOBLE. Proc. Roy. Soc. LXXII p. 379 (1903)
	378	0.36697	94	0.39	» » » » » »
	707	0.36744	94	0.39	» » » » » »
	369	0.36700	94	0.39	» » » » » »
	695	0.36745	94	0.39	» » » » » »
	1000	0.36744	110	0.60	CATH en KAMERLINGH ONNES, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 1917, Comm. N <sup>o</sup> . 152d. CATH, diss. pg. 68.
Neon	1000	0.36621	110	0.60	CATH en KAMERLINGH ONNES, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 1917, Comm. N <sup>o</sup> . 152a. CATH, diss. pg. 69.

§ 2. *Overgang van de schaal van den gasthermometer tot de thermodynamische schaal der absolute temperatuur.*

In de vorige § werd beschreven, hoe een willekeurig gas bij gebruik van een gasthermometer met constant volume voor het vaststellen van een temperatuurschaal zal dienen. Deze zal, gelijk men gemakkelijk inziet, wanneer men let op de toestandsvergelijking van het gas, een andere zijn, wanneer de thermometer bij een anderen vriespuntdruk met hetzelfde gas gevuld wordt. Neemt men als vriespuntdruk 1000 internationale m.m.<sup>1)</sup>, dan kan men dezen thermometer als den *internationalen thermometer voor het bepaalde gas* van de andere voor hetzelfde gas onderscheiden. De temperatuurschalen voor den internationalen thermometer voor verschillende gassen zijn verschillend, omdat de toestandsvergelijkingen dier gassen verschillend zijn. In hoofdstuk II zullen we ons met die verschillen der temperatuurschalen uitvoerig bezig houden. Kent men de toestandsvergelijking van een gas, zoo kan men bij een bepaalde temperatuur,

1) Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 23 pg. 12.



den druk van het gas bij een andere dichtheid en bij diezelfde temperatuur berekenen, en dus uit de temperatuurschaal van den gebruikten thermometer de temperatuurschaal afleiden, die men zou verkrijgen, als het gebruikte gas in den thermometer zich voortdurend in den toestand had bevonden, waarin binnen de gewenschte grenzen van nauwkeurigheid de wet van BOYLE—CHARLES geldig is en de druk van het gas bij constant volume evenredig is aan de temperatuur op de thermodynamische schaal der absolute temperatuur. De toestand, waarin een werkelijk gas inderdaad met die nauwkeurigheid aan bedoelde wet gehoorzaamt, of m. a. w. in dit opzicht overeenkomt met een ideaal gas is door KAMERLINGH ONNES en KEESOM de toestand van Avogadro genoemd <sup>1)</sup>. Bij een juiste kennis van de toestandsvergelijking der gassen zal men voor een bepaald gas in den toestand van Avogadro dezelfde schaal vinden, welke ook de vriespuntsdruk van den met gas gevulden thermometer

<sup>1)</sup> Dat alle gassen, althans die, welke voor de thermometrie in aanmerking komen, in zulk een toestand kunnen worden gebracht, en de temperatuurschaal voor alle dan met de absolute overeenkomt, is wel is waar eene onderstelling, doch deze onderstelling heeft, gelet op alles wat wij omtrent de gassen weten, een aan zekerheid grenzenden graad van waarschijnlijkheid.

De hier gegeven definitie van den toestand van AVOGADRO is die, welke in § 39 van Suppl. n<sup>o</sup>. 23 Leiden Comm. gegeven wordt. Wij zullen hier korthedshalve aan haar vasthouden, doch merken op, dat in den gedachtengang van Suppl. n<sup>o</sup>. 23, nader gepreciseerd in Suppl. n<sup>o</sup>. 34a, een gas geacht wordt zich in den genoemden toestand te bevinden, zoodra isothermbepalingen over het beschouwde gebied  $pv = A$ , waar  $A$  een temperatuur functie is, hebben doen kennen, en dat er, om het verkeer in dien toestand vast te stellen niet eerst nog de zeer moeilijke proeven van JOULE-KELVIN, of daarmede gelijkwaardige behoeven te worden verricht. In § 82a van Suppl. n<sup>o</sup>. 23 wordt, dien gedachtengang vervolgende, dan implicite verondersteld, dat  $A$  voor alle gassen dezelfde is, de Avogadroschaal door  $A = RT_A$  gedefinieerd, en wordt uit wat wij weten omtrent het JOULE-KELVIN effect de slotsom getrokken, dat  $T = T_A$ . Deze slotsom dan is eindelijk, daarbij dus uitdrukking gevende aan de boven geformuleerde onderstelling, in de definitie van § 39 opgenomen.

is van welken men uitgaat. Die schaal is volgens de veronderstelling omtrent den toestand van AVOGADRO voor alle gassen dezelfde en tevens de absolute schaal. Kent men de toestandsvergelijking slechts onvolkomen, en laten de experimenteele gegevens van welke men bij het overgaan tot de schaal in den toestand van Avogadro gebruik moet maken, te wenschen over, zoo is dit niet zeker. En evenzoo kunnen de schalen in den toestand van Avogadro, tot welke men door bepaalde proeven met verschillende gassen komt, nog verschillen. Volgens de quantenbeschouwingen, over welke we in Hoofdstuk II nader zullen handelen, zouden zelfs kleine verschillen over moeten blijven, wanneer men niet op de uit die beschouwingen voortvloeiende, wel is waar kleine, correcties let. In zijn rapport over de thermometrie bij lage temperaturen heeft prof. KAMERLINGH ONNES dan ook met het oog hierop onderscheiden tusschen temperaturen  $t_{A(He)}$  en  $t_{A(H_2)}$  die op de Avogadroschaal van helium of waterstof gemeten worden. Gelijk hij mij deed opmerken, heeft hij echter niet consequent genoeg vast gehouden aan de mogelijkheid van die quantencorrecties. Hij meende voorshands binnen de grenzen der waarnemingen  $T_{A(He)} = T_{A(H_2)} = T_A$ , een gemeenschappelijke waarde voor alle gassen, alsmede  $T_A = T_{\text{absol. Kelvin}}$  te mogen stellen en verwees de discussie van de verschillen naar een later onderzoek. Zoo deed zich dan ook niet de noodzakelijkheid gevoelen een definitie op te stellen voor de *experimenteele* Avogadroschaal <sup>1)</sup> van een bepaald gas, waardoor eene temperatuurbepaling op die schaal eene geheel bepaalde experimenteele beteekenis verkrijgt. Nader is prof. KAMERLINGH ONNES tot de overtuiging gekomen, dat de tegenwoordige hulpmiddelen wel uitzicht geven om verschillen als die, welke volgens de genoemde quanten-

<sup>1)</sup> „Experimenteel” wordt aan de benaming toegevoegd om de schaal te onderscheiden van die welke op de volgens noot 1 op pag. 17 in § 82a van Suppl. Comm. n<sup>o</sup>. 23 gevolgde wijze kan worden ingevoerd. Kortheidshalve laten wij de bijvoeging „experimenteel” meestal weg.

beschouwing tusschen de behoorlijk gedefinieerde Avogadro-schalen voor twee gassen moeten bestaan, aan te toonen. In deze paragraaf zullen we een overzicht geven op welke wijze, voor een bepaald gas, de Avogadroschaal met behulp van de experimenteele gegevens te verwezenlijken is. Verder zullen wij de wijze behandelen waarop men langs thermodynamischen weg van een experimenteel bepaalde temperatuurschaal, dus ook van de Avogadroschaal voor een bepaald gas tot de thermodynamische schaal der absolute temperatuur kan overgaan. Stond de leer der quanta voor de gassen vast, dan zou men de kleine verschillen die van de Avogadroschaal tot de absolute schaal voeren kunnen berekenen. Wanneer men langs thermodynamischen weg deze correcties bepaalde, zouden zij dan met die berekende overeenkomen. De eventueele correcties van de experimenteele Avogadroschalen van elk der gassen, voor de thermometrie in aanmerking komende, tot de absolute schaal blijven, dit is nu wel reeds zeker, zeer klein.

De eerste stap op den experimenteelen weg in de richting waarop wij ons hier bewegen, geschiedde door REGNAULT bij zijn klassiek onderzoek betreffende de schalen der gas-thermometers van constanten druk en constant volume. REGNAULT was tot het denkbeeld gekomen, dat deze voor de gassen in den idealen toestand dezelfde zijn, en toonde aan, dat door extrapolatie uit de waarden voor de uitzettingscoëfficiënten van eenzelfde gas bij verschillenden druk vrij nauwkeurig de spanningscoëfficiënt werd verkregen, dien men voor den idealen gastoestand zou vinden.

VAN DER WAALS liet zien, hoe zich met behulp van zijne toestandsvergelijking deze afhankelijkheid liet uitdrukken door:

$$\alpha_p = \alpha_A \left( 1 + \frac{a}{pv^2} \right)$$

De oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS kon evenwel nog geen rekenschap geven van de

fijnere eigenaardigheden van de afhankelijkheid van den uitzettingscoëfficiënt van den druk <sup>1)</sup>).

Dat het denkbeeld van REGNAULT in allen gevalle de toedracht der zaak op zeer weinig na juist weergeeft, is door CHAPPUIS in zijn meesterlijk experimenteel onderzoek met groote nauwkeurigheid aangetoond. Door extrapolatie uit waarnemingen van den uitzettingscoëfficiënt bij verschillende druk en bepaling van compressibiliteit en spanningscoëfficiënt vindt hij voor den spanningscoëfficiënt en den uitzettingscoëfficiënt in den limiettoestand waarden, die als dezelfde mogen worden beschouwd.

De beschouwingen van ROSE INNES <sup>2)</sup>, CALLENDAR <sup>3)</sup> en in 't bijzonder van BERTHELOT <sup>4)</sup> hebben daarop een helder licht geworpen, zij hebben BERTHELOT in staat gesteld de bedoelde correcties in vele gevallen uit een gewijzigde toestandsvergelijking van VAN DER WAALS welke, zoo van quantenbeschouwingen wordt afgezien, zeer doeltreffend blijkt te berekenen. Deze beschouwingen komen in hoofdzaak neer op het volgende.

De temperatuur volgens de schaal van een gasthermometer van constant volume is (zie pg. 9) gedefinieerd door:

$$t_v = \frac{p_t - p_0}{p_0 \alpha_0^{100}}$$

Den spanningscoëfficiënt tusschen  $0^\circ$  en  $t^\circ$ , de temperatuur op de Avogadroschaal,  $\alpha_0^t$  noemende, kunnen we schrijven:

$$t = \frac{p_t - p_0}{p_0 \alpha_0^t}$$

Wij zullen denken, dat voor het kookpunt van water zoowel  $t$  als  $t_v = 100$  gesteld wordt.

1) Vergel. pg. 25 noot.

2) ROSE INNES, Phil. Mag. 2, 130-144 (1901) 15, 301-316 (1908).

3) CALLENDAR, Phil. Mag. 5, 48-95, (1903).

4) BERTHELOT, Trav. et Mém. du bur. int. t. 13.

De correctie op de schaal van Avogadro voor den gas-thermometer met constant volume is dus:

$$t_v - t = t \frac{\alpha_0^t - \alpha_0^{100}}{\alpha_0^{100}} \dots\dots\dots (1)$$

Voor de bepaling van deze correctie gebruiken CHAPPUIS en BERTHELOT nu compressibiliteitsbepalingen. BERTHELOT

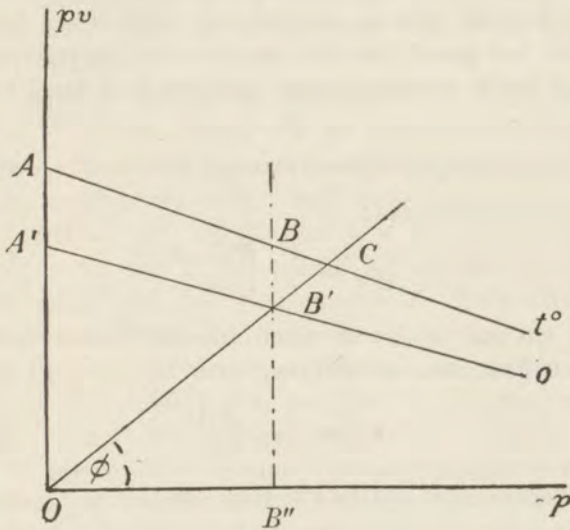


Fig. 1.

brengt dit als volgt tot uitdrukking. Hij stelt in het  $p v, p$  diagram door  $ABC$  en  $A'B'$  isothermen van  $t^\circ$  en  $0^\circ$  C. voor, in de onderstelling, dat de isothermen bij de beschouwde dichtheden in dit diagram rechte lijnen zijn. Wij zullen hem bij het trekken dezer lijnen  $ABC$  en  $A'B'$  volgen, ons echter om tot de definitie van de experimenteele Avogradoschaal volgens KAMERLINGH ONNES te komen van BERTHELOT's onderstelling, dat zij over het geheele verloop van  $C$  tot  $A$  en van  $B'$  tot  $A'$  de werkelijke isothermen voorstellen, bevrijden, door deze lijnen op te vatten als de raaklijnen aan de werkelijke isothermen in de punten  $B'$  en  $C$ . Zij

$OB''$  de druk van het gas in den thermometer bij het smeltpunt van ijs dan is:

$$\frac{B'B''}{p_0} = \operatorname{tg} \phi$$

of  $\frac{(p_0 v)_0}{p_0} = \operatorname{tg} \phi$ . De lijnen van uit  $O$  getrokken zijn dus lijnen van constant volume  $= \operatorname{tg} \phi$ .

Om de definitie voor de experimenteele Avogadro-schaal van een bepaald gas te ontwikkelen, hebben wij dan uit te gaan van het geval, dat het gas van den thermometer de dichtheid heeft overeenkomend met een druk van 1000 mM. bij  $0^\circ \text{C}$ .

Nu is de spanningscoëfficiënt tusschen  $0^\circ \text{C}$ . en  $t^\circ \alpha_{0t} = \frac{p_t - p_0}{p_0 t}$  waarbij  $v$  constant dus:

$$\alpha_{0t} = \frac{1}{t} \cdot \frac{B'C}{OB'}$$

Voor het gas in den Avogadrotoestand dus voor  $v = \infty$  of  $p_0 = 0$  gaat deze uitdrukking over in:

$$\alpha_A = \frac{1}{t} \cdot \frac{AA'}{OA'}$$

welke waarde niets anders voorstelt, dan den met behulp van de helling van de isothermen op den druk nul geëxtrapoleerden spanningscoëfficiënt, dus in de gevallen waarin deze extrapolatie met de werkelijkheid overeenkomt, den spanningscoëfficiënt van het gas in den toestand van Avogadro. Wordt voor den afstand van  $0^\circ \text{C}$ . tot  $100^\circ \text{C}$ . de afstand van het smeltpunt van ijs tot aan het kookpunt van water genomen, dan is de reciproke waarde van  $\alpha_A$  de temperatuur van het smeltpunt van ijs op de Avogadro-schaal van dit gas.

Verder is:

$$\frac{1 + \alpha_{0t} t}{1 + \alpha_A t} = \frac{1 + \frac{B'C}{OB'}}{1 + \frac{AA'}{OA'}} = \frac{OC}{OB'} \cdot \frac{OA'}{OA} = \frac{1 + \frac{p_0}{OA} \left( \frac{dpv}{dp} \right)_t}{1 + \frac{p_0}{OA'} \left( \frac{dpv}{dp} \right)_0} \quad (2)$$

En op dezelfde manier:

$$\frac{1 + \alpha_0^{100} \cdot 100}{1 + 100 \alpha_A} = \frac{1 + \frac{p_0}{OA} \left( \frac{dpv}{dp} \right)_{100}}{1 + \frac{p_0}{OA'} \left( \frac{dpv}{dp} \right)_0} \dots \dots \dots (3)$$

De eenheden van  $p$  en  $v$  kunnen zoo gekozen worden, dat  $OA' = 1$ . Dan is in (2) ook  $OA = 1 + \alpha_A t$  in (3)  $OA = 1 + 100 \alpha_A$ .

Met behulp van de betrekkingen (2) en (3) kan men  $\alpha_0^t$  en  $\alpha_0^{100}$  uit de helling der  $pv$  lijnen leeren kennen, en zoodoende met behulp van (1) de correctie van de schaal van den gasthermometer met constant volume op de Avogadroschaal voor het beschouwde gas. Hiermede is dus bij onze keuze van  $\Phi$  een geheel bepaald voorschrift voor het overgaan van den internationalen thermometer van een bepaald gas tot de Avogadroschaal van dit gas verkregen, hetwelk wij straks nog in den eenvoudigeren vorm van eene onmiddellijk uit het  $pv, 1/v$  diagram volgende formule (formule (5)) zullen geven <sup>1)</sup>.

In de eerste plaats komen voor de toepassing van deze beschouwingen compressibiliteitsbepalingen bij de dichtheid van het gas in den thermometer in aanmerking. Met behulp van de opgegeven betrekkingen is het dan direct mogelijk uit deze experimenteele gegevens, welke waarden van  $\frac{dpv}{dp}$  bij de temperatuur, waarbij de compressibiliteitsbepalingen geschieden, opleveren, de correcties op de Avogadroschaal te berekenen. BERTHELOT, die compressibiliteitsbepa-

<sup>1)</sup> Het voordeel van het invoeren van deze Avogadroschaal is, dat er slechts betrekkelijk eenvoudige proeven noodig zijn om haar te verwezenlijken en dat experimenteel vaststaat wat met de opgave van de temperatuur op de Avogadroschaal bedoeld wordt, terwijl deze temperatuur aanwijzing slechts zeer weinig van de absolute temperaturen afwijkt.

lingen van CHAPPUIS <sup>1)</sup> over  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  en  $CO_2$  tot zijn beschikking had, was zoo in staat tusschen  $0^\circ C.$  en  $100^\circ C.$  waarden voor de correcties van de gasthermometerbepalingen van elk dezer gassen op de bij dat gas behoorende Avogadro'schaal te berekenen. Verdere bepalingen, die hiervoor in aanmerking komen, zijn die van LEDUC <sup>2)</sup>, Lord RAYLEIGH <sup>3)</sup> en KAMERLINGH ONNES en DE HAAS <sup>4)</sup>.

Wanneer compressibiliteitsbepalingen bij de dichtheid die het gas in den thermometer heeft, ontbreken, kan men deze berekenen, indien de toestandsvergelijking met voldoende nauwkeurigheid de waarnemingen weergeeft, zoodat men uit onderzoekingen over de compressibiliteit bij andere toestanden, die in den toestand van het gas in den thermometer met voldoende nauwkeurigheid kan afleiden. Een theoretische toestandsvergelijking, die aan dezen eisch voldoet is tot nog toe niet gevonden. Tot het doel kan men, wanneer men afziet van quantenbeschouwingen, geraken, wanneer men met KAMERLINGH ONNES eene empirische toestandsvergelijking in den vorm

$$pv = A_T \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right\} \dots \dots \dots (4)$$

opstelt, een polynoom, waarvan de eerste termen met die van eene reeksontwikkeling naar  $\frac{1}{v}$  samenvallen en

$$A_T = R T$$

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^4}$$

waarin  $R$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$  enz. constanten zijn.

1) CHAPPUIS, Trav. et Mém du bur. int. t. 13. Ann. Chim. phys. (8) 19 (1910) p. 14; (8) 28 (1913) p. 577.

2) LEDUC, Recherches sur les gaz (1898).

3) Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. 73 (1904).

4) KAMERLINGH ONNES en DE HAAS. Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 127c.



Voor de geringe dichtheden, waarmede men meestal in gasthermometers te doen heeft, kan men deze reeksontwikkeling afbreken :

$$pv = A_T \left( 1 + \frac{B}{v} \right) \dots\dots\dots (4a)$$

De  $B$  waarden in deze betrekking die, zooals boven reeds is opgemerkt, temperatuurfuncties zijn, vindt men door de experimenteele bepalingen der  $pv$  waarden bij constante temperatuur in reeksen te ontwikkelen. Bij lage temperaturen waar zich de invloed der energiequanta merkbaar doet gelden zijn deze  $B$  waarden voor een deel aan dien invloed te danken.

De toepassing van (4) is dus alleen ook in zooverre doeltreffend voor de voorstelling van compressibiliteitsbepalingen, als in de waarden van  $B$ , die gevonden worden, ook met voldoende nauwkeurigheid de quanteninvloed te voorschijn komt.

Voor de definitie van de Avogadroschaal van het gas dient in alle geval dat de  $B$  in (4a) de waarde is, die de richting van de raaklijn in het  $pv, 1/v$  diagram bij de dichtheid van het gas in den internationalen thermometer juist aangeeft.

Is  $\theta$  de temperatuur op de Avogadroschaal, en is de temperatuur op de gasschaal bepaald door :

$$t = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} 100$$

dan wordt de correctie op de Avogadroschaal :

$$\Delta t = \theta - t = \theta - \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} 100$$

Daarin kan men nu voor  $p, p_0$  en  $p_{100}$  de waarden substitueeren, zooals die door (4a) worden gegeven, en men vindt dan :

$$\Delta t = \frac{\theta p_0}{A_0 \alpha_A} \left[ \frac{B_{100}(1 + \alpha_A \cdot 100) - B_0}{100} - \frac{B_T(1 + \alpha_A \theta) - B_0}{\theta} \right] \quad (5)$$

Hierbij is  $\alpha_A$  de spanningscoëfficiënt van het gas in den toestand van Avogadro, dus  $\frac{1}{273,09}$ .

Langs dezen weg zijn door KAMERLINGH ONNES en zijne medewerkers<sup>1)</sup> uit de compressibiliteitsbepalingen van waterstof en helium de correcties voor deze gaspen bekend.

BERTHELOT heeft voor het bepalen van de thermometercorrecties voor het gebied, waar compressibiliteitsbepalingen van het gas bij de dichtheid van het gas in den thermometer ontbreken, deze compressibiliteit bepaald door, evenals voor hem LEDUC, gebruik te maken van de wet van de overeenstemmende toestanden, welke veroorlooft de eigenschappen van de eene stof uit die van een andere te berekenen met de nauwkeurigheid, met welke de beschouwde stoffen aan de bedoelde wet voldoen.

Tot dit doel gebruikte BERTHELOT een voor het gebied der thermometerische bepalingen geldende empirische betrekking voor de gereduceerde grootheid  $\frac{d(pv)}{dp}$ <sup>2)</sup>. Het experimenteel materiaal, dat hij tot zijn beschikking had, stelde hij voor door:

1) Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 101b (1907) N<sup>o</sup>. 102b (1907) N<sup>o</sup>. 107c (1912).

2) De oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS  $pv = RT + pb - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2}$ , waaruit  $\frac{dpv}{dp} = b$  dus een constante en onafhankelijk van de temperatuur van de isotherme, geeft  $\frac{1 + \alpha_0^t t}{1 + \alpha_A t} = 1$  en  $\frac{1 + 100 \alpha_0^{100}}{1 + 100 \alpha_A} = 1$  dus  $\alpha_0^{100} = \alpha_0^t = \alpha_A$  of de spanningscoëfficiënt van een gas is onafhankelijk van het temperatuurinterval en van den druk van het gas, en de correctie op de absolute schaal is nul.

$$\left[ \frac{d(pv)}{dp} \right]_t = \frac{1}{4} \left[ 1 - \frac{6}{t^2} \right] \dots \dots \dots (6)$$

waar:  $p = \frac{p}{p_k}$        $v = \frac{v}{v_k}$       en  $t = \frac{T}{T_k}$ .

Bovendien is:

$$\left[ \frac{dpv}{dp} \right]_t = v_k \left[ \frac{d(pv)}{dp} \right]_t \dots \dots \dots (7)$$

Zijn dus voor een gas de kritische grootheden bekend, dan kan langs den geschetsten weg met behulp van (2), (6) en (7) de correctie op de absolute schaal berekend worden. Voor den kritischen druk en temperatuur vervoegde BERTHELOT over goede gegevens. Voor het kritische volume waren zijn gegevens minder betrouwbaar, en moest BERTHELOT zich tevreden stellen met de betrekking

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = C \dots \dots \dots (8)$$

waarin hij  $C = \frac{32}{9}$  gebruikte.

Vertrouwt men op de juistheid van deze betrekking en op (4) dan kan men nu met behulp van de opgegeven betrekkingen de correcties berekenen voor elke temperatuur. Met de bepalingen <sup>1)</sup>, die in het Leidsche Laboratorium over den rechtlijnigen diameter zijn verricht, en waardoor naast de kritische grootheden  $p_k$  en  $T_k$  der verschillende gassen ook de kritische volumina van enkele er van bekend zijn geworden, is eene toetsing van de betrekking (8) voor stoffen met laag gelegen kritisch punt mogelijk. Met behulp daarvan vind ik de volgende tabel:

1) MATHIAS en KAMERLINGH ONNES, Comm. N<sup>o</sup>. 117, MATHIAS, KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN, Comm. N<sup>o</sup>. 131a en Comm. N<sup>o</sup>. 145c.

TABEL III.

	$T_k$	$p_k$	$v_k$	$\frac{RT_k}{v_k p_k} = C$
$O_2$	49.713	154.27	0.0033205	3.419
$N_2$	33.490	125.96	0.004020	3.421
$Ar$	47.996	150.65	0.002879	3.424
BERTHELOT	—	—	—	3.55

Voor de drie opgegeven gassen blijkt dus de betrekking (8) met de waarde van de constante  $= \frac{32}{9}$  de experimenteele waarden met eene nauwkeurigheid van ca. 3% weer te geven. Met behulp van de betrekking (8) komt men dan tot:

$$\left(\frac{dpv}{dp}\right)_t = \frac{1}{4} v_k \left(1 - \frac{6}{t^2}\right) = \frac{1}{4} \frac{RT_k}{p_k C} \left(1 - \frac{6 T_k^2}{T^2}\right)$$

$$\text{of } \left(\frac{dpv}{dp}\right)_t = \frac{T_k}{p_k} \left[0.000257 - 0.00154 \frac{T_k^2}{T^2}\right] \text{ 1).}$$

Bij het beschreven gebruik van de toestandsvergelijking van BERTHELOT is dus met behulp van de wet van de overeenstemmende toestanden, die door de betrekkingen (6) en (7) ingevoerd wordt, de correctie op de Avogadroschaal mogelijk.

Er kan natuurlijk alleen dan sprake van zijn op deze wijze te werk te gaan, wanneer reeds van te voren vast staat, dat het gas de wet van de overeenstemmende toestanden volgt. Door KAMERLINGH ONNES en BRAAK<sup>2)</sup> en door KAMERLINGH ONNES en DE HAAS<sup>3)</sup> is aangetoond, dat voor waterstof de zoo gevonden correcties met die uit de experimenteele bepalingen der isothermen hellingen in het  $pv, p$  diagram niet overeenstemmen, of ook, dat

1) HENNING. Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. (Vieweg 1915).

2) Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 101b (1907).

3) Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 127c (1912).

voor waterstof, de toestandsvergelijking van BERTHELOT niet gebruikt mag worden. Een experimenteel onderzoek naar de geldigheid van deze toestandsvergelijking voor andere gassen scheen mij van te meer belang nu in den laatsten tijd KEESOM <sup>1)</sup> op theoretische grondslagen, namelijk door de aanname, dat de afwijkingen van den idealen gastoestand bepaald worden door onderlinge aantrekkingen der moleculen van electrischen aard, die men in rekening kan brengen door bipolen of quadrupolen in het molecuul geplaatst te denken, de toestandsvergelijking van BERTHELOT heeft afgeleid. Mijne ervaringen dienaangaande vindt men in hoofdstuk II.

Mag men aannemen, dat (4) den juisten vorm van de toestandvergelijking voorstelt, dan zou de Avogadroschaal met de absolute schaal samenvallen (verg. noot p. 20) en dus met het corrigeren tot de Avogadroschaal tevens de correctie tot de absolute schaal verkregen zijn. Is deze onderstelling niet juist dan blijft er nog eene correctie aan te brengen, die men aan de hand van de beschouwingen in Hoofdstuk II op grond van de quantenleer ontwikkeld kan berekenen, daarbij in aanmerking nemend den invloed, die den quanteninvloed op de experimenteele bepaling van  $B$  in (4) heeft gehad.

Langs een van veronderstellingen vrijen weg kan men de gasthermometertemperatuur op de thermodynamische schaal der absolute temperatuur <sup>2)</sup> herleiden, zoo men gebruik

<sup>1)</sup> Suppl. Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 39c.

<sup>2)</sup> Deze schaal wordt ook wel de KELVIN-schaal genoemd.

KAMERLINGH ONNES heeft voorgesteld haar de *absolute* schaal van KELVIN te noemen in tegenstelling met de *internationale* KELVIN-schaal tot welke men zou komen door het vriespunt van water 273<sup>o</sup>,09 te stellen, de temperatuur van hieruit te meten, met den internationalen heliumthermometer onder aanname van 0,0036614 als spanningscoëfficiënt en aan de metingen aan te brengen de correcties tot de absolute schaal volgens een tabel, welke die correcties geeft zoo nauwkeurig als zij thans bekend zijn, en voor dit doel zou blijven dienen ook als betere waarden dier correcties — correcties die van de internationale KELVIN-

maakt van metingen over het JOULE-KELVIN-effect. Een goede uiteenzetting van de beschouwingen, die daaraan ten grondslag liggen, vindt men bij PLANCK <sup>1)</sup>, welke ik hier zal volgen.

Is van een homogeen systeem de druk  $p$ , de temperatuur  $T$ , de soortelijke energie d. i. de energie per massaeenheid  $u$ , en het soortelijk volume  $v$ , dan is:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Hierin stelt  $T$  de thermodynamische temperatuur voor. Is nu met behulp van een willekeurigen thermometer, waarvan de aanwijzingen door  $t$  worden aangeduid, gemeten, dan is:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{dT} - p$$

$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t$ ,  $p$  en  $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$  zijn als meetbare functies van  $t$  en  $v$  op te vatten, zoodat

$$\int \frac{dT}{T} = \int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}.$$

schaal tot de absolute voeren, die zoo klein zijn, dat zij veelal verwaarloosd mogen worden, bekend zouden worden.

In suppl. n<sup>o</sup>. 34a der Communications wordt dit voorstel toegelicht door reeds een tabel van correcties aan den internationalen heliumthermometer te geven. Het ligt geheel in den thans bij het invoeren van de definitie van de experimenteele Avogadro-schaal gevolgden gedachtengang om met het vaststellen van deze tabel te wachten tot ook omtrent de eventueele correctie van deze schaal voor helium tot de absolute schaal enige meerdere zekerheid zal zijn verkregen, en dan met de correcties die op dat oogenblik zoo goed mogelijk tot de Avogadro-schaal en van de Avogadro-schaal tot de absolute schaal voeren over te gaan tot het vaststellen van de internationale Kelvinschaal.

<sup>1)</sup> Zie PLANCK. Lehrbuch der Thermodynamik.

Rekent men nu, dat voor het smeltpunt van ijs de beide schalen bepaald zijn door  $T = T_0$  en  $t = t_0$ , dan is door

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}$$

$T$  bepaald als functie van  $t$ , zoo de grootheden achter het integraalteeken als functies van  $t$  bekend zijn.

De teller is door de toestandsvergelijking van de stof gegeven, de noemer door de hoeveelheid warmte, die de stof bij isotherme omkeerbare uitzetting van buiten opneemt, of bij isotherme reversibele samendrukking afgeeft.

Zoedoende is het dus mogelijk, door middel van de thermodynamische eigenschappen van een stof over te gaan van de willekeurige temperatuurschaal op de thermodynamische temperatuurschaal van die stof.

Eene wijze, waarop dit te verwezelijken is, is gebruik te maken van het JOULE-KELVIN-effect. De theorie van dit effect leidt tot de betrekking:

$$\Delta T = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{\gamma_p} \Delta p$$

$\Delta p$  = het drukverschil tusschen beide zijden van de prop

$\Delta T$  = het temperatuurverschil dientengevolge

$\gamma_p$  = de soortelijke warmte bij constanten druk.

Voert men een willekeurige  $t$  schaal als temperatuurschaal in, dan zal:

$$\Delta T = \frac{dT}{dt} \Delta t$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dT}$$

$$\text{en } \gamma_p = \left(\frac{q}{dT}\right)_p = \left(\frac{q}{dt}\right)_p \frac{dt}{dT} = \gamma_p \frac{dt}{dT} \text{ zijn}$$

en op de  $t$  schaal wordt de betrekking voor het effect:

$$\Delta t = \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \frac{dt}{dT} - v}{\gamma_p'} \Delta p.$$

En daaruit:

$$\int \frac{dT}{T} = \int_{t_0}^t \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dt}{v + \gamma_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}}$$

Stelt men bij het smeltpunt van ijs  $T = T_0$  en  $t = t_0$ , dan krijgt men:

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dt}{v + \gamma_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = I \dots \dots \dots (1)$$

Daarbij is:

$\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$  bekend uit de uitzetting van het gas bij verwarming en  $\frac{\Delta t}{\Delta p}$  door het JOULE-KELVIN-proces bepaald  $\gamma_p'$  de soortelijke warmte bij constanten druk op de  $t$  schaal.

Ten einde nu nog  $T_0$  te bepalen voeren we in  $T_1$  het kookpunt van water en stellen

$$T_1 - T_0 = 100 \dots \dots \dots (2)$$

Is nu  $t_1$  de op onzen  $t$  thermometer afgelezen temperatuur van het kookpunt, dan is:

$$\log \frac{T_1}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dt}{v + \gamma_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = I_1 \dots \dots \dots (3)$$

Door eliminatie van  $T_0$  en  $T_1$  uit (1) (2) (3) volgt:

$$T = \frac{100 e^I}{e^{I_1} - 1} \dots \dots \dots (4)$$



en door eliminatie van  $T_{100}$  en  $T$ :

$$T_0 = \frac{100}{e^{I_1} - 1} \dots \dots \dots (5)$$

en de uitzettingscoëfficiënt van een ideaal gas, onafhankelijk van elken gasthermometer:

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{e^{I_1} - 1}{100} \dots \dots \dots (6)$$

Is nu bovendien nog de  $t$  thermometer, waarmee het JOULE-KELVIN-effect is gemeten, een gasthermometer met constanten druk gevuld met hetzelfde gas, waarmee het effect wordt uitgevoerd, dan is de zaak nog eenvoudiger. Is dan  $\alpha'$  op de schaal van dat gas de uitzettingscoëfficiënt en wordt  $t_0 = 0$  en  $t_1 = 100$  gesteld, dan is

$$v = v_0 (1 + \alpha' t)$$

$v_0$  is het soortelijke volume bij het ijssmelpunt en een atmosfeer druk. Dus:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha' v_0.$$

En dus:

$$I = \int_0^t \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{\gamma_p'}{v_0} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p}}$$

$$I_1 = \int_0^t \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{\gamma_p'}{v_0} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p}}$$

Voor een ideaal gas is  $\Delta t = 0$  en men heeft daaruit:

$$I = \log (1 + \alpha' t) \qquad I_1 = \log (1 + 100 \alpha')$$

Dus uit (4)

$$T = t + \frac{1}{\alpha'}$$

en

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \alpha'$$

d. w. z. de spanningscoëfficiënt is gelijk aan den uitzettingscoëfficiënt, zooals voor een ideaal gas ook het geval moet zijn.

Men zou experimenteel aldus te werk moeten gaan, om tot de KELVIN-gasschaal te komen. Met een gasthermometer van constanten druk (of met één of meer secundaire thermometers die daarmede geijkt zijn) bepaalt men het JOULE-KELVIN-effect en de soortelijke warmte, en met den gasthermometer bovendien den uitzettingscoëfficiënt van het gas als temperatuurfunctie. Op deze manier is dan de thermodynamische of Kelvinschaal vastgelegd. Wij zijn nog ver af van de experimenteële verwezenlijking van het hiermede aangeduide plan van onderzoek.

Om van de Avogadroschaal  $T_A$  op de absolute Kelvinschaal  $TK$  over te gaan, kan men gebruik maken van metingen verricht op de Avogadroschaal omtrent de toestandvergelijking welke gegeven hebben:

$$pv = A \{ 1 + B^{(p)} p + \dots \}$$

$$A = RT_A$$

of

$$v - \frac{RT_A}{p} = RT_A B^{(p)}$$

en waarnemingen omtrent het JOULE-KELVIN-effect, die

$$\left( \frac{dT_A}{dp} \right)_{Fsp = \text{Const.}} \text{leeren kennen.}$$

De betrekking:

$$dlg \ TK = \frac{\frac{\partial v}{\partial T_A} dT_A}{v + \gamma_{pA} \left( \frac{dT_A}{dp} \right)_{Fsp = \text{Const.}}}$$

van welke wij boven gebruik maakten geeft dan:

$$d\lg TK = \frac{1 + pB^{(p)} + p \frac{dB^{(p)}}{d\lg T_A}}{1 + pB^{(p)} + \frac{\gamma_{pA}}{RT_A} \left( \frac{dT_A}{dp} \right)_{Fsp}} d\lg T_A$$

of wel de betrekking die KAMERLINGH ONNES en KEESOM geven in Suppl. N<sup>o</sup>. 23:

$$d\lg TK = d\lg T_A \left\{ 1 + p \left( \frac{dB^{(p)}}{d\lg T_A} - \frac{\gamma_{pA}}{RT_A} \left( \frac{dT_A}{dp} \right)_{Fsp = \text{const.}} \right) \right\}$$

terwijl men hier geheel volgens 't voorbeeld van PLANCK ook door integratie  $TK$  kan vinden. Dit alles onderstelt echter, dat de toestandsvergelijking geschreven kan worden in den vorm, waarvan we boven uitgingen en deze onderstelt, dat quantenbeschouwingen niet behoeven te worden toegepast.

## HOOFDSTUK II.

### Proeven en beschouwingen over het verschil in aanwijzing tusschen twee gasthermometers gevuld met verschillende gassen.

#### § 1. *Inleiding.*

Wij zagen, hoe uit de kennis der isothermen van een gas bij verschillende temperaturen de correcties op de Avogadro-schaal kunnen worden afgeleid. Omgekeerd kan, gelijk in de Inleiding pg. 4 opgemerkt is, een onderzoek over het verschil in aanwijzing van twee gasthermometers, gevuld met verschillende gassen, dienen bij het verzamelen van gegevens aangaande de compressibiliteit van die gassen, bij dichtheden buiten en een weinig boven de normale (die bij 0° C. en 760 m.m.).

Wanneer wij van quantenbeschouwingen, en van daaruit voortvloeiende mogelijke correcties afzien, is de gedachten-gang de volgende:

Laat voor een standaardgas, bijv. waterstof, door isothermenbepalingen een ontwikkeling van de toestandsvergelijking in reeksen van de gedaante (4) (zie pg. 24) verkregen zijn, en bepalen wij ons tot de dichtheden, met welke men in de gebruikelijke en in 't bijzonder in de internationale gasthermometers te doen heeft, waarbij men met den eenvoudigsten vorm

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} \right)$$

(zie pg. 25) kan volstaan, dan heeft men in de kennis van  $B$  bij verschillende temperaturen het middel om de Avogadro-schaal voor dit gas vast te leggen. Vult men nu een

thermometer met dit gas en een tweeden met een willekeurig ander gas, voor de toestandsvergelijking waarvan men ook weder eene uitdrukking van den vorm (2) mag gebruiken, dan kan men door de schaal van de beide thermometers te vergelijken, de correctie op de Avogadro-schaal, die in onzen gedachtengang voor beide gassen dezelfde is, voor het tweede gas leeren kennen, waaruit dan weder verschillen van  $B$  voor dit gas bij verschillende temperaturen kunnen worden afgeleid <sup>1)</sup>.

In dezen gedachtengang zijn met den in de volgende § beschreven differentiaal-thermometer, die uit een combinatie van 2 gasthermometers met constant volume bestaat, de een gevuld met waterstof en de andere met helium, neon, stikstof, zuurstof of argon, de correcties op de Avogadro-schaal voor elk van deze gassen bepaald.

In de eerste plaats geschieden deze bepalingen bij 0° C. en 100° C. waaruit men den „spanningscoëfficiënt” van die gassen kan leeren kennen. Is namelijk, na het aanbrengen van de in hoofdstuk I, § 1 opgesomde correcties, voor elk der thermometers, voor dien met waterstof gevuld bij 100°  $H_{H_2,100^\circ}$  en bij 0°  $H_{H_2,0^\circ}$  en voor dien met een willekeurig ander gas  $H_g,100^\circ$  en  $H_g,0^\circ$ , dan is de spanningscoëfficiënt voor waterstof:

$$\alpha_{H_2,0}^{100} = \frac{H_{H_2,100^\circ} - H_{H_2,0^\circ}}{100 H_2,0^\circ}$$

<sup>1)</sup> Deze toepassing maakt een deel uit van het programma van het onderzoek bij lage temperatuur van de toestandsvergelijking van het gebied, waar zij door den vorm (2) voldoende kan worden voorgesteld; welk onderzoek reeds sedert geruimen tijd het cryogeen-laboratorium te Leiden bezig houdt. Er is reeds partij van getrokken voor de bepaling van  $B$ -waarden bij ammoniak (verg. KAMERLINGH ONNES, Comm. N°. 141a en HOLST, Comm. N°. 141c).

Zijn de  $B$ -waarden voor dit andere gas, gelijk bij helium het geval is, bekend, zoo levert de vergelijking der beide thermometers eene contrôle op voor de verschillende bepalingen en voor de mate van nauwkeurigheid, waarmede aan de onderstelling, dat de Avogadroschalen van beide gassen overeenstemmen, voldaan wordt. Uit dit gezichtspunt vergeleken KAMERLINGH ONNES en HOLST de schalen van den waterstof- en den heliumthermometer.

en voor het andere gas:

$$\alpha_{g0}^{100} = \frac{H_g^{100^\circ} - H_g^{0^\circ}}{100 H_{g0}^{0^\circ}}$$

En voor het verschil der beide spanningscoëfficiënten geldt:

$$\alpha_{H_2 0}^{100} - \alpha_{g 0}^{100} = \alpha_{H_2 0}^{100} \frac{\left[ \frac{H_{100}}{H_0} \right]_{H_2} - \left[ \frac{H_{100}}{H_0} \right]_g}{\left[ \frac{H_{100}}{H_0} \right]_{H_2} - 1}$$

Deze methode voor het bepalen van den spanningscoëfficiënt van een gas, wanneer men den spanningscoëfficiënt van een standaardgas nauwkeurig kent, heeft verschillende voordeelen. In de eerste plaats vermindering van de moeilijkheden, die de verwezenlijking der vaste punten in het bijzonder het punt 100° C. meebrengt. Het is bij de vergelijkende bepalingen de hoofdzaak, dat de reservoirs der beide gasthermometers bij de twee punten op dezelfde temperatuur zijn, terwijl de afstand der temperaturen, waarbij gewerkt wordt, slechts nagenoeg 100° C. behoeft te zijn. Door de wijze, waarop mijn toestel, een differentiaal-thermometer met gelijk ingerichte thermometers en gemeenschappelijke manometerbuis vervaardigd was, kunnen de systematische fouten in beide thermometers nagenoeg gelijk worden gemaakt, terwijl bovendien een onzekerheid in de temperatuur van de kwikzuil van den manometer, zelfs wanneer deze niet voldoende beschermd is, niet in aanmerking komt, daar ze voor beide gassen dezelfde is, terwijl bij directe bepalingen met niet voldoende beschermd kwikzuil, zooals gewoonlijk het geval is, juist deze onzekerheid een van de meeste storende foutenbronnen is.

Daarna werden met dezelfde vullingen der gasthermometers metingen bij lage temperaturen uitgevoerd, die met de tusschen 0° C. en 100° C. bepaalde spanningscoëfficiënten, het temperatuurverschil tusschen beide gaschalen leerden kennen.

Door correctie van de aanwijzingen van den waterstofthermometer, met de Leidsche correcties op de Avogadro-schaal, kent men uit het verschil van deze met de schaal van het gas de correctie op de Avogadroschaal. Met behulp van deze correcties is het nu mogelijk verschillen van  $B$ -waarden bij de verschillende temperaturen van het gas te berekenen, met behulp van de betrekking (5) hoofdstuk I, (pg. 26). Voor het verschil in spanningscoëfficiënt van een gas in den Avogadrotoestand en dien bij een druk  $p_0$  cms. en  $0^\circ$  C. heeft men:

$0-100$   
 $(\alpha_v - \alpha_A) 100 = (1 + \alpha_A \cdot 100) (B_{100} - B_0) p_0$  en uit beide betrekkingen besluit men door eliminatie van  $B_{100}$ :

$$\frac{\Delta t \cdot \alpha_A \cdot A_0 - (\alpha_v - \alpha_A) t}{p_0} = - (B_t - B_0) (1 + \alpha_A t)$$

waaruit men  $B_t - B_0$  kan leeren kennen.

Voor de meeste gassen zijn nu compressibiliteitsbepalingen bij  $0^\circ$  C. verricht, waardoor  $B_0$ , dus ook  $B_t$  bekend is.

Aan deze vergelijking ligt nu ten grondslag de toestandsvergelijking (4a) (pg. 25) waarvoor in eerste benadering, wanneer de gereduceerde temperatuur niet te laag is, daar

$\frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$ , geschreven kan worden:

$$pv = RT + Bp$$

Dus:  $\frac{dpv}{dp} = B$ .

In gereduceerde grootheden wordt dit:

$$\frac{dpv}{dp} = \frac{B}{v_k}$$

De zoo bepaalde waarde  $\frac{dpv}{dp}$  heb ik in dit hoofdstuk § 7 getoetst aan de toestandsvergelijking van BERTHELOT die neerkomt op:

$$\frac{dpv}{dp} = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{6}{t^2} \right)$$

Langs den geschetsten weg heb ik bepaald:

1°. Spanningscoëfficiënten van helium, neon, stikstof, zuurstof en argon.

2°. De correcties op de absolute schaal voor den internationalen helium-, argon-, neon-, stikstof- en zuurstof-thermometer.

3°. *B*-waarden voor de genoemde gassen.

## § 2. *Beschrijving van den differentiaal-thermometer.*

In figuur 2, 3 en 4 vindt men de toestellen afgebeeld, met welke de metingen zijn geschied. Fig. 2 geeft de détails van den eigenlijken differentiaal-thermometer. In fig. 3 is een détail van het statief afgebeeld. In den toestel zijn twee enkele thermometers samengevoegd van het type, dat bij de dampspanningsmetingen, over welke Hoofdstuk III handelt, gebruikt is. Van de opstelling van dezen thermometer vindt men een afbeelding op pg. 50 fig 5. Bij het raadplegen van deze laatste figuur denke men zich dan het in fig. 2 gegeven deel van den differentiaal-thermometer, inplaats van het overeenkomstige deel van den enkelen thermometer.

*a.* De reservoirs. Deze waren vervaardigd uit Jena-normaalglas 16<sup>III</sup>. Voor dat de reservoirs in gebruik genomen werden, waren zij van de thermische nawerking bevrijd. Dit geschiedde door ze tweemaal gedurende  $2 \times 24$  uren in een electrischen oven op circa 400° te verwarmen, en ze daarna gedurende 6 uur langzaam te laten afkoelen. Hun volume werd door uitwegen met kwik bepaald. Dit bedroeg:

$$\text{Th } 1_A = 116.32 \text{ c.c.}$$

$$\text{Th } 1_B = 116.74 \text{ c.c.}$$

Bij het reservoir Th 1A was het volume van de onderste streep op de capillair tot aan de verwijding aan den bovenkant er van 0.0452 c.c. en voor Th 1B 0.0401 c.c. Tegelijk



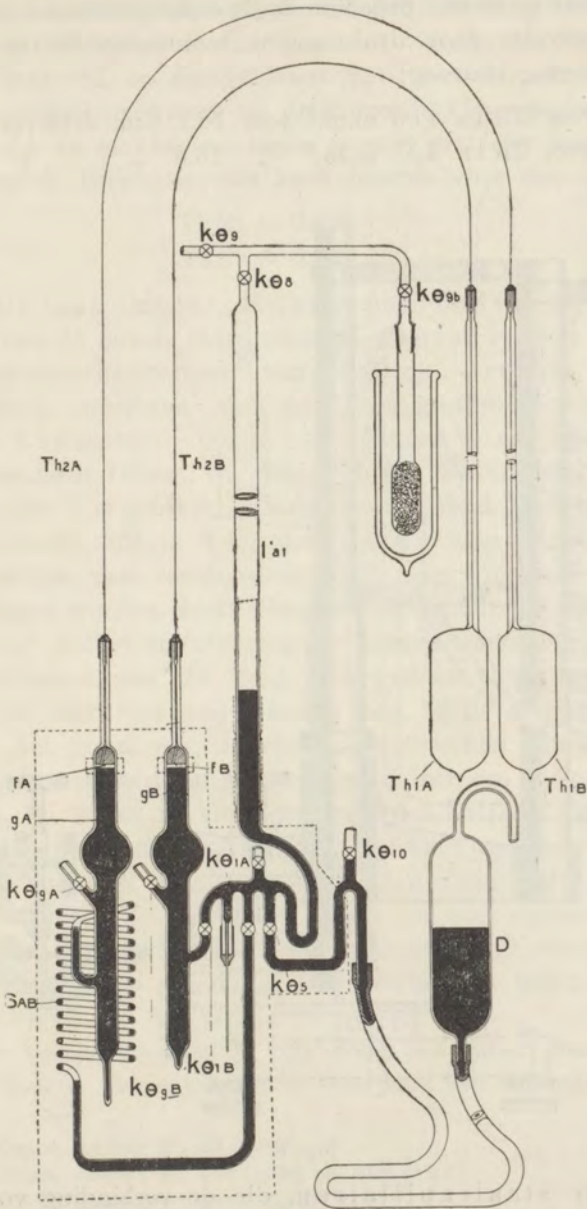


Fig. 2.

met deze calibratie bepaalde ik de volumeverandering van de reservoirs door drukverschil binnen en buiten. Deze verandering bedroeg:

voor Th 1A	4.66 m.m. <sup>3</sup>	voor 76.1 c.m. drukverschil.
en voor Th 1B	4.31 m.m. <sup>3</sup>	„ 76.3 „ „

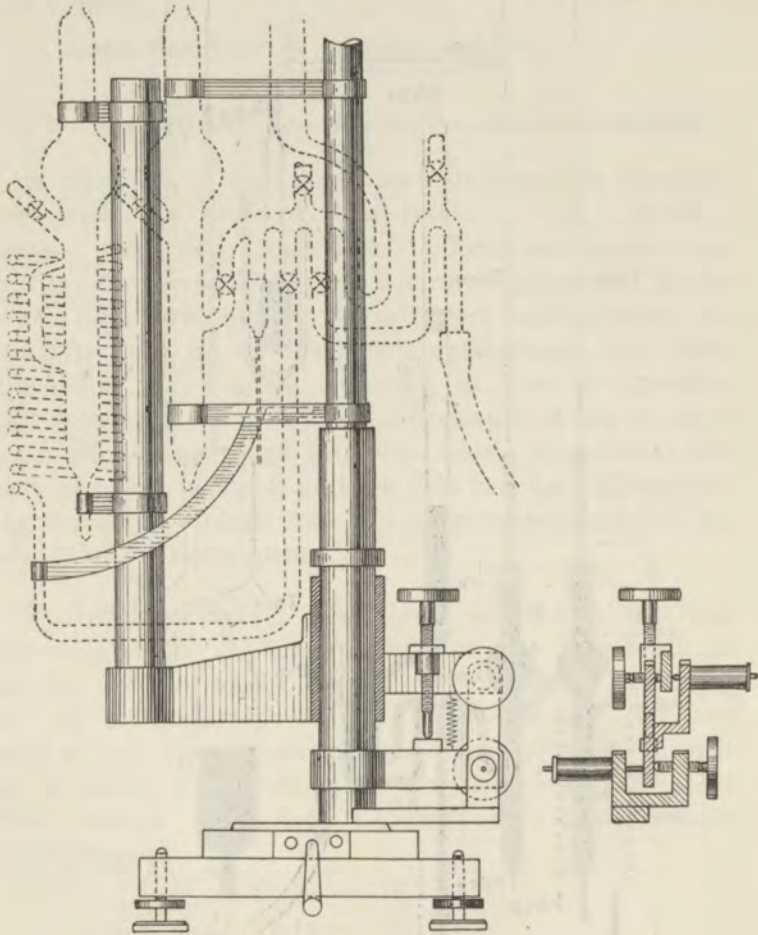


Fig. 3.

*b.* De staalcapillairen, die de verbinding vormen tusschen het korte been van den manometer en de stelen

van de reservoirs, waren geleverd door de firma DUCRETET te Parijs. Vóór de bepaling van hun volume werden ze op druk beproefd, en doorgeblazen met lucht. Zij werden met een electrischen stroom op donkerroode kleur gegloeid, om ze zacht te maken, en tegen roesten met een laagje olie ingebrand. Uitwegen met kwik leverde voor den inhoud:

$$\text{Th } 2_A = 0.496 \text{ c.c.}$$

$$\text{Th } 2_B = 0.507 \text{ c.c.}$$

c. De manometer. Het manometer-deel van het nieuwe type van de enkele thermometers, waarvan er twee in den differentiaal-thermometer vereenigd zijn, verschilt in verscheidene opzichten van het type gasthermometer, dat door KAMERLINGH ONNES en BOUDIN<sup>1)</sup> en later door KAMERLINGH ONNES en BRAAK<sup>2)</sup> en KAMERLINGH ONNES en HOLST<sup>3)</sup> is gebruikt. Er zijn verschillende verbeteringen aangebracht, die in 't bijzonder bij den thermometer voor het meten van temperaturen, die met vloeibaar helium verkregen worden, doeltreffend bevonden waren<sup>4)</sup>, benevens andere, welke de ervaring bij andere metingen in het laboratorium aan de hand had gedaan. Tot de laatste behoort, dat niet meer zooals nog bij de metingen van 1913 het geval was, de verbinding tusschen het korte en lange manometerbeen gevormd werd door een hoogvacuum-slang. Bij meten in vloeibare waterstof bedraagt het drukverschil tusschen binnen- en buitenkant van de vacuum-slang ongeveer 1 atm. en op den duur laat dan de vacuum-slang lucht door. De massa, die voor vulcanisering van de slang gebruikt wordt, verontreinigt verder ook, niettegenstaande de slang met natronloog behandeld is, na eenigen tijd het kwik.

De caoutchoucuis is dus door een glazen vervangen. Daardoor is een wijziging in den vorm van den manometer

1) Comm. Leiden N°. 60 (1900).

2) Comm. Leiden N°. 97b (1906) en 101b (1907).

3) Comm. Leiden N°. 141a (1913).

4) Comm. Leiden N°. 124b.



Boven in de instelruimte van elk der korte manometerbeenen is het merkteeken voor de instelling op constant volume bevestigd. Daarvoor diende een doorboord stalen blokje, dat aan den bovenkant bolvormig is afgedraaid en aan den onderkant een spits van ca.  $\frac{1}{2}$  mm. draagt. Teneinde het volume tusschen glas en blokje zoo gering mogelijk te maken, werd het halfbolvormig geblazen bovineinde van de instelruimte (zie  $g^2$  fig. 12) aan het einde van de manometerbuis op de draaibank met amarilpoeder passend op het blokje uitgeslepen. De buizen, welke voor instelruimte dienen, zijn vooraf onderzocht, waarbij bleek, dat de optische fouten verwaarloosd mogen worden.

Voor het vullen van de reservoirs met gas zijn aan de korte beenen  $g_A$  en  $g_B$ , op eenigen afstand onder de bolvormige verwijdingen, zijbuizen met de kranen  $K\theta_{g_A}$  en  $K\theta_{g_B}$  geblazen. Het volume van de bolvormige verwijdingen is zoo gekozen, dat bij een stand van het kwik juist onder de toevoerbuizen en een druk bij vulling van ca. 1 atm. na opdrijving van het kwik tot aan de spitsen, waardoor het gas in een kleiner volume komt, de druk op zeer weinig na 1000 m.m. bedraagt, hetgeen na een paar voorbereidende bewerkingen gemakkelijk bereikt werd.

Voor de samenstelling van den toestel werd door calibratie met kwik de doorsnede van het korte been onder de spits bepaald. Daartoe werden deze buizen aan hun onderste einde van een calibratiekraan voorzien, en verticaal voor een kathetometer opgesteld. Met een Toeplerpomp werd nu tot aan de spits het kwik opgezogen en de stand ervan met den kathetometer afgelezen. Dan werd een volume kwik afgetapt en daarna gewogen, en de aflezing van den stand van het kwik herhaald. Zoodoende werd gevonden voor de doorsneden der buizen  $g_A$  en  $g_B$ ,

$$g_A \quad \pi r^2 = 171.3 \text{ m.m.}^2$$

$$r = 7.39 \text{ m.m.}$$

$$g_B \quad \pi r^2 = 169.6 \text{ m.m.}^2$$

$$r = 7.35 \text{ m.m.}$$

Deze bepaling diende:

1°. om de correctie wegens de capillaire depressie aan te kunnen brengen;

2°. zoo bij eene meting de top van den kwikmeniscus niet juist tot aan de spits staat, maar op een afstand  $h$  er van af, moet het schadelijke volume van den thermometer met  $\pi r^2 h$  vermeerderd worden;

3°. met behulp van deze doorsnede heb ik het schadelijk volume bepaald.

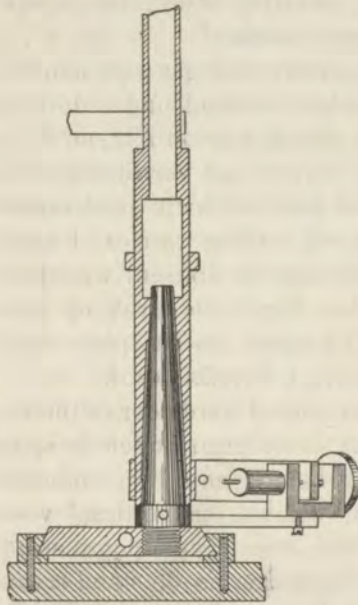


Fig. 4.

Een zorgvuldige bepaling van deze doorsnede was vooral met het oog op 2° en 3° noodig.

Na deze calibratie kon de toestel worden samengeblazen. Hierover het volgende. Zal bij elke temperatuur het kwik in de beide beenen  $g_A$  en  $g_B$  juist onder de spitsen staan, wanneer de reservoirs met gas gevuld zijn, zoo is het noodig, dat de spits in  $g_B$  ten opzichte van die in  $g_A$  verplaatsbaar is. Bij den vorm, die door KAMERLINGH ONNES en HOLST is gebruikt, bereikte men dit door verbinding met caoutchoucslang. Daar

deze om de bovenvermelde redenen thans vermeden zou worden, werd de gewenschte verplaatsbaarheid verkregen door een elastische glasveer  $SAB$ , die aan weerszijden van den evenwichtsstand gemakkelijk over 2 c.m. kon worden uitgerekt, hetgeen met een temperatuurverschil van ca. 6 graden tusschen de schalen van 2 gassen overeenkomt, een bedrag, dat zelfs bij de vergelijking van argon

met waterstof lang niet werd bereikt. De geheele manometer werd gemonteerd op een stevig, daarvoor vervaardigd statief (fig. 4), dat zoo was ingericht, dat eene verplaatsing van de spits in  $g_A$  ten opzichte van die in  $g_B$  met een stelschroef (spoed  $\frac{1}{2}$  m.m.) gemakkelijk op  $\frac{1}{100}$  m.m. te regelen was. Hetzelfde was het geval voor de kwikpeer  $D$ , die verticaal bewogen kon worden om het kwik zoo nauwkeurig mogelijk aan de spitsen  $f_A$  en  $f_B$  te brengen. De wijze waarop de toppen der menisci op denzelfden afstand van den kathetometerkijker worden gebracht door verschuiving van den voet en draaien van de stang om zijn as is uit fig. 3 na raadpleging van fig. 4 en 5 gemakkelijk in te zien.

### § 3. *Bepaling van het schadelijke volume.*

Ter bepaling van het schadelijke volume zijn 2 methodes gebruikt. Bij de eerste werd de staalcapillair, nadat ze met een einde aan het korte been van den manometer was gesoldeerd, aan het andere einde gesloten. De schadelijke ruimte, die dan bestaat uit het volume boven den kwikmeniscus bij de spits en de staalcapillair, werd nu met droge lucht gevuld, zoodat de druk in die ruimte circa 1 atm. bedroeg als de top van den meniscus aan de spits stond. Deze druk werd op den manometer van den thermometer met een kathetometer afgelezen. Door vermindering van dezen druk, verkregen door daling van het kwik over een, door aflezing op den kathetometer tot op 0.01 m.m. bekende hoogte  $h$ , werd het schadelijke volume met een volume  $\pi r^2 h$  vergroot. Bij dit volume ( $\pi r^2 h + \text{sch. v.}$ ) werd op den manometer eveneens de druk afgelezen en daaruit met behulp van de wet van BOYLE—CHARLES het schadelijke volume berekend. Teneinde tijdens deze meting zeker te zijn, dat de temperatuur zooveel mogelijk constant bleef, was de staalcapillair geplaatst in een zware roodkoperen buis. Eenige bepalingen leverden zodoende voor het schadelijke volume:

voor  $fA$  669.2 m.m.<sup>3</sup>  
 en voor  $fB$  709.4 m.m.<sup>3</sup>

Deze opgaven hebben betrekking op het schadelijke volume tot aan een horizontaal vlak door het einde van de spits, en moeten dus bij berekening nog vermeerderd worden met het volume tusschen dit vlak en den kwikmeniscus.

De tweede methode diende hoofdzakelijk als contrôle. De verschillende deelen van het schadelijke volume werden hierbij door uitweging met kwik zooveel mogelijk gecalibreerd; waar dit, zooals bij soldeerplaatsen met Wood's metaal, niet mogelijk was, werd het volume geschat.

Gevonden werd:

a) $A$ volume	staalcapillair	.....	496	m.m. <sup>3</sup>
"	soldeerplaats	.....	11	"
"	in het glas boven de spits		160	"
			<hr/>	667 m.m. <sup>3</sup>

b) $B$ volume	staalcapillair	.....	507	m.m. <sup>3</sup>
"	soldeerplaats	.....	14	"
"	in het glas boven de spits		192	"
			<hr/>	713 m.m. <sup>3</sup>

Bij de berekeningen zijn steeds de volumenometrische bepalingen gebruikt. Na deze bepalingen werd de staalcapillair aan haar einde geopend, en met Wood's metaal aan de glascapillair van de reservoirs gesoldeerd. De volumina bij deze soldeerplaatsen werden geschat.

Samenvattend kom ik voor de calibratie van mijn toestel tot de volgende gegevens:

Doorsnede buis  $la_1$  1.71 c.m.

Thermometer I:

Volume $Th A1$	= 112.32	c.c.
schadelijk volume op kamertemp.	0.688	c.c.
" " glascapillair	0.045	c.c.
doorsnede manometerbuis $g_A$	1.713	c.m. <sup>2</sup>



Thermometer II :

	Volume Th B1 = 116.74 c.c.
schadelijk volume op kamertemp.	0.723 c.c.
"      "      glascapillair	0.040 c.c.
doorsnede buis $g_B$	1.696 c.m <sup>2</sup> .

De temperatuur van het schadelijke volume op kamertemperatuur werd bij de metingen bepaald met drie op verschillende punten geplaatste kwikthermometers. Voor de temperatuurverdeling langs de glascapillair werd de methode van CHAPPUIS gevolgd, die daarin bestaat, dat met behulp van een, als gasthermometer met constant volume ingerichte wijde capillair, die langs de capillair van de reservoirs was geplaatst, de temperatuurverdeling direct gemeten werd (zie figuur 12). In hoofdstuk I § 1 is deze methode beschreven.

#### § 4. *Inrichtingen der metingen.*

De metingen, die met helium, argon, neon, stikstof en zuurstof zijn verricht, waarbij steeds waterstof als gas ter vergelijking werd gebruikt, hadden het volgende verloop. Vóór de metingen bij lage temperaturen hadden bepalingen plaats bij 0° C. en ca. 100° C. Wat de inrichting en het verloop van deze betreft, kan ik verwijzen naar uitvoerige mededeelingen van KAMERLINGH ONNES en zijne medewerkers (zie fig. 5). Daarna volgde een reeks metingen bij lage temperatuur, waartoe de toestel in een cryostaat van het bekende model werd gemonteerd. Voor deze werden tusschen 0° C. en -83° C. chloormethyl, tusschen -103° C. en -160° C. ethyleen, tusschen -182° C. en -216° C. zuurstof en tusschen -250° C. en -258° C. waterstof als vulling gebruikt. In deze baden van vloeibaar gemaakte gassen, die onder gereduceerden druk koken konden, bevonden zich voor de regeling der temperaturen één of meer platinaweerstands-thermometers, die met de differentiaal-galvanometeropstelling in overgrijpende nevensluiting (KOHLEAUSCH) gemeten werden. Op deze wijze kon in de temperatuurregeling gemakkelijk eene standvastigheid

van 0.01 graad bereikt worden. Om dit te doen zien, volgen hier eenige diagrammen (pg. 52), die daarbij verkregen wer-

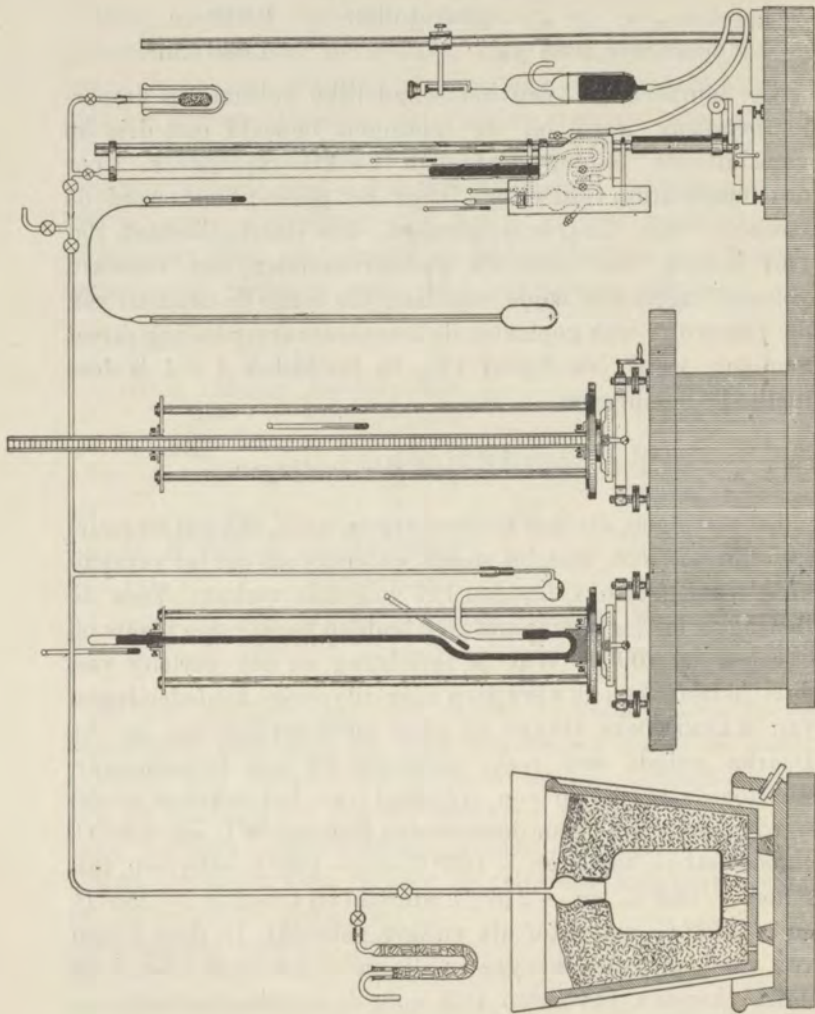


Fig. 5.

den. Wel is waar is door de groote afmetingen van de gebruikte cryostaat niet dezelfde mate van standvastigheid bereikt als bij het onderzoek van KAMERLINGH ONNES en CLAY, Comm.

n<sup>o</sup>. 95d (1906), waarvan diagrammen zijn opgegeven in de dissertatie van CLAY, Leiden 1908, p. 22. Na afloop van deze metingen bij lage temperatuur werden nog eens de bepalingen bij 0° C. en 100° C. herhaald, om te contrôleeren of de vulling van de thermometers onveranderd was gebleven.

Terloops is reeds opgemerkt dat de manometer aan de thermometers gebruikt kon worden als open manometer of als manometer ten opzichte van het vacuum, al naarmate de kranen aan het bovineinde geopend of gesloten waren (zie fig. 5 en fig. 12), en in dit laatste geval de ruimte boven het kwik in de buis  $la_1$  geëvacueerd was, welk vacuum, door de in vloeibare lucht geplaatste buis met kool zoo goed als men kan wenschen (2), gehouden wordt. Als open manometer en dan met behulp van een ijspot in serie geschakeld met een barometer, diende ze voor metingen tusschen + 100° C. en c.a. — 40° C. Gewerkt werd dan volgens het volgende schema :

Meniscus bar. bov.	$tp$	Meniscus $fB$	$tp$
" " "	$rd$	" "	$rd$
" " ben	$tp$	spits in $fB$	
" " "	$rd$	Temperatuur bar. bov.	
" man. bov.	$tp$		ben.
" " "	$rd$		man. bov.
" $fA$	$tp$		ben.
" " "	$rd$	Temperatuur sch. v.	$c_1$
Spits in $fA$			$c_2$
			$c_3$
		Aneroïde	$h$

De temperaturen  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  zijn de temperaturen van het schadelijke volume op kamertemperatuur. De aflezing van de aneroïde verminderd met  $h$  is de druk in de hulp-capillair. Kent men beide aflezingen met een nauwkeurigheid van 1 m.m., dan is de gemiddelde temperatuur van de capillair met eene nauwkeurigheid van 3 graden bekend, hetgeen bij het geringe volume van de capillair van het reservoir ruim voldoende is.

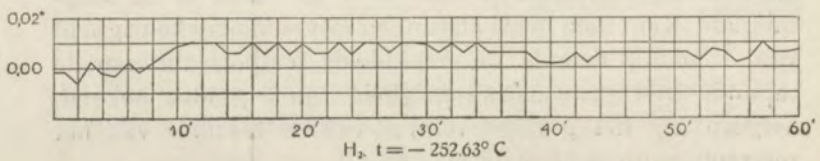
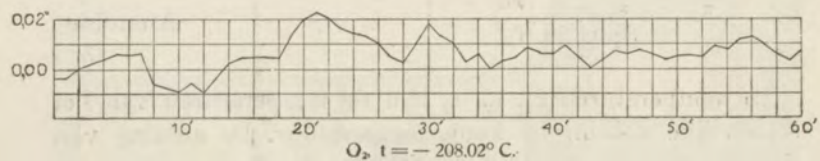
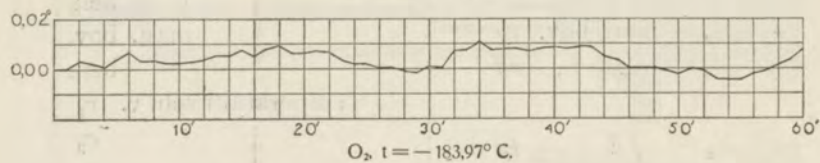
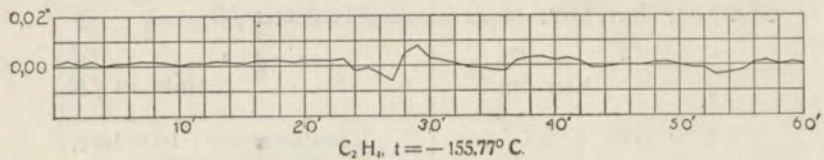
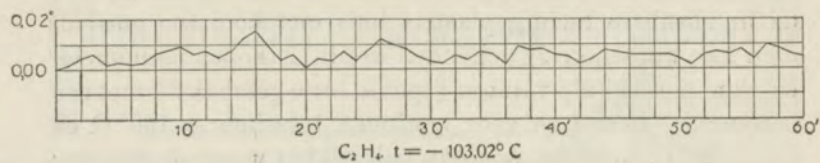
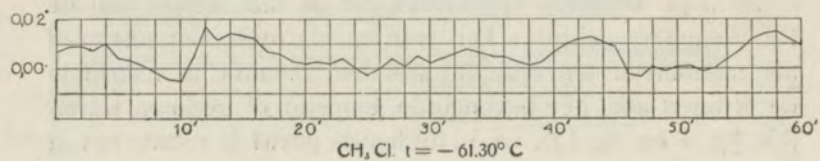
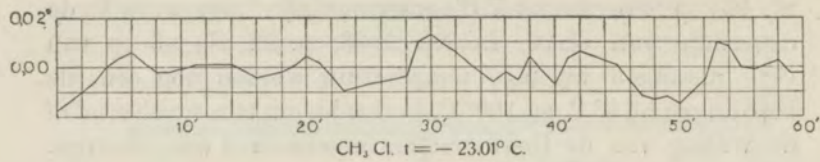


Fig. 6.

De aflezingen van de menisci van de kwikkolommen geschiedden op een schaal die in  $\frac{1}{5}$  m.m. verdeeld was met een voortreffelijken kathetometer van de Société Genevoise, zoodat met eenige oefening een nauwkeurigheid van  $\frac{1}{50}$  m.m. gemakkelijk bereikt kon worden. Bij deze aflezing bleek een aflezing van de niveau's van de kijkers niet noodzakelijk, mits de kathetometer goed was opgesteld en het draaien van de kolom om zijne as langzaam en met zorg geschiedde.

Steeds vonden de opgesomde aflezingen plaats, nadat het bad in de cryostaat volgens de aanwijzingen van de weerstandsthermometers standvastig was geworden en nadat de afstand van de spitsen  $fA$  en  $fB$  door uitrekking van de glasveer zoo was geregeld, dat in beide de afstand van het kwik tot aan de spitsen gelijk was.

Voor de metingen beneden  $-40^{\circ}C.$ , waar de manometer als manometer tegen luchtledig diende, vervallen in de opgegeven aflezingen die van den barometer.

#### § 5. *Vulling van den toestel en gebruikte gassen.*

De vulling van gastermometers eischt over het algemeen veel zorg en mijne ervaringen dienaangaande wil ik in het volgende kort samenvatten. Door een vultoestel heen, waaraan zich een manometer bevindt, werd de toestel zoo hard mogelijk vacuum gepompt met een Toeplerpomp. Daarbij werden de reservoirs op ca.  $250^{\circ}$  à  $300^{\circ}C.$  verwarmd, terwijl voor het drogen van de thermometers de spiraal van het vultoestel in vloeibare lucht geplaatst was. Gedurende 24 uur bleef onder herhaalde verwarming van de reservoirs, en terwijl zich rondom de spiraal vloeibare lucht bevond, de toestel vacuum gepompt staan. Deze voortdurende verwarming en droging van den toestel is noodig, hetgeen bv. uit de volgende gegevens blijkt, die door LANGMUIR <sup>1)</sup> zijn verkregen bij het uitpompen van glasballons.

Ze hebben betrekking op de gashoeveelheden, die de

<sup>1)</sup> LANGMUIR, 286<sup>th</sup> meeting of the A. I. E. E. Oct. 10. (1913), p. 1902 en 1903.

wand van zulk een ballon loslaat, indien ze verwarmd wordt en met vloeibare lucht gedroogd, nadat ze eerst gedurende 24 uren koud gepompt was, zonder vloeibare lucht.

Bij verwarming op  $200^{\circ}$  C.

200 m.m.<sup>3</sup> waterdamp

5 m.m.<sup>3</sup>  $CO_2$

2 m.m.<sup>3</sup>  $N_2$

Bij verwarming op  $350^{\circ}$  C.

300 m.m.<sup>3</sup> waterdamp

20 m.m.<sup>3</sup>  $CO_2$

4 m.m.<sup>3</sup>  $N_2$

Bij verwarming op  $500^{\circ}$  C.

450 m.m.<sup>3</sup> waterdamp

30 m.m.<sup>3</sup>  $CO_2$

5 m.m.<sup>3</sup>  $N_2$ .

Afdoende blijkt hieruit wel de noodzakelijkheid van verwarming en uitdrogen met vloeibare lucht tijdens het uitpompen. Om na de vulling zeker te zijn, dat de druk van het gas in den thermometer bij  $0^{\circ}$  C. 1000 m.m. was, werden bij de vulling de reservoirs in ijs geplaatst. Tijdens de vulling werd de geheele toestel eenige malen met droog gas gespoeld en dan gevuld. Aangaande de herkomst en den graad van zuiverheid van de gebruikte gassen het volgende.

*a.* Waterstof. Deze werd in den toestel gedestilleerd. Daartoe werd een klein bolletje met vloeibare waterstof, zooals die in het Leidsche cryogeen-laboratorium gebruikt wordt, gevuld, door dit in vloeibare waterstof kokende onder gereduceerden druk te plaatsen en er zoo verdampende waterstof in te condenseeren. Uit dit bolletje, dat direct met den vultoestel was verbonden, liet ik de waterstof in den toestel verdampen. Daarbij werd met het bovenste deel gespoeld, met het middelste gevuld en de rest verworpen.

*b.* Helium. Het helium was afkomstig uit een voorraadsbusje, waarin door verdamping van vloeibaar gemaakt helium verkregen gas gecompriëerd was.

c. Argon. De argon was een deel van den voorraad, die door Dr. C. A. CROMMELIN <sup>1)</sup> bereid werd, voor zijne onderzoeking aangaande de toestandsvergelijking van dit gas. Het was onder overdruk (ca. 8 Atm.) in een stalen busje bewaard. Aangaande de zuiverheid vindt men l. c. gegevens.

d. Neon. Dit gas was afkomstig uit den voorraad van het laboratorium, daaraan ten geschenke gegeven door de Société de l'air liquide van G. CLAUDE te Parijs. Deze voorraad is herhaaldelijk gezuiverd door destillatie over kool. Desondanks doen de in hoofdstuk III meegedeelde, met dit gas verrichte, dampspanningsbepalingen vermoeden, dat in dit gas nog onzuiverheden zijn overgebleven.

e. Stikstof. Deze is onder toezicht van Prof. VAN ITALLIE, dien ik hier mijn hartelijken dank wil uitspreken, door den heer Dr. LEMKES bereid uit ammoniumnitraat. Bij een proefanalyse, die ik heb doen verrichten, kon geen verontreiniging worden aangetoond.

f. Zuurstof. De zuurstof is door verwarming uit kaliumpermanganaat bereid. Op dezelfde manier, als de waterstof, werd ze in den toestel gedestilleerd. Ook hier werd het eerste deel van het gas gebruikt voor spoelen en de middelmoet voor vulling.

### § 6. *De resultaten der metingen.*

In de volgende tabellen vindt men de samenstelling van de gegevens en de resultaten der metingen. Een aanvang werd gemaakt met den differentiaal-thermometer waterstof-helium, waarbij de metingen bij lage temperatuur voorafgegaan en gevolgd werden door eene meting van den spanningscoëfficiënt.

---

1) Comm. Leiden n<sup>o</sup>. 115 en CROMMELIN, Diss. Leiden.

## I. Helium-Waterstof.

a. Gegevens spanningscoefficient helium voor de meting bij lage temperatuur.

TABEL IV.

$H_0 He$	$H_0 H_2$	sch. v. $H_e$	sch. v. $H_2$	$T_{sch. v.}$	$10^6 \beta / v_0 H_e$	$10^6 \beta / v_0 H_2$	$h$	$f(t)$
IJ s.								
100164	99965	0.830	0.797	288° 5	13	14	115.8	
100163	99968	.833	.797	288.6				
100168	99971	.831	.796	288.8			116.3	
100168	99970	.831	.796	288.7				
100163	99881	.829	.796	288.7			115.9	
100168	99981	.839	.800	288.7				
100183	99994	.829	.799	288.3			114.3	
100187	99991	.831	.799	288.6				
100188	99992	.829	.800	288.6				
100183	99986	.829	.799	288.6			115.5	
100183	99986	.829	.798	288.7				
100182	99995	.830	.798	288.8				
100165	99973	.834	.797	289.0			115.6	
100175	99977	.831	.798	289.1				
100165	99975	.830	.798	289.1				
100165	99976	.829	.798	289.2			115.8	
100164	99975	.829	.797	289.2				
100166	99976	.830	.798	289.2				
Stoom.								
$H_{100+\delta-He}$	$H_{100+\delta-H_2}$							
136336	136045	0.829	0.792	290° 7	30	33	142.7	0.002406
136326	136040	.828	.788	290.8				
136333	136042	.829	.793	291.0			142.6	
136344	136051	.829	.795	290.8				
136348	136053	.829	.793	291.0				
136334	136038	.830	.795	291.0			142.7	
136337	136041	.828	.795	290.8				
136325	136032	.828	.793	291.5			142.8	
136323	136028	.828	.793	291.2				
136318	136028	.828	.794	292.3			142.7	
136315	136025	.831	.794	292.5				



De eerste en tweede kolom bevatten den op kwik van  $0^{\circ}$  C. herleiden druk in de gasthermometers. De derde en vierde kolom de schadelijke volumina van de beide gasthermometers, die in het geval van deze tabel met waterstof en helium gevuld waren. Deze schadelijke volumina veranderen met de hoogte van den meniscus onder de spits. In de vijfde kolom zijn de temperaturen van deze schadelijke volumina opgegeven. Er is voor de berekening uit de bepalingen een gewogen gemiddelde ingevoerd, waardoor elk deel van het schadelijke volume met de temperatuur die het inderdaad had in rekening is gebracht. Deze is voor beide thermometers dezelfde. In de zesde en zevende kolom vindt men de elastische volume-verandering van de reservoirs door het drukverschil binnen en buiten, terwijl de kolom onder  $h$  den druk aangeeft in de hulpcapillair, die voor de bepaling van de temperatuurverdeeling langs de glascapillairen van de gasthermometers dienst doet. De druk van het gas, zoo deze capillair in ijs geplaatst was, bedroeg  $h_0 = 113.6$  c.m.

Behalve de in de tabellen opgegeven waarden konden uit waarnemingen van den barometerstand de temperaturen berekend worden, welke de reservoirs bij de metingen van het kookpunt van water hadden. In zekeren zin vormen deze gegevens een contrôle op de metingen. Hoewel de kennis van deze grootheid voor den hier gevolgden gang van berekening niet noodzakelijk is, kan ze namelijk leeren, in hoeverre de bepalingen van elk der thermometers afzonderlijk gebruikt zouden kunnen worden voor de berekening van den spanningscoëfficiënt van het gas, waarmede de thermometer gevuld was. Deze contrôle gaf bij mijne metingen geen in elk opzicht bevredigend resultaat, daar over het algemeen de barometerstand waarden voor het kookpunt van water levert, die te hoog zijn. Dit verschil is bij alle bepalingen systematisch en bedraagt ca.  $0.02$  graden en moet zeer waarschijnlijk worden toegeschreven aan de een of andere onvolkomenheid van den kooktoestel (misschien was de gebruikte stoom niet geheel vrij van lucht). In zoverre bevestigen hier de uitkomsten der metingen de bewe-

ring van pg. 38 dat zelfs bij minder goede verwezenlijking der standaardtemperaturen voor den spanningscoëfficiënt de methode toch in staat is betrouwbare resultaten te leveren.

Overigens kan, wat de beteekenis van deze grootheden betreft, verwezen worden naar hoofdstuk I § 1. Met deze gegevens zijn nu berekend voor beide gassen:

$$H'_0 = H_0 \left[ 1 + \frac{\beta}{V} + \sum \frac{v_s}{V} \frac{1}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{gl.c.} h_0}{V h_t} \right]$$

$$H'_{100 + \delta} = H_{100 + \delta} \left[ 1 + f(t) + \frac{\beta}{V} + \sum \frac{v_s}{V} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{gl.c.} h_0}{V h_t} (1 + \alpha t) \right]$$

Daaruit is dan  $\frac{H'_{100 + \delta}}{H'_0}$  bepaald en uit de betrekking op pag. 38 het verschil tusschen den spanningscoëfficiënt van waterstof en helium, daar het verschil tusschen den gemiddelden spanningscoëfficiënt tusschen  $0^\circ \text{C.}$  en  $100 + \delta^\circ \text{C.}$  van dien tusschen  $0^\circ \text{C.}$  en  $100^\circ \text{C.}$  verwaarloosd mag worden. Bij de metingen verricht voor denzelfden barometerstand samengevat door een accolade komt men tot:

$\left[ \frac{H'_{100 + \delta}}{H'_0} \right]_{He}$	$\left[ \frac{H'_{100 + \delta}}{H'_0} \right]_{H_2}$
1.36752	1.36765
1.36761	1.36774
1.36736	1.36749

Verder korthedshalve nog schrijvende  $\alpha_{iH_2}$  inplaats van  $\alpha_{iH_2}^{0^\circ-100^\circ \text{C.}}$   $\alpha_{iH_2-1000 \text{ m m.}}$  vindt men:

$$\alpha_{iH_2} - \alpha_{iHe} = 0.0036628 \frac{1.36765 - 1.36752}{0.36752} = 0.0000013 \quad \alpha_{He} = 0.0036615$$

$$\alpha_{iH_2} - \alpha_{iHe} = 0.0036628 \frac{1.36774 - 1.36761}{0.36774} = 0.0000013 \quad \alpha_{He} = 0.0036615$$

$$\alpha_{iH_2} - \alpha_{iHe} = 0.0036628 \frac{1.36749 - 1.36736}{0.36349} = 0.0000013 \quad \alpha_{He} = 0.0036615$$

$$\text{Gemiddeld } \alpha_{iHe} = 0.0036615$$

b. Gegevens spanningscoefficient helium na de meting bij lage temperatuur.

TABEL V.

$H_0He$	$H_0H_2$	sch. v. He	sch. v. $H_2$	$T_{sch. v.}$	$10^6 \beta / v_0 He$	$10^6 \beta / v_0 H_2$	$h$	$f(t)$
I J s.								
100169	99983	0.828	9.793	290°3	13	14	85.4	
100182	99994	.830	.793	290.3				
100180	99991	.826	.796	290.4			85.4	
100183	99992	.827	.793	290.4				
100181	99988	.828	.795	289.9			85.3	
100176	99985	.826	.793	289.9				
100174	99984	.827	.793	289.8			85.2	
100174	99985	.826	.792	289.8				
Stoom.								
$H_{100+\lambda-He}$	$H_{100+\lambda-H_2}$							
136276	135992	0.829	0.792	291°6	30	33	103.7	0.002406
136275	135988	.829	.794	291.6				
136278	135988	.828	.794	291.9			103.7	
136283	135997	.829	.794	291.8				
136222	135938	.834	.792	291.4			103.1	
136219	135937	.828	.796	291.7				
136235	135948	.829	.792	291.8			103.2	

Op te merken is hier dat de druk  $h_0$  in de hulpcapillair bij deze serie metingen lager was nm. 77.1 c.m. dan bij de eerste serie 113,6 c.m.

<sup>1)</sup> Voor de spanningscoefficient van waterstof is in deze en ook in de volgende berekeningen steeds gebruikt 0.0036628. De overwegingen, op grond van de metingen te Leiden, welke tot deze waarde geleid hebben, vindt men in Comm Leiden N°. 102.

Op dezelfde manier behandeld geven deze gegevens voor:

$\left[ \frac{H'_{100+\delta}}{H'_0} \right]_{He}$	$\left[ \frac{H'_{100+\delta}}{H'_0} \right]_{H_2}$	$\alpha_{H_2} - \alpha_{He}$
1.36644	1.36658	0.0000014
1.36670	1.36694	0.0000014

Dus  $\alpha_{iHe} = 0.0036614$ .

Tusschen de beide metingen *a* en *b*, die het bepalen van den spanningscoëfficiënt ten doel hadden, werd eene meting bij lage temperatuur verricht. Deze meting gaf de volgende resultaten:

*c.* Gegevens en resultaten differentiaal-thermometrie  $H_2-He$  bij lage temperatuur.

TABEL VI.

N <sup>o</sup> .	$H_T$	$He$	$H_T - H_2$	sch. v. <i>He</i>	sch. v. $H_2$	$T_{sch.v.}$	$10^6 He. \beta / v_0$	$10^6 H_2 \beta / v_0$	<i>h</i>	<i>f(t)</i>
I	77714	77555	0.830	0.796	291°.1	+ 34	+ 38	78.0	0.001356	
	77714	77559	.828	.797	291.0					
	77702	77546	.828	.796	291.0			78.1		
	77710	77553	.829	.795	291.0					
II	69282	69141	0.826	0.794	290.9	+ 34	+ 38	74.5	0.001791	
	68278	69136	.828	.794	291.0					
	69281	69139	.827	.795	290.8			75.2		
	69281	69138	.829	.793	291.0					
III	62983	62843	0.829	0.798	291.6	- 9	- 10	73.7	0.002185	
	62984	62846	.830	.798	291.7					
	62983	62847	.832	.800	291.6			73.1		
	62982	62847	.831	.799	291.7					

Nº.	$H_T - He$	$H_T - H_2$	sch. v. He	sch. v. $H_2$	$T_{sch. v.}$	$10^6 He. \beta/r_0$	$10^6 H_2 \beta/r_0$	$h$	$f(t)$
IV	58359	58230	0.828	0.797	291 <sup>o</sup> .6	+ 10	+ 12	67.2	0.002221
	58360	58230	.830	.797	291.7				
	58358	58236	.828	.799	291.6				
	58360	58228	.828	.798	291.6				
V	52694	52574	0.831	0.801	291.6	+ 21	+ 23	65.2	0.002595
	52698	52577	.830	.800	291.7				
	52696	52576	.830	.800	291.7				
	52696	52576	.830	.800	291.7				
VI	46978	46861	0.830	0.797	291.7	+ 22	+ 25	62.9	0.002844
	46978	46863	.829	.797	291.7				
	46979	46865	.828	.796	291.5				
	46978	46864	.828	.796	291.6				
VII	40174	40066	0.828	0.798	291.6	+ 20	+ 22	59.3	0.003117
	40174	40066	.829	.797	291.7				
	40169	40064	.831	.799	291.7				
	40170	40064	.829	.798	291.7				
	40172	40066	.829	.798	291.7				
	40171	40066	.829	.799	291.7				
VIII	33333	33231	0.826	0.794	290.9	- 23	- 26	45.7	0.003333
	33335	33231	.829	.791	290.9				
	33338	33234	.829	.790	290.9				
	33339	33236	.827	.796	290.9				
	33337	33235	.827	.791	291.1				
IX	31821	31723	0.828	0.796	291.0	- 9	- 10	45.5	0.003408
	31822	31722	.828	.794	291.0				
	31820	31722	.827	.796	290.9				
X	29164	29066	0.827	0.797	290.9	+ 5	+ 5	40.5	0.003495
	29167	29068	.827	.796	290.9				
	29169	29069	.829	.797	290.9				
	29169	26068	.828	.796	290.9				

N <sup>o</sup> .	$H_T - He$	$H_T - H_2$	sch. v. He	sch. v. H <sub>2</sub>	$T_{sch.v.}$	$10^6 He. \beta/v_0$	$10^6 H_2 \beta/v_0$	$h$	$f(t)$
XI	26684	26593	0.828	0.800	291 <sup>o</sup> .1	+ 10	+ 11	41.9	0.003567
	26687	26595	.827	.796	291.2				
	26688	26599	.827	.796	291.4			42.4	
	26687	26597	.828	.798	291.6				
XII	24456	24365	0.829	0.797	292.2	+ 11	+ 13	42.1	0.003624
	24455	24362	.829	.797	292.3				
	24456	24367	.828	.797	292.4			42.9	
	24457	24367	.828	.796	292.4				
XIII	21022	20932	0.829	0.795	292.5	+ 10	+ 12	40.9	0.003705
	21021	20932	.827	.796	292.5				
	21022	20929	.828	.796	292.5			40.1	
	21023	20928	.828	.797	292.5				
XIV	7631	7553	0.829	0.792	290.3	- 35	- 40	13.1	0.003906
	7635	7555	.836	.794	290.2				
	7639	7554	.831	.792	290.1			13.2	
	7638	7551	.831	.795	290.1				
XV	7280	7203	0.830	0.802	290.8	- 2	- 2	15.7	0.003918
	7278	7200	.831	.801	290.8				
	7278	7199	.832	.799	290.8				
XVI	7052	6974	0.831	0.801	290.8	- 10	- 12	14.6	0.003915
	7053	6974	.832	.799	290.8				
	7054	6975	.833	.798	290.9			15.3	
	7055	6973	.833	.799	290.9				
XVII	6434	6349	0.829	0.794	290.7	- 21	- 24	11.3	0.003915
	6431	6346	.830	.795	290.7				
	6436	6343	.830	.795	290.8			12.5	
	6431	6347	.829	.796	290.8				
XVIII	5451	5360	0.834	0.797	290.7	- 25	- 28	10.3	0.003918
	5448	5362	.834	.795	290.8				
	5452	5366	.834	.797	290.9			10.5	
	5453	5366	.832	.797	290.7				

Naar aanleiding van deze gegevens de volgende opmerkingen:

De metingen vonden, wat N<sup>o</sup>. I en II betreft, plaats in een bad van vloeibaar gemaakte chloormethyl N<sup>o</sup>. III tot en met VII in vloeibaar gemaakte ethyleen. N<sup>o</sup>. VIII tot en met XIII in vloeibaar gemaakte zuurstof. N<sup>o</sup>. XIV tot en met XVIII in vloeibaar gemaakte waterstof. De inrichting van de tabellen is dezelfde als voor de gegevens van de spanningscoëfficiënten. De waarden opgegeven onder  $f(t)$  hebben betrekking op de glasuitzetting, zoodat  $f(t)$  tot en met de zuurstoftemperaturen is voor te stellen, door  $f(t) = k_1 t + k_2 t^2$  waarin voor  $k_1$  en  $k_2$  de waarden genomen zijn, die door KAMERLINGH ONNES en CLAY<sup>1)</sup> bepaald zijn. Voor de temperaturen in het gebied van de vloeibaar gemaakte waterstof is voor de bepaling van de glasuitzetting gebruik gemaakt van de gegevens voor Jenaglas 56<sup>III</sup> van LINDEMANN<sup>2)</sup> en wel in dier voege, dat voor het verloop van de glasuitzetting van Jenaglas 16<sup>III</sup> dezelfde vorm als voor 56<sup>III</sup> is aangenomen.

Op dezelfde manier, als bij de bepaling van den spanningscoëfficiënt, kan uit  $H_T$  de waarde  $H_T'$  (die ontstaat na het aanbrengen der correcties) berekend worden, en daaruit  $t$  uit

$$t = \frac{H_T' - H_0'}{H_0' \alpha}$$

Gaat men op deze manier te werk, dan vindt men de resultaten, die in de volgende tabel (pag. 64) zijn samengevat.

In de eerste twee kolommen van deze tabel vindt men de temperaturen, zooals die vastliggen op de schaal van het gas, dus de gastermometer-temperaturen. De kolommen onder  $\theta$  zijn de temperaturen op de Avogadro-schaal voor

1) Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 95b.

2) Phys. Z. S. 12, 1197—1199 (1911).

„ „ 13, 737—739 (1912).

TABEL VII.

N <sup>o</sup> .	$t_{He}$	$t_{H_2}$	$t_{He} - t_{H_2}$	$\theta_{He}$	$\theta_{H_2}$	$\Delta$ in gr.
I	- 61°.875	- 61°.873	- 0°.002	-61°.873	-61°.863	+ 0.010
II	84.979	84.977	- 0.002	84.976	84.964	+ 0.012
III	102.230	102.238	+ 0.008	102.227	102.222	+ 0.005
IV	114.825	114.836	+ 0.011	114.821	114.817	+ 0.004
V	130.294	130.295	+ 0.011	130.287	130.272	+ 0.015
VI	145.873	145.886	+ 0.013	145.864	145.858	+ 0.006
VII	164.391	164.409	+ 0.018	164.379	164.372	+ 0.007
VIII	182.954	182.996	+ 0.042	182.938	182.948	- 0.010
IX	187.064	187.099	+ 0.035	187.047	187.049	- 0.002
X	194.263	194.309	+ 0.046	194.444	194.254	- 0.010
XI	200.988	201.018	+ 0.030	200.968	200.958	+ 0.010
XII	207.034	207.073	+ 0.039	207.012	207.009	+ 0.003
XIII	216.329	216.388	+ 0.059	216.304	216.316	- 0.012
XIV	252.514	252.602	+ 0.088	252.476	252.485	- 0.009
XV	253.479	253.557	+ 0.078	253.440	253.438	+ 0.002
XVI	254.087	254.169	+ 0.081	254.048	254.048	0.000
XVII	255.762	255.865	+ 0.103	255.723	255.742	- 0.019
XVIII	258.412	258.512	+ 0.100	258.372	258.372	0.000

beide gassen, die men uit die van de eerste kolom verkrijgt met behulp van de Leidsche correcties op de absolute schaal. Daartoe zijn deze ontleend aan een graphische voorstelling, die zoo goed mogelijk bij de uit de  $B$ -waarden berekende correcties aansluit. Alle temperaturen zijn tot  $\frac{1}{1000}$  graad opgegeven, waarbij men in het oog dient te houden, dat dit niet de nauwkeurigheid is der temperaturen zelf, maar wel nagenoeg van de verschillen in temperatuur die door de inrichting der metingen op c. a.  $\frac{3}{1000}$  graad bepaald konden worden. Onder  $\Delta$  vindt men tenslotte de verschillen, die er tusschen de gasthermometer-temperaturen, herleid op de Avogadroschaal met behulp van de Leidsche correcties voor  $H_2$  en  $He$ , overblijven. Over het algemeen zijn deze verschillen kleiner dan  $0.01^\circ$ .



Ten einde deze contrôle van de Leidsche bepalingen op de absolute schaal in elk opzicht afdoende te doen zijn, werd — gelijk reeds KAMERLINGH ONNES en HOLST <sup>1)</sup> zich hadden voorgesteld te doen — de vulling der beide thermometers verwisseld. Het reservoir, dat dus bij de eerste bovenstaande serie metingen waterstof bevatte, is bij de nu volgende serie met helium gevuld en omgekeerd. Evenals bij de voorgaande serie werden de metingen bij lage temperatuur voorafgegaan en gevolgd door eene bepaling van den spanningscoëfficiënt van helium. Alles geschiedde hierbij op dezelfde wijze als bij de voorgaande reeks, zoodat ik, teneinde noodelooze herhalingen te vermijden, kan volstaan met de resultaten onder weglaten van de gegevens, die daarbij zijn gebruikt.

Gevonden werd voor

den spanningscoëff. van *He* voor de metingen 0.0036613  
na de metingen 0.0036613

En de volgende tabel (pg. 66) voor de vergelijking van de internationale  $H_2$  en *He* gasthermometers bij lage temperaturen.

Bij deze reeks is de afwijking tusschen de gecorrigeerde  $H_2$  en *He* schaal een weinig grooter, dan bij de eerste reeks. Toch bevestigen ze de conclusie, dat de gebruikte correcties op de absolute schaal binnen de grenzen van nauwkeurigheid der waarnemingen de juiste zijn.

De bepalingen aangaande den spanningscoëfficiënt van helium spreken verder daarvoor, dat in Comm. N<sup>o</sup>. 102<sup>b</sup> de isotherme van 0° C. de juiste is, daar de *B*-waarde uit deze en de *B*-waarde voor 100° C. voor den spanningscoëfficiënt de waarde 0.0036613 oplevert, welke hier door directe differentiaal-bepaling gevonden wordt.

---

<sup>1)</sup> Noot Comm. Leiden n<sup>o</sup>. 142.

TABEL VIII.

N <sup>o</sup> .	$t_{He}$	$t_{H_2}$	$t_{He} - t_{H_2}$	$\theta_{He}$	$\theta_{H_2}$	$\Delta$ in gr.
I	- 23°.278	- 23°.293	+0°.015	- 23°.277	- 23°.289	- 0.012
II	42.879	42.899	.020	42.878	42.892	- 0.014
III	62.899	62.919	.020	62.897	62.909	- 0.012
IV	102.123	102.146	.023	102.120	102.130	- 0.010
V	115.128	115.160	.032	115.123	115.142	- 0.019
VI	127.367	127.396	.029	127.361	127.374	- 0.013
VII	127.626	127.649	.023	127.620	127.627	- 0.007
VIII	141.047	141.084	.037	141.039	141.058	- 0.019
IX	158.737	158.773	.036	158.727	158.739	- 0.012
X	182.851	182.880	.029	182.835	182.832	+ 0.003
XI	191.456	191.498	.042	191.438	191.445	- 0.007
XII	199.997	200.044	.047	199.977	199.985	- 0.003
XIII	208.635	208.69 <sup>0</sup>	.055	208.612	208.625	- 0.013
XIV	216.769	216.831	.062	216.744	216.759	- 0.015
XV	252.487	252.585	.098	252.449	252.468	- 0.019
XVI	254.077	254.176	.099	254.038	254.055	- 0.017
XVII	256.182	256.279	.097	256.143	256.152	- 0.009
XVIII	257.756	257.866	110	257.716	257.726	- 0.010
XIX	258.927	259.044	.117	258.987	258.885	+ 0.002

II. Argon. Daar uit de metingen met helium-waterstof gebleken was, dat de toestellen geen assymetrie vertoonden, zoodat verwisseling der vullingen geen afwijkingen in het verschil der schalen van beide gassen gaf, werd voor de volgende gassen slechts eene bepaling verricht. De metingen geschieden met deze eene vulling op volkomen dezelfde wijze als met helium en voor de gegevens kan korthedshalve verwezen worden naar de 1e reeks bepalingen met helium. Eene bepaling van den spanningscoefficient ging aan de metingen bij lage temperatuur vooraf en volgde er op.

Spanningscoefficient *Ar* voor de meting bij lage temp. 0.0036713  
na " " " " " " 0.0036713

TABEL IX.

De correcties van den Argon-thermometer op de Avogadroschaal.

N <sup>o</sup> .	$t_{Ar}$	$t_{H_2}$	$\theta_{H_2}$	$\Delta t$ in gr.
I	- 24°.071	- 24°.057	- 24°.053	+ 0.018
II	43.107	43.062	43.055	0.052
III	65.612	65.528	65.518	0.094
IV	82.157	82.047	82.034	0.123
V	102.457	102.293	102.277	0.180
VI	111.643	111.464	111.446	0.197
VII	123.018	122.810	122.790	0.228
VIII	133.408	133.167	133.144	0.264
IX	148.459	148.111	148.082	0.377
X	163.858	163.438	163.401	0.457
XI	185.091	182.512	182.464	0.627
XII	186.181	185.574	185.525	0.656
XIII	189.238	188.589	188.538	0.700
XIV	192.505	191.827	191.774	0.731

De inrichting van deze tabel verschilt een weinig van die van helium, daardoor, dat het niet mogelijk was, voor de temperatuur op de Argonschaal de correctie op de Avogadroschaal aan te brengen. Met behulp van de in de dissertatie van CROMMELIN gegeven  $B$ -waarden zou men althans over een deel van het temperatuurgebied die correctie kunnen aanbrengen. Ik heb er echter de voorkeur aan gegeven, evenals voor de volgende andere gassen, de  $B$ -waarden uit de waarden  $\Delta t$ , d. w. z. uit de correcties op de Avogadroschaal te berekenen en zal deze waarden, waar ik ze verderop mededeel, aan eene vergelijking met die van KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN <sup>1)</sup> onderwerpen. Metingen lager dan

<sup>1)</sup> KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN, Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 188b.  
CROMMELIN, diss. Leiden.

— 192°.5 C. waren niet mogelijk, daar dan de druk gelijk aan de dampspanning worden zou, en het gas in den thermometer zou gaan condenseeren.

III. Zuurstof. Op dezelfde wijze als dit voor helium en argon geschiedde, heb ik voor zuurstof de correcties op de Avogadroschaal bepaald, waarin de metingen bij lage temperatuur door een bepaling van den spanningscoëfficiënt voorafgegaan en gevolgd werden. De resultaten van deze bepalingen zijn:

Spanningscoëfficiënt  $O_2$   
 voor de metingen bij lage temp 0.0036744.  
 na " " " " " 0.0036743.

TABEL X.

De correcties van den zuurstofthermometer op de Avogadroschaal.

N <sup>o</sup> .	$t_{O_2}$	$t_{H_2}$	$\theta_{H_2}$	$\Delta t$ in gr.
I	— 29°.617	— 29°.589	— 29°.584	+ 0.033
II	59.682	59.639	59.630	0.052
III	92.428	92.346	92.332	0.096
IV	102.364	102.749	102.733	0.113
V	115.234	115.234	115.215	0.149
VI	127.446	127.281	127.259	0.187
VII	140.206	140.011	139.985	0.221
VIII	153.172	152.921	152.889	0.283
IX	183.038	182.560	182.512	0.526
X	186.563	186.052	186.002	0.561
XI	189.554	188.986	188.935	0.619

Onder  $t_{O_2}$  en  $t_{H_2}$  vindt men de overeenkomstige temperaturen op de *zuurstof-* en op de *waterstofschaal*.  $\theta_{H_2}$  is de waterstoftemperatuur op de Avogadroschaal en onder  $\Delta t$  is de correctie van den zuurstofthermometer op de Avogadroschaal opgegeven.

IV. Neon. De bepalingen aan neon werden in gereduceerde temperaturen niet zoover uitgestrekt, als voor zuurstof en argon geschiedde. De moeilijkheid was hier een experimenteete. De door KAMERLINGH ONNES geconstrueerde waterstof-dampcryostaat, die het gebied der dampvloeistofverschijnselen voor neon toegankelijk maakt, heeft namelijk nog niet de afmetingen, die noodig zijn om er twee reservoirs van de grootte van die welke ik voor mijn onderzoek gebruikte, in te monteeren, zoodat het mij met neon niet mogelijk was, lager dan de laagste temperatuur die met vloeibaar gemaakte zuurstof bereikt kon worden te experimenteeren. De uitkomsten van deze metingen zijn de volgende:

Spanningscoëfficiënt Ne voor de metingen bij  
lage temperaturen 0.0036620  
na de metingen bij lage temperaturen 0.0036622

TABEL XI.

De correcties van den Neon-thermometer op de Avogadro-schaal.

N <sup>o</sup> .	$t_{Ne}$	$t_{H_2}$	$\theta_{H_2}$	$\Delta t$ in gr.
I	- 42°.950	- 42°.946	- 42°.939	+ 0.011
II	64.250	64.241	64.231	0.019
III	87.656	87.641	87.627	0.029
IV	102.166	102.148	102.132	0.034
V	115.353	115.335	115.316	0.037
VI	127.548	127.529	127.507	0.041
VII	139.946	139.925	139.809	0.047
VIII	152.413	152.394	152.362	0.051
IX	182.474	182.448	182.400	0.074
X	190.885	190.859	190.806	0.079
XI	200.463	200.434	200.375	0.088
XII	209.039	209.004	208.938	0.101
XIII	217.288	217.248	217.175	0.113

## V. Stikstof.

Spanningscoëfficiënt  $N_2$  voor de metingen bij  
lage temperaturen 0.0036743  
na de metingen bij lage temperaturen 0.0036747

TABEL XII.

De correcties van den stikstof-thermometer op de  
Avogadroschaal.

N <sup>o</sup> .	$t_{N_2}$	$t_{H_2}$	$\theta_{H_2}$	$\Delta t$ in gr.
I	- 31 <sup>o</sup> .683	- 31 <sup>o</sup> .691	- 31 <sup>o</sup> .686	- 0.003
II	64.237	64.220	64.210	+ 0.027
III	83.830	83.793	83.782	0.048
IV	102.996	102.931	102.915	0.081
V	115.588	115.521	115.502	0.086
VI	127.615	127.527	127.505	0.110
VII	140.250	140.122	140.096	0.154
VIII	152.567	152.375	152.343	0.224
IX	163.699	163.481	163.444	0.255
X	182.795	182.489	182.441	0.354
XI	189.295	188.953	188.896	0.401
XII	197.213	196.779	196.722	0.491
XIII	202.113	201.623	201.563	0.550
XIV	204.112	203.577	203.516	0.596

Aan de hand van deze resultaten en voordat wij er verdere conclusies uit trekken, komt het mij wenschelijk voor ze te vergelijken met de uitkomsten door andere onderzoekers verkregen.

In de eerste plaats hebben wij dan mijn bepalingen aangaande den spanningscoëfficiënt der verschillende gassen met andere bepalingen te vergelijken.

Voor *helium* zijn bepalingen gedaan door TRAVERS en JACQUEROD <sup>1)</sup> en volgens hunne meting bedraagt de span-

<sup>1)</sup> TRAVERS en JACQUEROD, Phil. Trans. (A) 200 (1902).

ningscoëfficiënt van helium 0.0036626. Verder is door HOLBORN en HENNING<sup>1)</sup> een bepaling gedaan die 0.0036618 oplevert en ten slotte is door KAMERLINGH ONNES<sup>2)</sup> uit den spanningscoëfficiënt en de isothermen van 0° C. en 100° C. van waterstof en van 20° C. en 100° C. van helium voor den spanningscoëfficiënt 0.0036616 en uit de isothermen van 0° C. en 100° C. 0.0036613 gevonden.

Aangaande de bepalingen van TRAVERS en JACQUEROD is door KAMERLINGH ONNES<sup>2)</sup> opgemerkt, dat, bij aanname van de door hen opgegeven waarde van den spanningscoëfficiënt, hunne vergelijking van de schaal van den waterstof- en heliumthermometer na aanbrengeing van de correcties op de absolute schaal, zooals die uit de Leidsche isothermenbepalingen berekend zijn, voor helium een 0.10 graad hogere waarde van de absolute schaal geven dan voor waterstof. Bij gebruik van den spanningscoëfficiënt 0.0036613 voor helium blijkt daarentegen dit verschil te verdwijnen.

Mijne bepaling wijst er verder m. i. op dat van de in Comm. N°. 102b meegedeelde isothermen die van 20° C. minder juist is.

Als spanningscoëfficiënt voor *argon* geeft HENNING<sup>3)</sup> op 0.0036680 voor een vriespuntsdruk van 651 m.m. Berekent men nu met behulp van de formule:

$$(\alpha_v - \alpha_A) t = (1 + \alpha_A t) (B_t - B_0) p_0$$

de waarde  $B_t - B_0$ , dan leveren de bepaling van HENNING en die van mij nagenoeg hetzelfde op.

Voor *zuurstof* is er een bepaling van MARKOWER en NOBLE<sup>4)</sup>, die voor den spanningscoëfficiënt waarden op-

1) HOLBORN und HENNING, Ann. d. Phys. 35. 761. (1911).

2) KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 102b (1907).

3) HENNING, Temperaturmessung pg. 50

4) Proc. Royal Soc. LXXII, p. 379 (1903).

geven, die op een vriespuntsdruk van 1000 m.m. omgerekend alle hogere waarden opleveren, dan de boven door mij medegedeelde. Bij extrapolatie van hunne bepalingen op een druk  $p_0 = 0$  komen ze op een waarde, die voor het absolute nulpunt  $-272^{\circ}.18$  C. geeft, waaruit men met zekerheid mag besluiten, dat de door hen meegedeelde spanningscoëfficiënt te hoog is.

Voor *stikstof* kan ik mijn bepaling vergelijken met die van CHAPPUIS <sup>1)</sup>, 0.0036745, waarmee de overeenstemming goed te noemen is.

Voor de vergelijking van de correcties op de Avogadro-schaal voor de verschillende gassen bij lage temperatuur kunnen mijn bepalingen met de l. c. te vinden bepalingen van TRAVERS en JACQUEROD over het verschil van den waterstof- en heliumthermometer vergeleken worden, waarmee ze, zooals reeds boven is opgemerkt, wanneer men den spanningscoëfficiënt 0.0036613 voor helium als juist aanneemt, goed overeenstemmen. Behalve de bepalingen van TRAVERS, SENTERS en JACQUEROD zijn bepalingen aan de Physikalisch Technische Reichsanstalt <sup>2)</sup> verricht, waarbij door vergelijking van een platina-weerstandsthermometer beurtelings met een waterstof-, helium-, stikstof- en argonthermometer besluiten getrokken worden over de verschillen in de schalen dier verschillende gasthermometers. Ter vergelijking van deze afwijkingen met die, zooals ze door berekening met de toestandsvergelijking van BERTHELOT gevonden worden, worden daarvoor de volgende gegevens medegedeeld.

---

<sup>1)</sup> Trav. et Mém. du bur. Int. t. 13.

<sup>2)</sup> Z. S. Instrkde, 35 (1915) p. 176. Die Tätigkeit der P. T. R. im Jahre 1914.



TABEL XIII.

$t$	$p_0$ $He\ H_2$		$He - H_2$ $\Delta t$ in gr.		$p_0$ $N_2\ H_2$		$N_2 - H_2$ $\Delta t$ in gr.		$p_0$ $Ar\ H_2$		$Ar - H_2$ $\Delta t$ in gr.	
	mm.		obs.	calc.	mm.		obs.	calc.	mm.		obs.	calc.
-252°.8	735	815	+ 0.26	+ 0.19								
-193.6					756	780	- 0.26	- 0.62				
-193	735	780	+ 0.06	+ 0.03								
-188.8									651	780	- 0.18	- 0.57
-183.2									651	780	- 0.18	- 0.51
-183					756	780	0.19	- 0.50				
-99					756	780	0.00	- 0.10				
-78									651	780	- 0.01	- 0.06
+445	612	623	- 0.03	+ 0.01	621	623	- 0.11	- 0.16	651	623	+ 0.05	- 0.19

Uit deze gegevens wordt dan de conclusie getrokken, dat in het beschouwde temperatuurgebied de toestandsvergelijking van BERTHELOT de afwijkingen van de verschillende gasthermometers van elkaar met voldoende nauwkeurigheid voorstelt. Het is van belang deze gegevens met de door mij, bij directe vergelijking en onder veel gunstiger omstandigheden gemeten verschillen te vergelijken.

1) De gegevens voor de vergelijking  $H_2 - He$

$t$	$\Delta t_{\text{Cath.}}$ in gr.	$\Delta t_{\text{P.T.R.}}$ in gr.
-252°	+ 0.10	+ 0.26
-191°	0.05	0.06

Hierbij dient in aanmerking genomen te worden, dat de bepalingen met den  $He$  thermometer aan de P. T. R. met den grooteren spanningscoëfficiënt 0.0036618 zijn berekend. Ondanks dit verschil in spanningscoëfficiënt is het verschil van mijne bepalingen met die van de P. T. R. veel grooter dan de mogelijke fout. Eene beslissing kan hier gebracht worden, door inplaats van de volgens de toestandsvergelijking van BERTHELOT geëxtrapoleerde

correcties, voor den waterstof- en heliumthermometer gebruik te maken van de Leidsche experimenteele correcties op de Avogadroschaal. Na aanbrenging van die correcties blijken mijne resultaten voor de Avogadroschaal van den helium- en die van den waterstofthermometer volkomen overeenstemmende resultaten te geven (zie pg. 64 en 66), terwijl bij die van de P. T. R. bij het punt  $-252^{\circ}$  C. een verschil van 0.16 graad overblijft, hetgeen aan de juistheid dier gegevens doet twifelen.

2) De gegevens voor de vergelijking  $N_2 - H_2$ .

$t$	$\Delta t_{P.T.R.}$ in gr.	$\Delta t_{Cath.}$ in gr.
$-193^{\circ}.6$	$-0.26$	$-0.69$
$-183.0$	$-0.19$	$-0.31$
$-99.0$	$-0.05$	$-0.06$

Bij het laagste punt  $-193^{\circ}.6$  C. bedraagt hier het verschil 0.40 graad en bij  $-183^{\circ}.0$  C. 0.16 graad tusschen mijne bepalingen en die van de P. T. R.

3) De gegevens voor de vergelijking  $Ar - H_2$ .

$t$	$\Delta t_{P.T.R.}$ in gr.	$\Delta t_{Cath.}$ in gr.
$-188^{\circ}.8$	$-0.18$	$-0.45$
$-78.0$	$-0.01$	$-0.10$

Ook hier verschillen, die de nauwkeurigheid der meting ver overtreffen. Ik meen om de volgende redenen meer waarde aan mijne bepaling, dan aan die van de P. T. R. te moeten toekennen. Bij berekening van  $B$ -waarden met behulp van de door mij gevonden gegevens uit de correcties op de Avogadroschaal van stikstof, kom ik tot een waarde, die volkomen overeenstomt met die van BESTELMEYER en VALENTINER.<sup>1)</sup> De door mij uit de genoemde verschillen berekende waarden van  $\frac{d\rho}{d\rho}$  leveren over het

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. (4) 15, (1904). 61-73.

geheele gebied waarden, die de juistheid van de empirische toestandsvergelijking van BERTHELOT bevestigen. Wat dit laatste punt betreft, geldt hetzelfde aangaande argon, waarbij bovendien dient opgemerkt, dat ook daar mijne gegevens tot  $B$ -waarden voor dit gas leiden, die nagenoeg dezelfde zijn, als de door HOLST en HAMBURGER <sup>1)</sup> bij hun onderzoek der argon-stikstofmengsels gevondene.

Ter verklaring van de afwijkingen tusschen de bepalingen van de P. T. R. met de mijne komt in de eerste plaats in aanmerking, dat de door de P. T. R. opgegeven waarden verkregen zijn door indirecte vergelijking van den gasthermometer met een weerstandsthermometer, en dan verder, dat de jarenlange ervaring in Leiden met vloeistofcryostaten tot een doelmatige inrichting en behandeling daarvan en daardoor tevens tot grooter nauwkeurigheid der daarmede verkregen resultaten leidt.

Verder is door HOLBORN <sup>2)</sup> de stikstofthermometer bij  $-190^{\circ}$  C. met den waterstofthermometer vergeleken. De nauwkeurigheid dier metingen is echter niet grooter dan 0.1 graad, zoodat ze voor eene vergelijking met de mijne niet in aanmerking komen.

#### § 7. *B-waarden voor argon, zuurstof, stikstof en neon.*

De in de vorige § meegedeelde waarnemingen van spanningscoëfficiënten der bovengenoemde gassen en hunne correcties op de Avogadroschaal kunnen nu op de in § 1 van dit hoofdstuk meegedeelde wijze gebruikt worden, om  $B$ -waarden of beter waarden voor  $B_T - B_0$  van deze gassen te berekenen. Compressibiliteitsbepalingen bij  $0^{\circ}$  C. zijn voor deze gassen bekend, dus ook waarden van  $B_0$ . Bij mijne berekeningen heb ik daarvoor gebruik gemaakt van de volgende gegevens:

<sup>1)</sup> Verslag der Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 30 Oct. (1915), p. 798—820.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 6. (1901) 242—258.

argon	$B_0 = -0.973 \cdot 10^{-3}$	1)
zuurstof	$B_0 = -1.03 \cdot 10^{-3}$	2)
stikstof	$B_0 = -0.434 \cdot 10^{-3}$	3)
neon	$B_0 = 0.4133 \cdot 10^{-3}$	4)

$$a_A = 0.0036618.$$

Berekeningen van de  $B$ -waarden voor helium heb ik niet uitgevoerd, omdat bij lage temperaturen hier nauwkeurige isothermenbepalingen door KAMERLINGH ONNES<sup>5)</sup> zijn verricht en de daaruit berekende correcties op de Avogadroschaal<sup>6)</sup> met mijne gegevens goede overeenstemming vertoonen. Voor de bovengenoemde gasen kom ik tot de volgende resultaten:

TABEL XIV.

a) Zuurstof.		b) Argon.	
$\theta_{H_2}$	$B_T \cdot 10^3$	$\theta_{H_2}$	$B_T \cdot 10^3$
- 29°.58 C.	- 1.45	- 24°.05 C.	- 0.983
59.63	1.84	43.06	1.28
92.33	2.76	65.52	1.70
102.73	3.28	82.03	2.07
115.22	3.64	102.28	2.71
127.26	4.27	111.45	3.01
139.99	5.03	122.79	3.49
152.89	6.12	133.14	4.03
182.51	10.5	148.08	5.34
186.00	11.5	163.40	6.80
188.94	12.5	182.46	9.91
		185.53	10.84
		188.54	11.37
		191.77	12.14

1) Comm. Leiden N°. 118b. KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN, (1910) en CROMMELIN diss. Leiden.

2) Comm. Leiden N°. 78. KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN.

3) CHAPPUIS, Trav. et Mém. du bur. Int., t. 13.

4) Comm. Leiden N°. 147d, KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN.

5) Comm. Leiden N°. 102a en 102c (1907).

6) Comm. Leiden N°. 102b (1907).

TABEL XIV, *Vervolg.*

c) Stikstof.		d) Neon.	
$\theta_{H_2}$	$B_T \cdot 10^3$	$\theta_{H_2}$	$B_T \cdot 10^3$
- 31°.69	- 0.77	- 42.94	+ 0.36
64.21	1.34	64.23	0.33
83.78	1.78	87.63	0.26
102.92	2.38	102.13	0.22
115.50	2.77	115.32	0.19
127.51	3.29	127.51	0.14
140.10	4.06	139.90	0.09
152.34	5.15	152.36	0.01
163.44	6.29	182.40	- 0.34
182.44	8.65	190.81	0.46
188.90	9.90	200.38	0.68
196.72	12.0	208.94	0.99
201.56	13.9	217.18	1.37
203.52	14.6		

waaruit ik voor het BOYLE-punt van Neon kom tot ca. — 153°.8 C.

Indien de veronderstelling vervuld is, dat de Avogadro-schalen voor alle gassen dezelfde zijn, stelt eene vergelijking van de met behulp van differentiaal-thermometerbepalingen verkregen  $B$ -waarden met andere door compressibiliteitsbepalingen verkregen waarden in staat een oordeel te vormen over de nauwkeurigheid, waarmede de vergelijking der verschillende gasschalen verricht is.

Voor waterstof en helium nu blijken de met behulp van isothermenbepalingen verkregen correcties op de Avogadro-schaal, na aanbrenging op de aanwijzingen van de helium- en waterstofthermometers te sluiten, d. w. z. dat genoemde correcties voor beide gasschalen leiden tot dezelfde Avogadro-schaal, dus tot de schaal van een ideaal gas.

De compressibiliteitsbepalingen van KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN<sup>1)</sup> over argon, die tot — 149°.60 C. zijn bepaald,

<sup>1)</sup> Comm. Leiden N°. 118b, KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN; CROMMELIN, diss. (1910)

geven voor de  $B$ -waarden, zoo aan deze de toestandsvergelijking:

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} \right)$$

ten grondslag gelegd wordt, waarden die over het algemeen kleiner zijn dan de door mij gevondene.

Bij de temperaturen, die met behulp van vloeibaar gemaakte zuurstof bereikt kunnen worden, zijn door HOLST en HAMBURGER <sup>1)</sup>  $B$ -waarden van stikstof-argonmengsels bepaald. Zij vinden voor een stikstof-argonmengsel van 24%  $N_2$

$T$	$B_T$
90°.11 K.	- 0.0100
85.36	0.0107
80.53	0.0122

waarden, die met de mijne, wanneer men eene lineaire betrekking tusschen  $B$  en het gehalte van het mengsel aanneemt, volkomen zouden overeenstemmen.

BESTELMEIJER en VALENTINER <sup>2)</sup> hebben in de buurt van het kookpunt van vloeibare zuurstof tusschen  $T = 81°.4$  K. en  $T = 85°.0$  K. compressibiliteitsbepalingen met stikstof verricht. Ze komen daarbij tot de toestandsvergelijking:

$$pv = 0.27774 T - (0.03020 - 0.000253 T)p.$$

waar de druk in cms. kwik en het volume in c. c. is gegeven.

Rekent men dit om op het theoretisch normaal volume en in atmosferen als eenheden van volume en druk, dan krijgt men voor  $T = 81°.01$  K.,  $B_T = -11.9 \times 10^{-3}$ , een waarde, die met mijne bepalingen goed overeenstemt.

KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN <sup>3)</sup> deelen compressibiliteitsbepalingen van neon bij lage temperatuur mede.

<sup>1)</sup> Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 30 Oct. (1915), p. 798-820.

<sup>2)</sup> Ann. der Phys. (4) 15, (1904)

<sup>3)</sup> Comm. Leiden N°. 147d

Voor een berekening van  $B$ -waarden achtten ze echter hun waarnemingsmateriaal niet voldoende.

Ik heb bovenstaande gegevens gebruikt voor eene contrôle, in hoeverre nu inderdaad de empirische betrekking van BERTHELOT:

$$\frac{dpv}{dp} = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{6}{t^2} \right)$$

gebruikt kan worden om compressibiliteitsbepalingen voor te stellen. Op het belang van deze betrekking na de resultaten van het theoretische onderzoek van KEESOM heb ik reeds in hoofdstuk I de aandacht gevestigd. Op pg. 29 heb ik tevens aangegeven, hoe uit  $B$ -waarden, waaraan de toestandsvergelijking

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} \right)$$

ten grondslag ligt, de waarden  $\frac{dpv}{dp}$  berekend kunnen worden. Voor de daarop gegevene herleiding heb ik van de volgende gegevens gebruik gemaakt:

TABEL XV.

	$p_k$ in atm.	$T_k$	$v_k$
zuurstof <sup>1)</sup>	49.713	154°.27	0.4299
stikstof <sup>2)</sup>	33.490	125.96	0.31096
argon <sup>3)</sup>	47.996	150.65	0.53078
neon <sup>4)</sup>	26.88	44.74	—
waterstof <sup>5)</sup>	12.80	33.18	0.0310

1) Comm. Leiden N°. 145.

2) Comm. Leiden N°. 145.

3) C. A. CROMMELIN, diss. Leiden.

4) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. April 1917 p. 1224.

5) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. Mei 1917 p. 124.

Aan de hand van deze gegevens kom ik tot de volgende tabellen.

TABEL XVI.

a) Zuurstof.		b) Argon.	
$\frac{1}{t} = \frac{T_K}{T}$	$\frac{d_{pv}}{dp}$	$\frac{1}{t} = \frac{T_K}{T}$	$\frac{d_{pv}}{dp}$
0.6335	- 0.4367	0.6049	- 0.2933
0.7227	0.5541	0.6549	0.4807
0.8535	0.8312	0.7258	0.5072
0.9055	0.9878	0.7885	0.6177
0.9772	1.096	0.8820	0.8085
1.0578	1.286	0.9332	0.8980
1.1591	1.515	1.0025	0.9943
1.2832	1.843	1.0665	1.514
1.7032	3.147	1.2051	1.593
1.7714	3.454	1.3734	2.029
1.8333	3.750	1.6623	2.956
		1.7205	3.234
		1.7818	3.392
		1.8517	3.522
c) Stikstof.			
$\frac{1}{t} = \frac{T_K}{T}$	$\frac{d_{pv}}{dp}$		
0.5218	- 0.1887		
0.6030	0.3284		
0.6654	0.4362		
0.7402	0.5832		
0.7993	0.6788		
0.8652	0.8063		
0.9471	0.9950		
1.0432	1.262		
1.1755	1.541		
1.3895	2.120		
1.4962	2.426		
1.6494	2.948		
1.7609	3.328		
1.8105	3.566		



Voor neon ontbreken nauwkeurige gegevens aangaande de kritische dichtheid. Bovenstaande tabellen kunnen echter met de gegevens van waterstof uit de compressibiliteitsbepalingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK en DE HAAS worden uitgebreid. Met behulp van deze vindt men:

TABEL XVII.

d) Waterstof.	
$\frac{1}{t} = \frac{T_k}{T}$	$\frac{d_{pv}}{dp}$
0.1957	+ 0.1368
0.2472	0.07954
0.3046	0.006252
0.3675	- 0.08371
0.4264	0.1500
0.4852	0.2404
0.5505	0.3505
0.5959	0.4179
0.618	2.18
1.881	2.63
2.096	3.29

De beteekenis van de grootheden is voldoende duidelijk, Ik heb, teneinde het overzicht der gegevens  $\frac{d_{pv}}{dp}$  als functie van  $\frac{1}{t}$  te vergemakkelijken, deze grootheden uitgezet in de volgende graphische voorstelling (fig. 7). Daaruit blijkt dat zuurstof, argon en stikstof bepalingen opleveren, die binnen de grenzen van de nauwkeurigheid der metingen samen-vallen.

De kromme die  $\frac{d_{pv}}{dp}$  als functie van  $\frac{1}{t}$  voorstelt blijkt, voor zoover de in teekening gebrachte waarnemingen reiken,

een parabool te zijn. Men kan zich hiervan overtuigen, zoo men  $\frac{dpv}{p^2}$  als functie van  $\frac{1}{t^2}$  voorstelt, waarbij een rechte lijn te voorschijn komt. De helling van die lijn,  $\frac{1}{4}$ , komt niet geheel overeen met de waarde van de coëfficiënt in BERTHELOT'S vergelijking,  $\frac{1}{6}$ , waaruit misschien volgt, dat deze vergelijking altijd slechts eene benaderde, voor een niet te groot gebied van temperatuur geldende blijft.

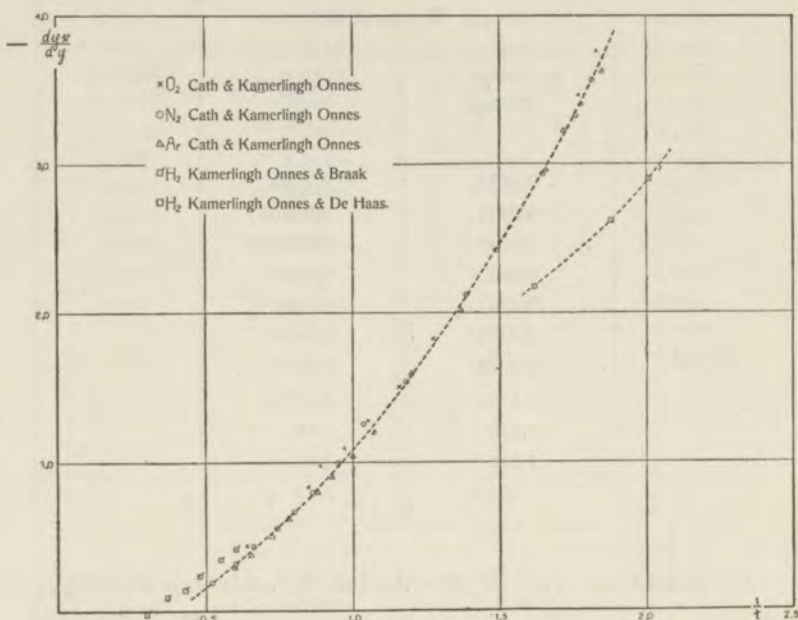


Fig. 7.

Minder goed is dit het geval voor de bepalingen betreffende waterstof van KAMERLINGH ONNES en BRAAK, hoewel het verloop van deze bepalingen over het algemeen samenvalt met dat van de andere gassen.

De zooeven genoemde waterstofbepalingen geven over het algemeen een te groote waarde voor  $\frac{dpv}{dp}$  zoo  $T_k = 33^{\circ}.18$  K. (zie pg. 119) gebruikt wordt. Dit is ook reeds opgemerkt

door KAMERLINGH ONNES en KEESOM<sup>1)</sup> die aangeven, dat met  $T_k = 43^\circ \text{K.}$  deze waterstofbepalingen volgens de wet van de overeenstemmende toestanden met de bepalingen van AMAGAT betreffende zuurstof en stikstof overeenstemmen. De afwijkingen van  $H_2$  van de andere gassen in mijne bepalingen wijzen eveneens in die richting.

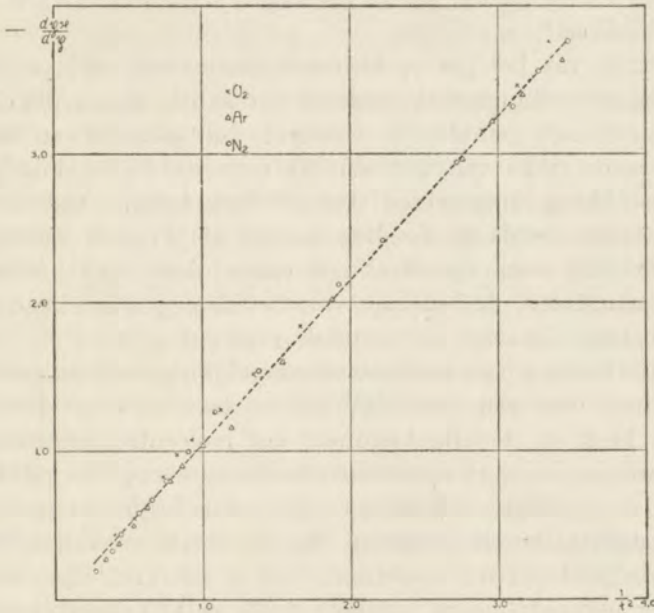


Fig. 8.

Opmerkelijk is evenwel het gedrag der waterstofbepalingen van KAMERLINGH ONNES en DE HAAS (zie fig. 7). Hierin meen ik een bevestiging te mogen zien van de toepassing van de theorie der energie-quanten voor dit gas, zooals die door SACKUR<sup>2)</sup> en op eenigzins andere wijze door KEESOM is ontwikkeld.

Volgens deze beschouwingen is het wenschelijk voor een ideaalgas in plaats van de toestandsvergelijking  $PV = RT$

1) Comm. Leiden, Suppl. N. 23 p. 127.

2) SACKUR. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 47, 1318 (1914).

Z. S. f. Electrochemie Bd. 20 p. 563 (1914).

een toestandsvergelijking van de gedaante:

$$PV = RT \left( 1 + \frac{A}{M} \cdot \frac{P^{2/3}}{T^{5/3}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

waar volgens SACKUR  $A = \frac{e}{6\pi} \frac{h^2 N^{8/3}}{R^{5/3}}$

te gebruiken <sup>1)</sup>.

SACKUR vat het gas op als een resonator volgens PLANCK, waarbij als trillingsgetal fungeert het aantal malen, dat een molecuul met gemiddelde snelheid per secunde een weg aflegt = de ribbe van den aan elk molecuul bij regelmatige rangschikking toegewezen kubus. Met behulp van deze voorstelling wordt op dezelfde manier als PLANCK dit voor de afleiding van zijn stralingsformule doet door middel der resonatoren, de entropie van het ideale gas berekend en met behulp daarvan de toestandsvergelijking (1).

Een afleiding van de toestandsvergelijking voor het geval, dat men met een werkelijk gas te doen heeft en dus te letten heeft op de uitgebreidheid der moleculen en de aantrekkingen, die deze op elkaar uitoefenen, is nog niet gelukt. Voor de geringe dichtheden kan men beginnen met te onderstellen, dat de afwijking van de ideale gaswetten, die aan de moleculaire werkingen toe te schrijven zijn, eenvoudig gesuperponeerd worden op die welke het gevolg van den quanten-invloed zijn. Op deze wijze gaat SACKUR te werk en komt dan tot een gecorrigeerde vergelijking van VAN DER WAALS

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{A}{M} \cdot \frac{P^{2/3}}{T^{5/3}} - \frac{P}{RT} \left( \frac{a}{RT} - b \right) \right] \dots (2)$$

Aan de hand van proeven, die hij met waterstof ver-

<sup>1)</sup> Volgens KEESOM zoude de waarde van  $A$  ongeveer de helft kleiner zijn, doch volgens eene mededeeling van hem aan prof. ONNES komt het hem wenschelijk voor in de uitdrukking voor  $A$  een door proeven nader te bepalen coëfficiënt op te nemen, die dan blijkens de volgende berekeningen juist ongeveer 2 zou moeten worden gesteld.

richtte en waarbij  $PV$ -waarden van dit gas bij ca.  $-253^{\circ}\text{C}$ . werden bepaald, toonde SACKUR nu aan, dat niet zooals de vergelijking van VAN DER WAALS dit zou eischen de verandering van  $PV$  met den druk lineair is, maar dat deze veranderingen bij gelijk drukverschil afnemen. Na aanbrenging van de correctie voor het tweede lid van vergelijking (2) volgens de quantentheorie wordt, zooals de dan overblijvende vergelijking VAN DER WAALS dit eischt, de  $PV$ -waarde lineair met den druk.

Twijfel aan de juistheid der proeven van SACKUR is echter niet uitgesloten, wanneer men er op let, dat de temperatuur welke hij voor het kookpunt van waterstof ter contrôle berekent, niet juist is. Anderzijds spreekt in hun voordeel, dat uit de bepalingen van KAMERLINGH ONNES en DE HAAS dezelfde waarde van de compressibiliteit volgt als die welke SACKUR vindt, en dat deze onderzoekers bij het berekenen der temperaturen uit hunne proeven eene afwijking van de waargenomene vonden, die door het verwaarloozen der quanten-correcties zou kunnen worden verklaard <sup>1)</sup>.

Met behulp van mijn experimenteele gegevens, die aan den eenen kant de vergelijking van BERTHELOT en aan den anderen kant de wet van de overeenstemmende toestanden rechtvaardigen, meen ik nu tot een andere toetsing van de vergelijking (1) te kunnen komen.

Differentiatie van (1) leidt tot:

$$\frac{dPV}{dP} = \frac{2}{3} \frac{A}{M} \cdot \frac{P^{-1/3}}{T^{2/3}} \cdot R \cdot T$$

of in gereduceerde grootheden:

$$\frac{d_{pv}}{d_p} = \frac{2}{3} \cdot \frac{AR}{M} \cdot \frac{P^{-1/3}}{T^{2/3} v_k} \dots \dots \dots (3)$$

<sup>1)</sup> KAMERLINGH ONNES en DE HAAS, Comm. No. 127c en No. 141a p. 3 volgens berekeningen van KEESOM toegevoegd.

Voor  $T = 20^{\circ}.50$  K. vind ik uit fig. 7 voor de grootte van de correctie volgens de quantentheorie (nm. het verschil der gemiddelde gereduceerde toestandsverg. van  $O_2$ ,  $N_2$  en  $Ar$  met de daaronder uitgezette gereduceerde toestandsvergelijking van  $H_2$ , zooals die door het experimenteel onderzoek van KAMERLINGH ONNES en DE HAAS is bepaald) 0.65

en voor  $T = 17^{\circ}.54$  K. voor deze correctie 1.24.

Voor dat eerste punt werkten deze onderzoekers bij een gemiddelden druk

$$P = 0.476 \text{ atm. Met } R = \frac{1}{273.09} \quad v_k = 0.00301$$

$$A = 11 \quad (\text{Cf. SACKUR l. c.}) \quad \text{en } M = 2$$

volgt uit betrekking (3) voor  $T = 20^{\circ}.50$  K. 0.75

Bij het tweede punt vind ik met  $P = 0.348$  atm. voor het deel van  $\frac{d\mu}{d\mu}$  zooals dat volgens de theorie der quanta bepaald wordt.

Voor  $T = 17^{\circ}.54$  K. 1.10 K.

De theorie der energiequanta blijkt dus in staat de afwijkingen van waterstof in het gebied der waterstofftemperaturen van de wet der overeenstemmende toestanden ook wat de grootte betreft vrijwel te verklaren.

## HOOFDSTUK III.

---

### De reproductie der temperatuurschaal beneden 0° C.

---

#### § 1. *De platina- en goud-weerstandthermometer.*

Als gebruiksinstrument is de gasthermometer met constant volume bij temperatuurmetingen steeds een moeilijk te hanteeren instrument, zoodat men er naar zal streven, het bij onderzoek van physische verschijnselen te vervangen door meetinstrumenten van anderen aard, waarvan de aanwijzingen met gasthermometerbepalingen geijkt zijn. Voor metingen boven 0° C. heeft men tot dit doel uitmuntende hulpmiddelen in de bekende temperatuurafhankelijkheid van den galvanischen weerstand en van de thermoelectrische kracht tusschen twee metalen.

Het gedrag van den galvanischen weerstand van platina boven 0° C. is uitvoerig door CALLENDAR <sup>1)</sup> onderzocht. Hij vond, dat de weerstand van een platinathermometer bij hooge temperatuur als kwadratische functie van de temperatuur is voor te stellen. Door als temperatuurcoëfficiënt te definiëren:

$$\alpha = \frac{W_{100} - W_0}{100 W_0}$$

kan met behulp van:

$$t_p = 100 \frac{W - W_0}{W_{100} - W_0}$$

---

<sup>1)</sup> Proc. Royal. Soc. 41, 231—238 (1886).  
Phil. Trans. 178, 161—230 (1887).

de platinatemperatuur gedefinieerd worden. Het verschil van deze met de ware temperatuur  $t$  is dan voor te stellen door:

$$t - t_p = 0.01 \delta \cdot t \cdot (0.01 t - 1)$$

hetgeen overeenkomt met:

$$W = W_0 (1 + at + bt^2)$$

als  $a = \alpha (1 + 0.01 \delta)$   $b = -0.0001 \alpha \delta$ .

Voor  $\alpha$  zijn bepalingen bij  $0^\circ \text{C}$ . en  $100^\circ \text{C}$ . noodig, voor  $\delta$  eene bepaling bij een andere temperatuur, waarvoor meestal het kookpunt van zwavel, dat door gasthermometer bepalingen goed bekend is, genomen wordt.

Een bijna even eenvoudig gebruik kan men bij temperatuurmetingen maken van de thermoelectrische kracht tusschen 2 metalen. Binnen betrekkelijk ruime grenzen kan het potentiaalverschil tusschen twee metalen, dat ontstaat doordat de contactplaatsen op verschillende temperaturen worden gehouden, worden voorgesteld door eene betrekking van den derden graad in het temperatuurverschil.

Bij de metingen van den galvanischen weerstand bij temperaturen onder nul graden stuit men op bekende moeilijkheden. Reeds bij  $-20^\circ \text{C}$ . houdt de kwadratische betrekking van CALLENDAR tusschen den galvanischen weerstand en de temperatuur op te bestaan <sup>1)</sup> en ook voor de voorstelling van de thermoelectrische kracht als temperatuurfunctie zijn ingewikkelder betrekkingen dan boven  $0^\circ \text{C}$ . noodig <sup>2)</sup>.

Teneinde nu het gebruik van den galvanischen weerstand voor thermometerdoeleinden mogelijk te maken, is door

<sup>1)</sup> KAMERLINGH ONNES en CLAY, Comm. Leiden N°. 95c, 95d, 99b (1907). CLAY, De galvanische weerstand van metalen en legeringen bij lage temperaturen. Diss. Leiden.

<sup>2)</sup> Comm. Leiden N°. 95a en 95f (1906). KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN.



NERNST<sup>1)</sup> een methode aangegeven, die door HENNING<sup>2)</sup> is uitgebreid. Zoo men te doen heeft met temperaturen, die niet lager zijn dan ze met vloeibare zuurstof bereikt kunnen worden, blijkt het mogelijk den weerstand van twee thermometers van eenzelfde metaal op elkaar om te rekenen. Noemt men de verhouding van den weerstand tot dien bij 0° C, bij eenzelfde temperatuur, voor den eenen thermometer  $W_1$  en voor den anderen  $W_2$ , dan kan volgens NERNST hun verschil worden voorgesteld door:

$$\Delta W = z (1 - W_1)$$

en volgens HENNING door:

$$\Delta W = N (1 - W_1) + M (1 - W_1)^2$$

De regel van NERNST volgt onmiddellijk uit den regel, die oorspronkelijk door MATTHIESEN voor weerstanden tusschen 0° C. en 100° C. is afgeleid en volgens welke, het verschil van twee weerstanden van dezelfde afmetingen van eenzelfde metaal met een verschillend gehalte aan een bijgemengd metaal onafhankelijk van de temperatuur is. De toepasselijkheid van dezen regel op het gebied der lage temperaturen werd door FLEMING bij het afdalen tot -190° C. aangetoond. Wat de uitbreiding van den regel tot het geheele gebied der lage temperaturen betreft, vonden KAMERLINGH ONNES en CLAY<sup>3)</sup>, dat wel is waar bij de temperaturen, die men met vloeibare waterstof verkrijgt, de additieve weerstand niet meer geheel dezelfde is als bij de minder lage temperaturen, maar dat toch de formule

$$w_T = w'_T + px \dots \dots \dots (1)$$

door welke zij het verschil van den weerstand  $w'_T$  van een draad van het zuivere of ideale materiaal bij  $T$  en den weerstand  $w_T$  van een draad van dezelfde afmetingen van

1) Ann. der Phys. 36 295. (1911)

2) Ann. der Phys. 40. 365. 1913.

3) Comm. Leiden n°. 97c Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amst., Juni 1907.

een materiaal met gehalte  $x$  aan bijmengsel voorstelden, stellig in eerste benadering een beeld geeft van den invloed, dien kleine bijmengselen op de verandering van den weerstand met de temperatuur uitoefenen <sup>1)</sup>.

Noemt men nu bij  $0^\circ \text{C}$ .  $W'_{01}$  en  $W'_{02}$  den weerstand van twee volkomen zuivere draden en  $W_{01}$ ,  $W_{02}$  die van twee gemeten draden, wanneer bij den eenen draad het gehalte  $x_1$  en de coëfficiënt  $p_1$  en bij den tweeden deze grootheden  $x_2$  en  $p_2$  zijn, dan zal volgens de formule van ONNES en CLAY

$$\begin{aligned} W_{01} &= W'_{01} + p_1 x_1 \dots\dots\dots (2) \\ W_{02} &= W'_{02} + p_2 x_2. \end{aligned}$$

Verder zal

$$\begin{aligned} (W_t)_1 &= W'_{01} f(t) + p_1 x_1 \dots\dots\dots (3) \\ (W_t)_2 &= W'_{02} f(t) + p_2 x_2 \end{aligned}$$

zijn, waar de temperatuurfunctie  $f(t)$  de door  $W_0$  gedeelde weerstand is. Herleidt men verder de waarden van den weerstand bij  $0^\circ \text{C}$ .  $W_{01}$  en  $W_{02}$  voor beide draden op één Ohm, dan heeft men:

$$(W_t)_2 - (W_t)_1 = (p_2 x_2 - p_1 x_1) [1 - f(t)].$$

$$\text{Nu is volgens (3) } f(t) = \frac{(W_t)_1 - p_1 x_1}{W'_{01}}$$

$$\text{en volgens (2) } W'_{01} = W_{01} - p_1 x_1$$

$$\text{en voor } W_{01} = 1 \text{ Ohm} \quad W'_0 = 1 - p_1 x_1$$

$$\text{dus} \quad f(t) = \frac{(W_t)_1 - p_1 x_1}{1 - p_1 x_1}$$

$$\text{en} \quad (W_t)_2 - (W_t)_1 = (p_2 x_2 - p_1 x_1) \left[ \frac{(W_t)_1 - p_1 x_1}{1 - p_1 x_1} \right] =$$

$$\frac{p_2 x_2 - p_1 x_1}{1 - p_1 x_1} [1 - (W_t)_1]$$

of  $\Delta W = \alpha [1 - W_1]$  zoodat dus de waarde  $\alpha$  in de relatie van NERNST wordt

$$\alpha = \frac{p_2 x_2 - p_1 x_1}{1 - p_1 x_1}$$

<sup>1)</sup> Door latere metingen van CLAY werd de waarde van  $p$  voor het geval van goud met zilver als bijmengsel bepaald.

Door HOLST <sup>1)</sup> is aangetoond, dat de betrekking van NERNST, zoo geen grootere nauwkeurigheid dan  $\frac{1}{20}^{\circ}$  geëischt wordt, kan gebruikt worden, terwijl bij gebruik van de betrekking van HENNING eene nauwkeurigheid van ongeveer  $\frac{1}{50}^{\circ}$  bereikt wordt.

Beide betrekkingen nu, die van NERNST en van HENNING, zijn geldig, zooals reeds gezegd tot de temperaturen die met vloeibaar gemaakte zuurstof kunnen bereikt worden, dus tot ca. — 217° C., ofschoon reeds hier merkwaardige afwijkingen zich voordoen <sup>2)</sup>. De beteekenis, die de twee bovengenoemde betrekkingen hebben voor de temperatuurmeting bij lage temperaturen, maakte een onderzoek naar hunne geldigheid in een lager temperatuurgebied gewenscht, waarvan de resultaten in het volgende medegedeeld zullen worden.

Voor het bereiken van standvastige temperaturen tusschen — 217° C. en het kookpunt van waterstof werd de door KAMERLINGH ONNES geconstrueerde waterstofdamperystaat gebruikt, waarin met behulp van electrisch gestookten waterstofdampp voldoende standvastige temperaturen bereikt kunnen worden <sup>3)</sup>. Met behulp van deze cryostaat en in baden van vloeibaar gemaakte chloormethyl, ethyleen, zuurstof en waterstof heb ik twee weerstanden van platina en twee van goud met een gasthermometer gevuld met helium vergeleken. De weerstanden waren daartoe op buizen van porcelein, waarin een dubbele schroefdraad gebakken was, gewonden. Voor het gebruik bij deze temperaturen zijn deze draden van thermische nawerking ontdaan, door ze herhaaldelijk afwisselend in vloeibare lucht te dompelen en daarna electrisch roodgloeiend te verwarmen. Een dergelijke voorbehandeling is noodzakelijk, opdat door afkoeling op lage temperatuur de weerstand bij 0° C. constant zal blijven.

De platinadraden waren vervaardigd uit platina dat door de firma HERÆUS in Hanau als chemisch zuiver

1) Comm. Leiden N°. 148. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1915, p. 603.

2) Comm. Leiden N°. 141a.

3) Comm. Leiden N°. 151a Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1916.

geleverd was. Voor de goudraden ben ik den heer Dr. HOITSEMA tot dank verplicht, die me daartoe zuiver muntgoud verschafte. Ze werden, door bemiddeling van den heer Dr. HOLST, over nieuwe diamanten getrokken in de werkplaatsen van de firma N. V. PHILIPS Gloeilampenfabriek in Eindhoven. De diameter van een draad van elke soort ( $Pt_{1915\ VI}$  en  $Au_{1915\ B}$ ) was 0,1 m.M., die van de andere ( $Pt_{1915\ I}$  en  $Au_{1915\ A}$ ) 0,05 m.M. In de volgende tabel vindt men de resultaten van dit onderzoek voor goud en platina. De daar opgegeven waarden van den weerstand werden verkregen door metingen deels met behulp van een thermokrachtvrij compensatietoestel van DIESELHORST, deels door meting volgens KOHLRAUSCH-methode van de overgrijpende nevensluiting.

TABEL XVIII.  
De weerstand van goudraden.

$\theta$	$T$	$W_A$	$(W/W_0)_A$	$\theta$	$T$	$W_B$	$(W/W_0)_B$
0°.00	273°.09	2.8845	1.00000	0°.00	273°.09	12.161	1.00000
-61.87	211.22	2.1797	.75565	-61.87	211.22	9.1890	0.75562
84.97	188.12	1.9166	.66443	84.97	188.12	8.0822	0.66460
102.22	170.87	1.7200	.59628	102.22	170.87	7.2556	0.59664
130.28	142.81	1.3992	.48507	130.28	142.81	5.9062	0.48567
145.76	127.23	1.2194	.42273	145.76	127.23	5.1500	0.42349
164.37	108.72	1.0028	.34764	164.37	108.72	4.2388	0.34855
183.95	89.14	0.76900	.26660	183.95	89.14	3.2565	0.26778
205.31	67.78	0.50756	.17596	205.31	67.78	2.1566	0.17734
208.18	64.91	0.47204	.16365	208.18	64.91	2.0075	0.16508
216.26	56.83	0.37226	.12906	216.26	56.83	1.5853	0.13036
222.78	50.31	0.29220	.10130	222.78	50.31	1.24664	0.10251
236.80	36.29	0.13462	.04667	236.79	36.30	0.58166	0.04783
240.25	32.84	0.10204	.03538	240.26	32.83	0.44276	0.03641
243.68	29.41	0.07363	.02553	243.67	29.42	0.32277	0.02654
245.80	27.29	0.05882	.02039	245.80	27.29	0.25856	0.02126
242.57	20.52	0.02436	.00845	252.57	20.52	0.11073	0.009105
255.01	18.08	0.01712	.00594	255.01	18.08	0.079576	0.006544

TABEL XIX.  
De weerstand van platinadraden.

$\theta$	$T$	$W_{1915 \text{ I}}$	$W/W_0$	$\theta$	$T$	$W_{1915 \text{ VI}}$	$W/W_0$
0° 00	273° 09	57.849	1.00000	0° 00	273° 09	20.430	1.00000
-23.01	250.08	52.579	0.90890	-23.01	250.08	18.564	0.90867
43.02	230.07	47.961	0.82907	43.02	230.07	16.924	0.82839
61.30	211.79	43.702	0.75545	61.30	211.79	15.415	0.75453
103.72	170.07	33.908	0.58615	103.02	170.07	11.945	0.58468
112.72	160.37	31.601	0.54627	112.72	160.37	11.128	0.54469
120.83	152.26	29.663	0.51277	120.83	152.26	10.442	0.51111
130.37	142.72	27.370	0.47313	130.37	142.72	9.629	0.47132
143.65	129.44	24.159	0.41762	143.65	129.44	8.493	0.41570
183.95	89.14	14.234	0.24605	183.95	89.14	4.9799	0.24375
187.11	85.98	13.449	0.23249	187.11	85.98	4.7018	0.23014
195.88	77.21	11.266	0.14975	195.88	77.21	3.9294	0.19223
205.31	67.78	8.9430	0.15459	205.31	67.78	3.1074	0.15210
208.18	67.91	8.2499	0.14261	208.18	64.91	2.8625	0.14011
212.05	61.04	7.3278	0.12667	212.05	61.04	2.5373	0.12419
216.16	56.83	6.3398	0.10959	216.26	56.83	2.1869	0.10704
222.78	50.31	4.8753	0.084278	236.81	36.28	0.75768	0.037087
228.71	44.38	3.6739	0.063510	240.26	32.83	0.58722	0.028743
229.26	43.83	3.5726	0.061757	241.78	31.31	0.52036	0.025470
229.31	43.78	3.5615	0.061566	243.21	29.88	0.46372	0.022698
230.00	43.09	3.4302	0.059297	245.79	27.30	0.37198	0.018208
231.70	41.39	3.1247	0.054016	252.51	20.58	0.2078	0.010172
233.61	39.48	2.7955	0.048324	252.57	20.52	0.2064	0.010102
236.80	36.29	2.2881	0.039554	252.57	20.52	0.2063	0.010098
236.84	36.25	2.2807	0.039425	252.59	20.50	0.2062	0.010093
240.26	32.83	1.8059	0.031219	252.68	20.31	0.2046	0.010015
241.77	31.32	1.6152	0.027921	252.84	20.25	0.2021	0.0098924
243.21	29.88	1.4575	0.025195	255.01	18.08	0.1706	0.0083504
243.67	29.42	1.4030	0.024253	258.91	14.18	0.1340	0.0065589
244.69	28.40	1.3030	0.022524				
245.79	27.30	1.1917	0.020618				
252.47	20.62	0.7251	0.012535				
252.57	20.52	0.7182	0.012415				
252.59	20.50	0.7180	0.012412				
254.05	19.04	0.6499	0.011235				
255.01	18.08	0.6108	0.010559				
256.15	16.94	0.5713	0.0098758				
257.73	15.36	0.5253	0.0090808				
258.89	14.20	0.4974	0.0085984				

In de eerste kolom van deze tabellen vindt men de temperatuur op de Avogadro-schaal, die uit de temperatuur volgens den gasthermometer is verkregen door aanbrenging van de correcties, zooals die volgen uit de isothermenbepalingen van KAMERLINGH ONNES <sup>1)</sup> voor helium. De temperaturen op den gasthermometer zijn berekend met den spanningscoëfficiënt 0.0036614. De nauwkeurigheid van de metingen kan op 0.01 graad in de temperatuur gesteld worden voor de bepalingen hooger dan  $-216^{\circ}\text{C}$ . en voor die lager dan  $-250^{\circ}\text{C}$ . Deze zijn in dezelfde cryostaat gemeten, waarin de verschillen tusschen de gasthermometerschalen der verschillende gassen bepaald zijn. Voor de temperatuurregeling kon daarvoor verwezen worden naar de diagrammen op pg. 52. Van de nauwkeurigheid der temperatuurmetingen, tusschen het gebied, dat met vloeibare zuurstof en vloeibare waterstof bestreken kan worden, in de cryostaat waarin voor het bereiken der temperaturen waterstofdamp gebruikt werd, krijgt men uit de onderstaande diagrammen een indruk. Het blijkt, dat de standvastigheid in temperatuur voor deze cryostaat op c.a.  $\frac{1}{50}$  graad gesteld mag worden.

De tweede kolom geeft de temperaturen in Kelvingraden

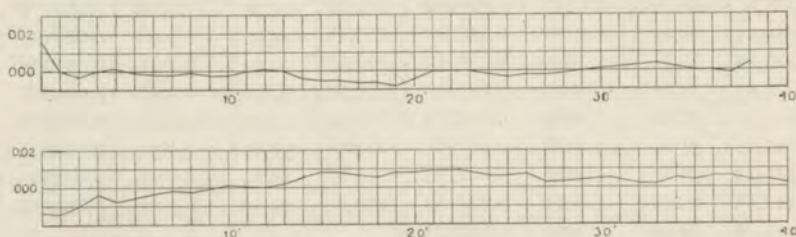


Fig. 9. Diagrammen temperatuurregeling waterstofdampcryostaat.

waarbij als absoluut nulpunt  $-273^{\circ}.09\text{C}$ . is genomen. In de derde kolom vindt men den weerstand in Ohms en in de vierde kolom, de verhouding van dezen weerstand

<sup>1)</sup> Comm. Leiden N°. 102b (1907)

tot dien bij  $0^{\circ}\text{C}$ . De bepaling van den weerstand bij  $0^{\circ}\text{C}$ . geschiedde op volkomen dezelfde wijze als door CLAY en MEILINK in hunne dissertaties is opgegeven.

Bovenstaande gegevens, die waarden van  $W/W_0$  bij gelijke temperatuur gemeten bevatten voor goud en platina, kunnen nu gebruikt worden voor een onderzoek, in hoeverre de betrekking van HENNING en van NERNST ook voor goud geldt, en ook in welk temperatuurgebied. Daartoe zijn in de volgende tabellen voor beide draden

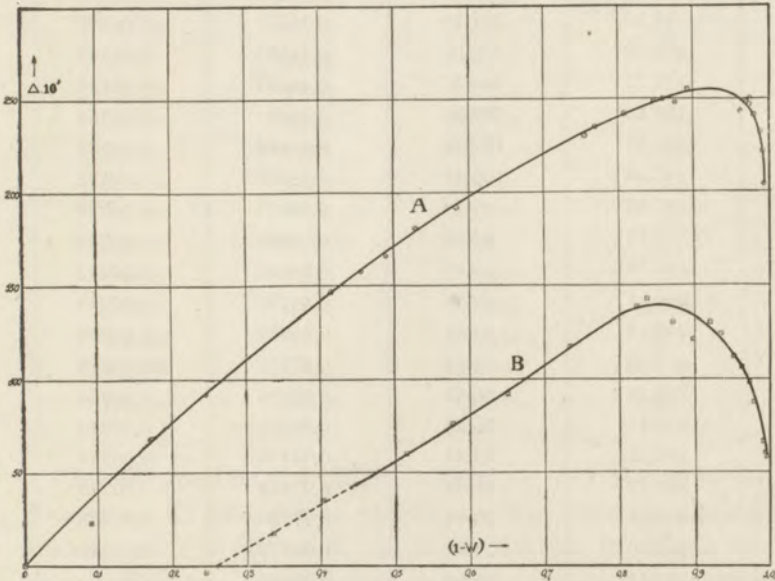


Fig. 10.

opgenomen  $\Delta(W/W_0)$  als functie van  $1 - \frac{W}{W_0}$  voor de beide goud- en platina-draden en in de onderstaande figuren zijn deze graphisch voorgesteld.

## T A B E L XXI.

Platina.

$\theta$	$T$	$\left[1 - \frac{W_0}{W}\right]_{VI}$	$\Delta \frac{W_0}{W}$
0°.00	273°.09	0.00000	0.00000
- 23.01	250.08	0.09133	0.00023
43.02	230.07	0.17161	0.00068
61.30	211.79	0.24547	0.00092
103.02	170.07	0.41532	0.00147
112.72	160.37	0.45531	0.00158
120.83	152.26	0.48889	0.00166
130.37	142.72	0.52868	0.00181
143.65	129.44	0.58430	0.00192
183.95	89.14	0.75625	0.00230
187.11	85.98	0.76986	0.00235
195.88	77.21	0.80726	0.00242
205.31	67.78	0.84790	0.00249
208.18	64.91	0.85989	0.00250
212.05	61.04	0.87581	0.00248
216.26	56.83	0.89296	0.00255
236.81	36.28	0.96291	0.00243
240.26	32.83	0.97196	0.00248
241.78	31.31	0.97453	0.00245
243.21	29.88	0.97730	0.00250
245.79	27.30	0.98179	0.00241
252.51	20.58	0.98983	
252.57	20.52	0.98990	0.00231
252.57	20.52	0.98990	0.00232
252.59	20.50	0.98991	
252.68	20.31	0.98999	
252.84	20.25	0.99011	
255.01	18.08	0.99266	
258.91	14.18	0.99344	0.00204



## TABEL XXI.

Goud.

$\theta$	$T$	$\left(1 - \frac{W}{W_0}\right)_B$	$\Delta \frac{W}{W_0}$
0° 00	273° 09	0.00000	
— 61.87	211.22	0.24438	— 00004
84.97	188.12	0.33540	+ 17
102.22	170.78	0.40336	35
130.28	142.81	0.51433	60
145.76	127.33	0.57651	76
164.37	108.72	0.65145	92
183.95	89.14	0.73222	118
205.31	67.78	0.82366	138
208.18	64.91	0.83492	143
216.26	56.83	0.86964	130
222.78	50.31	0.89749	121
236.80	36.29	0.95217	112
240.25	32.84	0.96359	106
243.68	29.41	0.97346	98
245.80	27.29	0.97874	87
252.57	20.52	0.99090	66
255.01	18.08	0.99346	+ 0.0060

Voor de gouddraden blijkt de formule van HENNING tot  $T = 64.91$  K. gebruikt te mogen worden, voor de platina-draden tot  $T = 56.83$  K. Ik meen daarom te mogen besluiten, dat men, voor thermometrische doeleinden gebruik makende van de formule van HENNING over een uitgestrekter temperatuurgebied dan tot  $-217^\circ$  C. tot een juistere temperatuurschaal komt, zoo men van platinadraden en niet van gouddraden als weerstandsthermometers gebruik maakt.

Opmerkelijk is de knik, welke deze krommen zoowel voor goud als voor platina vertoonen

Bepalen wij ons tot den gebruikten platinadraad, zoo blijkt dat het karakter van  $\Delta W$  als functie van  $t$  uitgedrukt sterk afwisselt, al naar de draden, die met elkaar vergeleken wor-

den. In eerste benadering kan men tusschen  $0^{\circ}\text{C.}$ — $183^{\circ}\text{C.}$   $\Delta W$  beschouwen als evenredig met  $t$  of met  $1 - W_1$  met een nauwkeurigheid van  $\frac{1}{20}$  graad zooals opgemerkt is. Wil men een betere aansluiting verkrijgen of het temperatuurgebied uitbreiden, dan moet men voor elk der draden een afzonderlijk onderzoek bij lage temperatuur verrichten, zoodat eene constante meer beschikbaar komt. Men moet dan in de kwadratische formule die CLAY opgeeft <sup>1)</sup>, evenals in die van HENNING <sup>2)</sup>, de beide constanten als arbitrair beschouwen en dus minstens twee bepalingen bij lagere temperatuur verrichten.

Wil men nog verder gaan, dan moet men ook voor elk stel draden een afzonderlijk onderzoek inrichten.

KAMERLINGH ONNES en HOLST <sup>3)</sup> hebben er reeds op gewezen dat verschillende platinadraden in het gebied der laagste temperaturen, die met vloeibaar gemaakte zuurstof bereikt kunnen worden, zoo men de verschillen in graden van een rechte lijn  $t = 243 + 243 \frac{W}{W_0}$  uitzet als temperatuurfunctie, een verloop vertoonen dat er op wijst, dat beneden deze temperaturen in de temperatuurafhankelijkheid van platina merkwaardige veranderingen optreden. Als uitbreiding van de l. c. gegeven krommen druk ik hieronder af, een kromme (zie fig. 11), die toont hoe bij nog lagere temperaturen de afwijkingskromme van deze rechte lijn wordt. Het steile verloop, waarvan de aanvang reeds in de figuur van ONNES en HOLST valt op te merken, van deze kromme

<sup>1)</sup> Zooals de formule in Jahrb. Rad. u. Electr. 12, p. 261, 1915 opgegeven is, is zij wel een kwadratische formule, doch met slechts één arbitraire constante, daar in  $\Delta W = C(\alpha t + \beta t^2)$ ,  $\alpha = 0.0039164$  en  $\beta = 0.009427 \cdot 10^{-4}$  opgegeven wordt en  $C$  uit eene meting in vloeibare zuurstof te bepalen is.

De kromme heeft de bolle zijde naar de  $t$  as gekeerd, er zijn echter ook draden waarbij de holle zijde naar de  $t$  as gekeerd is.

<sup>2)</sup> Zooals ook gedaan is door KAMERLINGH ONNES en HOLST in Comm. N<sup>o</sup>. 141a p. 10.

<sup>3)</sup> Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 141a.

doet duidelijk zien, dat bij een temperatuurbepaling aan de hand van de formule  $t = 243 + 243 \frac{W}{W_0}$  en een afwijkingsskromme (zooals door KAMERLINGH ONNES en HOLST

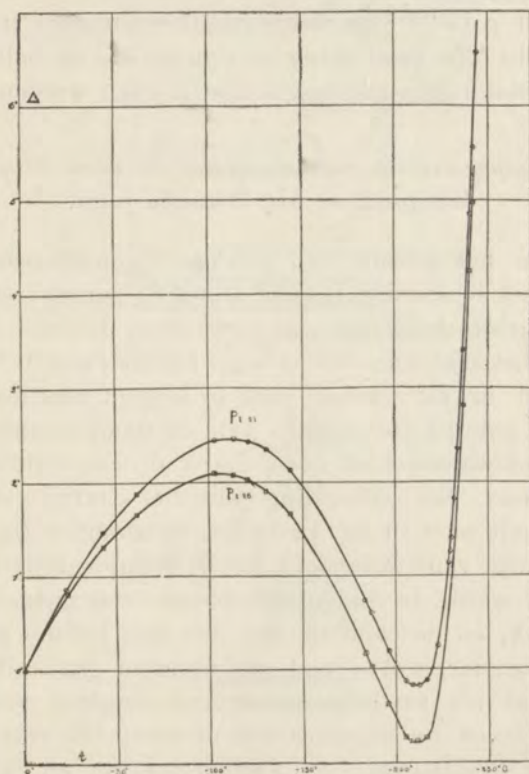


Fig. 11.

is voorgesteld doch dan ook slechts tot  $-217^{\circ}$  C.) hier niet de gewenschte nauwkeurigheid bereikt kan worden.

Mijne ervaringen samenvattend, kom ik tot de volgende conclusies:

1°. De formule van HENNING en nog minder die van NERNST is in staat, om in een gebied veel lager dan de temperaturen die met vloeibare zuurstof bereikt kunnen

worden, het verschil tusschen twee weerstanden (2 goud-weerstanden of 2 platina-weerstanden) op elkaar om te rekenen.

2°. Voor temperatuurberekening uit den weerstand is in dit gebied een lineaire betrekking met een daarbij behorende afwijkingskromme niet te gebruiken.

3°. Het gebruik van weerstandsthermometers in dit gebied eischt dus eene ijking in punten die op betrekkelijk korten afstand van elkaar gekozen moeten worden.

## § 2. *Dampspanning van waterstof en neon tusschen het kookpunt en het kritische punt.*

Nu aan het gebruik van platina- of goudthermometers, juist in het temperatuurgebied tusschen zuurstof en waterstof zoo groote bezwaren zijn verbonden, doet zich de vraag voor, of het niet mogelijk is langs anderen weg de temperatuurschaal in dit gebied vast te leggen. Daartoe heb ik getracht, gebruik te maken van de dampspanningsbepalingen van waterstof en neon, die ik als temperatuurfunctie heb bepaald. Een afbeelding van den daarbij gebruikten toestel vindt men in fig. 12 In het vacuumglas  $B_N$ , waarin met behulp van waterstofdamp de temperatuur constant gehouden wordt, bevinden zich binnen een metaalblok het reservoir  $h_1$  en de capillair van den met helium gevulden gasthermometer samen met een wijderen glascapillair, geconstrueerd als gasthermometer van constant volume en dienende voor de bepaling van de temperatuurverdeeling langs den capillair van den gasthermometer en verder het bolletje  $S$ , dat gebruikt wordt om de gecondenseerde waterstof of neon op te nemen. Het gas, dat zich onder hoogen druk in het reservoir  $R_1$  bevindt, kan door middel van de pipet  $P_1$  (tusschen de kranen  $K_{W_1}$  en  $K_{W_2}$ ) overgebracht worden in de persbuis  $P$  en den differentiaalmanometer  $M$ . De persbuis  $P$  en de differentiaalmanometer  $M$  staan parallel geschakeld samen in verbinding met het vloeistofbolletje  $S$  in de cryostaat. Beide zijn  $U$ -vormig gebogen en halverwege met kwik gevuld. Na toelating van gas aan de eene

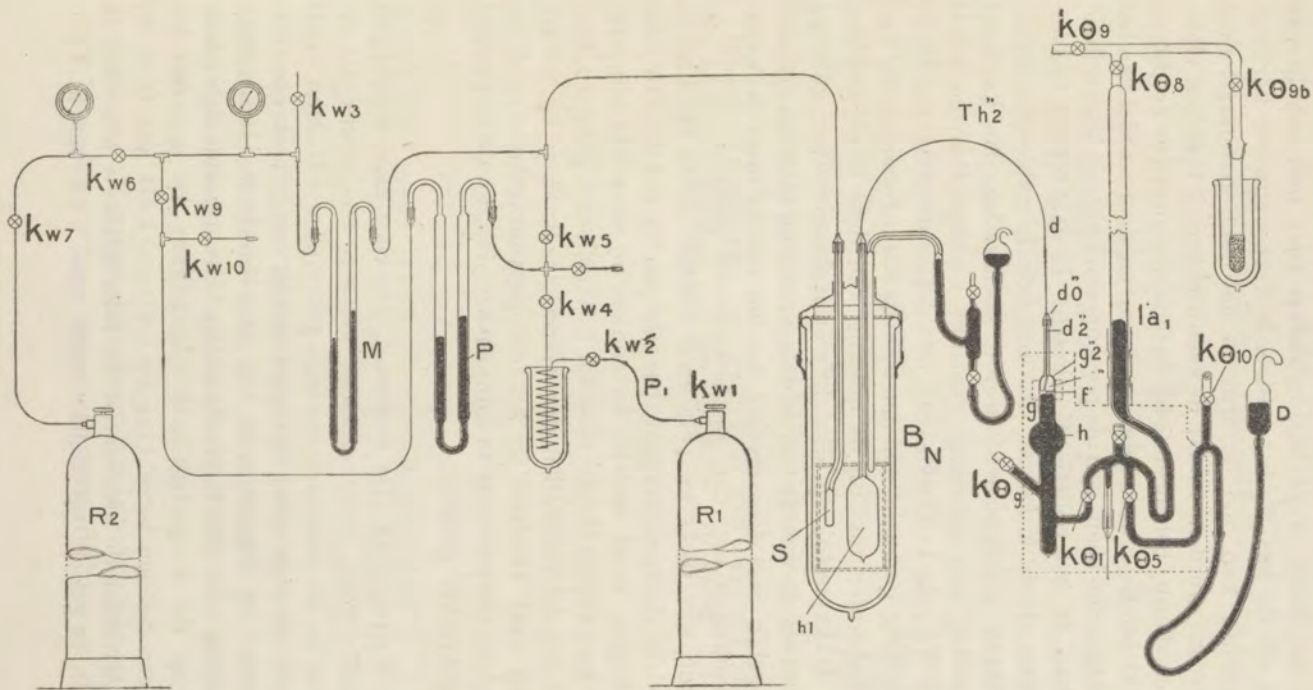


Fig. 12.

zijde tot beide wordt op de andere zijde met behulp van lucht uit de bus  $R_2$  het gestoorde drukevenwicht hersteld. Geleidelijk kan zoo de druk in het dampspanningstoestel opgevoerd worden, totdat de evenwichtsdruk tusschen vloeistof en damp, behoorende bij de temperatuur in de cryostaat, bereikt is.  $K_{W_5}$  wordt dan gesloten en door middel van het gecalibreerde been van de persbuis een bekende hoeveelheid vloeistof in het bolletje  $S$  gebracht. Is dan tevens de temperatuur in de cryostaat, die met behulp van een platina-weerstand gecontrôleerd wordt, standvastig, dan kan met de meting een aanvang gemaakt worden. Daartoe wordt langs  $K_{W_3}$  de luchtzijde van den differentiaalmanometer in verbinding gebracht met den openstandaard-manometer van het Laboratorium. Bij de aflezing van deze moet dan nog het drukverschil op den differentiaalmanometer gevoegd worden om de waarde van de dampspanning te leeren kennen.

Tegelijk met deze meting werden een of meer temperatuurmetingen met den gasthermometer verricht.

Voor een reeks temperaturen werden op de beschreven wijze de dampspanningen bepaald en bij enkele van deze bepalingen werd daarbij bovendien bij eenzelfde temperatuur met verschillende vloeistof hoeveelheden gemeten, ten einde uit de verschillen der evenwichtsdrukken bij weinig en bij veel vloeistof in het dampspanningsbolletje  $S$  bij eenzelfde temperatuur te kunnen besluiten tot de zuiverheid der gebruikte gassen.

a) Waterstof. De waterstof, die voor deze bepalingen gebruikt werd, werd afgetapt uit een bus, zooals die in Leiden in de waterstofcirculatie gebruikt wordt. Men vindt in onderstaande tabel de samenvatting van de verkregen uitkomsten. De temperaturen zijn met behulp van de Leidsche correcties voor den internationalen heliumthermometer herleid op de Avogadroschaal voor helium. De opgaven der drukken hebben betrekking op int. cms. kwik van  $0^\circ$  C. en op internationale atmosferen, de internationale atmosfeer te Leiden is gesteld op 75,948 locale cms. kwik van  $0^\circ$  C.

TABEL XXII.

Dampspanning van waterstof.

N <sup>o</sup> .	$\theta$	$T$	$p$ in int. cms.	$p$ in int. atm.
I.	- 248. <sup>o</sup> 50 K.	24. <sup>o</sup> 59 K.	2199.2	2.8937
II.	247.48	25.61	2679.9	3.5262
III.	246.65	26.44	3198.1	4.2080
IV.	245.87	27.22	3706.1	4.8770
V.	245.80	27.29	3762.8	4.9524
VI.	245.68	27.41	3842.7	5.0566
VII.	244.70	28.39	4754.7	6.2561
VIII.	243.22	29.87	6015.1	7.9148
IX.	241.73	31.36	7484.2	9.8476

Wat de bepalingen met weinig of veel vloeistof betreft, kan volstaan worden met de volgende gegevens.

TABEL XXIII.

$T$	$p$ int. atm.	hoeveelheid
31. <sup>o</sup> 36 K.	9.8476	weinig vloeistof
31.35	9.8431	veel vloeistof
27.22	4.8770	weinig vloeistof
27.22	4.8759	veel vloeistof

Deze verschillen zijn in grootte van de orde van de temperatuurschommelingen van de cryostaat, en vertoonen geen stelselmatig verloop, zooals bij verontreiniging van de waterstof het geval zou moeten zijn.

b) Neon. Met hetzelfde toestel en op dezelfde wijze te werk gaande werden voor neon een reeks van damp-

spanningsbepalingen verricht, alleen met dit verschil, dat voor drukken hooger dan 20 atm. gebruik gemaakt werd van den gesloten waterstofmanometer *M* 60 Temperaturen op de Avogadro-schaal voor helium.

TABEL XXIV.

Dampspanningen van neon.

N <sup>o</sup> .	$\theta$	$T$	$p_{\text{coex. int. atm.}}$
I.	-243°.69	29°.40	1.888
II.	241.77	31.32	2.980
III.	240.25	32.84	4.173
VI.	236.82	36.27	7.970
V.	233.60	39.49	13.213
VI.	231.71	41.38	17.428
VII.	229.26	43.83	24.305
VIII.	228.66	44.43	26.049

Bij eene bepaling bij 43°.83 K. bleek, dat bij vermeerdering van de hoeveelheid vloeistof de druk vrij sterk opliep, waaruit men mag besluiten, dat de zuiverheid van het neon minder groot was dan van de gebruikte waterstof. Gevonden werd bij  $T = 43^{\circ}.83 K$ .

TABEL XXV.

$p_{\text{coex. in Atm.}}$	hoev. gas.
24.240	12 c.c.
.300	226 c.c.
.355	393 c.c.
.409	550 c.c.



§ 3. *Dampspanningen van zuurstof, stikstof en waterstof beneden het kookpunt.*

Het onderzoek aangaande de dampspanningen van waterstof en neon, dat in de voorgaande bladzijden is meege-  
deeld, had ten doel door bepalingen van de dampspan-  
ningen der beide genoemde gassen vaste punten op de  
temperatuurschaal op gemakkelijker wijze dan door den  
galvanischen weerstand kan geschieden vast te leggen.  
KAMERLINGH ONNES en BRAAK hebben tot dat doel in  
een ander temperatuurgebied dampspanningsbepalingen  
met zuurstof verricht, die naast dit doel voornamelijk  
beoogden, door nauwkeurige bepaling van het kookpunt  
van zuurstof een gemakkelijk te reproduceeren standaard-  
punt bij lage temperaturen te verkrijgen. In wezen is dit  
alles van denzelfden aard als het bepalen van vaste punten  
bij hooge temperaturen, zooals het bepalen van het smelt-  
punt van goud en palladium en van het kookpunt van  
zwavel. Naast een op deze manier vastleggen van de tem-  
peratuurschaal hebben bepalingen van dampspanningen  
van verschillende gassen evenwel ook beteekenis voor  
het gebruik, dat men van dampspanningstoestellen als  
thermometers kan maken. Gedeeltelijk tot dat doel  
werden dan ook door KAMERLINGH ONNES en KEESOM de  
dampspanningen van waterstof bepaald. Een uitbreiding in  
het gebruik van dampspanningsbepalingen door bepalingen  
met andere gassen was wenschelijk en ik heb daarom  
dampspanningsbepalingen aan stikstof gedaan en tevens  
heb ik het onderzoek van KAMERLINGH ONNES en BRAAK  
omtrent zuurstof uitgebreid over een uitgestrekter gebied  
van temperatuur.

Dit onderzoek geschiedde met ongeveer denzelfden toestel  
als door BRAAK is gebruikt, waaraan ik echter zooals in  
fig. 13 is te zien eenige veranderingen heb aangebracht.  
Terwijl bij BRAAK de verbinding tusschen de manometer-  
beenen uit caoutchoucslang bestond en het eene been geopend  
was, heb ik er de voorkeur aan gegeven den dampspannings-

toestel in den vorm te gebruiken zooals die het eerst door

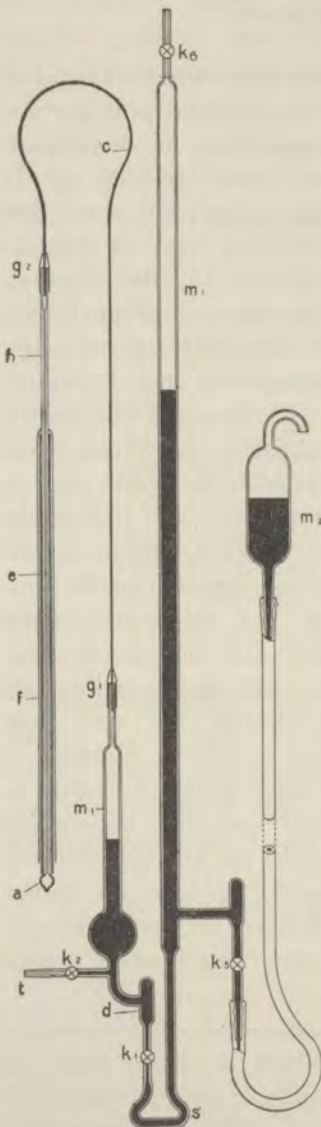


Fig. 13.

te onderzoeken wenscht, gespoeld te hebben, wordt gevuld

HOLST bij zijn dampspanningsmetingen aan chloormethyl is gebezigd. Door openen van de kraan  $K_1$  kan met de kwikpeer  $M_2$  een zuil kwik in den manometer gebracht worden die met de dampspanning van het vloeibaar gemaakte gas evenwicht maakt. Kraan  $K_6$  stelt in staat den manometer als gesloten of als open manometer te gebruiken. In het eerste geval wordt de ruimte in  $M_1$  boven het kwik met een Toeplerpomp geëvacueerd en kraan  $K_6$  gesloten. Door afsluiting van  $K_1$  en het op laten stijgen van kwik tot aan  $K_6$  kan men zich tijdens de meting er van vergewissen, of dit vacuum werkelijk goed gebleven is.

Om den dampspanningstoestel te vullen wordt deze met behulp van het slijpstuk  $t$  aangesloten aan den vulstoestel, waaraan zijdelings een Toeplerpomp is verbonden. Zoodoende kan de toestel zorgvuldig vacuum gepompt worden en met behulp van een in vloeibare lucht geplaatsten vochtvanger gedroogd worden. Na verschillende malen den toestel met het gas, dat men

en kraan  $K_2$  gesloten. Door openen van kraan  $K_1$  en  $K_5$  laat men nu het kwik boven de kraan  $K_2$  stijgen en sluit deze met een weinig kwik, dat men er onder overdruk door laat stoomen. Om bij het gebruik van den toestel over eenige meerdere bewegelijkheid der deelen ten opzichte van elkaar te beschikken, is het reservoirtje  $A$ , dat op lage temperatuur wordt gebracht met behulp van een kopercapillair  $C$ , aan het korte manometerbeen  $M_1$  verbonden. De glascapillair  $E$ , tusschen  $A$  en den kopercapillair, is met een goed geleidenden roodkoperen mantel  $F$  omhuld, die boven den vloeistofspiegel van het bad uitsteekt, en zoodoende er zorg voor draagt, dat werkelijk het reservoir  $A$ , dat zich naast den gastermometer bevindt, de laagste temperatuur van den geheelen toestel heeft. Bij de metingen werd door omwoelen met wol de kwikzuil op gelijkmatige temperatuur gehouden. Deze temperatuur werd met twee thermometers bepaald teneinde de hoogte der kwikzuilen op  $0^\circ \text{C}$ . te kunnen herleiden.

De temperatuurmeting geschiedde met een heliumgas-thermometer van constant volume, die ook bij de bepaling van de dampspanning van waterstof en neon is gebruikt. De aflezingen van dezen thermometer werden evenals daar met behulp van de Leidsche correcties op de absolute schaal herleid.

a) Stikstof. De stikstof was van denzelfden voorraad, die gediend heeft bij de in Hoofdstuk II vermelde differentiaal-thermometerbepalingen  $H_2-N_2$ . Bij bepalingen van de dampspanning met veel en met weinig vloeistof kon geen verschil worden waargenomen, zoodat de zuiverheid van de stikstof buiten twijfel staat. In de volgende tabel zijn de uitkomsten van de metingen met stikstof samengevat:

## TABEL XXV.

Dampspanning van stikstof.

N <sup>o</sup> .	$\theta$	$T_k$	$p$ in int. cms.	$p_{\text{Siemens}}$
1	-188°.88 C.	84°.21 K.	1591.1	1606
2	190.66	82.43	1334.4	1353
3	193.91	79.18	938.6	950.2
4	195.84	77.25	751.9	760.1
5	198.26	74.83	561.3	552.0
6	201.55	71.54	361.6	363.0
7	204.69	68.40	228.37	227.8
8	208.58	64.51	120.90	122.0
9	213.14	59.95	46.95	45.71
10	215.20	57.89	28.82	27.70

In de eerste plaats is het van belang aan de hand van deze bepalingen na te gaan, hoe ze bij verschillende andere metingen aansluiten. In aanmerking voor deze vergelijking komen de door CROMMELIN <sup>1)</sup> verrichte bepalingen tusschen het kookpunt en kritisch punt en verder de bepalingen van HOLST en HAMBURGER <sup>2)</sup> en die van SIEMENS <sup>3)</sup>. Ten-einde hierover een overzicht te krijgen, zijn alle bepalingen samen met die van mij in een graphische voorstelling uitgezet (van CROMMELIN zijn alleen de l. c. II en III gemerkte bepalingen opgegeven). Voor deze bepalingen is  $\log p$  als  $f\left(\frac{1}{T}\right)$  uitgezet. Uit deze voorstelling blijkt, dat de bepalingen van HOLST en HAMBURGER tamelijk goed het verloop van de dampspanning van stikstof weergeven. Alleen de laatste van de door hen opgegeven waarden ligt te hoog. Wat de punten van CROMMELIN betreft, moet de aansluiting aan mijn bepalingen slecht genoemd worden. Dit geldt in de

<sup>1)</sup> Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 145<sup>d</sup>

<sup>2)</sup> HOLST en HAMBURGER. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1915 Oct.

<sup>3)</sup> Ann. der Phys. 42 p. 871, 1913.

eerste plaats voor het door hen zelf reeds als minder nauwkeurig genoemde punt III, maar eveneens voor II.

Met de bepalingen van v. SIEMENS is de aansluiting beter, hoewel ze voor sommige punten te wenschen over-

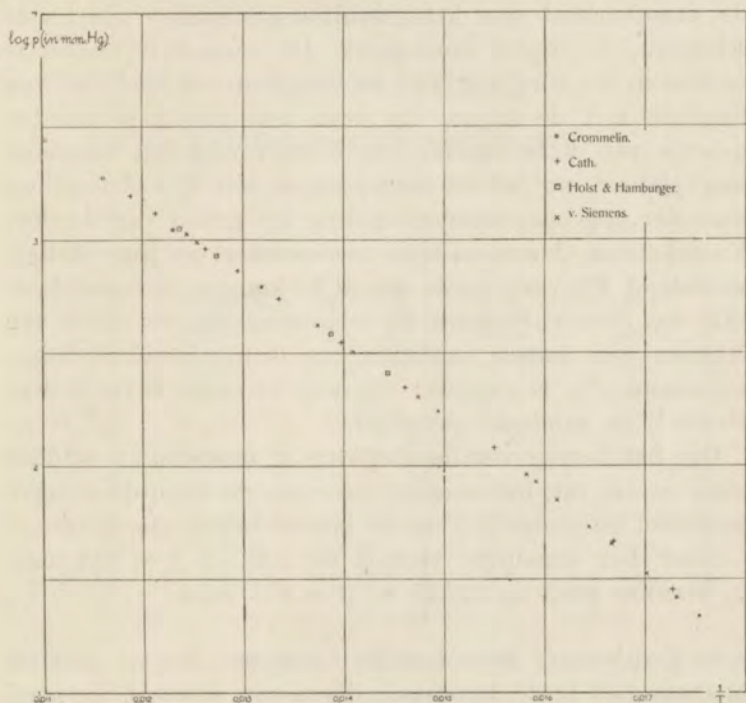


Fig. 14.

laat. v. SIEMENS stelt zijn bepalingen voor door eene dampspanningsformule volgens NERNST van de gedaante:

$$\log p = -\frac{323.5}{T} + 1.75 \log T - 0.01250 T + 4.7306$$

en voor de waarde onder het tripelpunt door:

$$\log p = -\frac{345.6}{T} + 1.75 \log T - 0.00696 T + 4.7306.$$

In de 5<sup>de</sup> kolom van mijne tabel zijn bij de temperaturen de drukken berekend volgens deze formule. Over het algemeen ziet men daaruit, dat bij dezelfde tempera-

turen de dampspanningen van VON SIEMENS hooger zijn dan de mijne, behalve de metingen aan vaste stikstof (N<sup>o</sup>. 9 en 10) die lager zijn. Dat fouten van een dergelijk bedrag bij de drukmetingen zouden gemaakt kunnen worden of aan de onzuiverheid van het gebruikte gas zouden zijn toe te schrijven, is vrijwel onmogelijk. De oorzaak is veeleer te zoeken in de afwijking van de temperatuurschaal van VON SIEMENS met de mijne, die deels een gevolg is van het gebruik van de betrekking van NERNST voor den weerstand van platina om uit de aanwijzingen van zijn platinathermometer tot temperatuursbepaling op grond van de door KAMERLINGH ONNES en zijne medewerkers op hun platina-weerstand  $Pt_1$  vastgelegde schaal te komen, deels ook daaraan, dat door v. SIEMENS bij toepassing van de relatie van NERNST een oudere calibratie van dien standaard-platina-weerstand  $Pt_1$  is gebruikt. Op een en ander is reeds door HOLST <sup>1)</sup> de aandacht gevestigd.

Om het bedrag van de afwijking in temperatuur te doen zien, is dit uit het verschil tusschen de dampspanningen berekend en onder  $\Delta T$  in de laatste kolom opgegeven.

Voor het tripelpunt vind ik  $63^{\circ}.2$  K. en  $p = 96.4$  m.m. v. SIEMENS geeft op  $63^{\circ}.25$  en  $p = 93.5$  m.m.

b) Zuurstof. Met dezelfde toestellen en op dezelfde methode heb ik de dampspanningen van zuurstof, die reeds door KAMERLINGH ONNES en BRAAK <sup>2)</sup> in de buurt van het kookpunt op den platinaweerstand  $Pt_1$ , bepaald waren, door bepalingen met den gasthermometer ook in het gebied der lagere zuurstoftemperaturen nauwkeurig vastgelegd. De voor deze bepalingen gebruikte zuurstof was door verhitting van kaliumpermanganaat verkregen. Daartoe kon deze ontwikkeld worden in een toestel dat door een Toeplerpomp volkomen luchtledig gemaakt kon worden, en dat dan door

<sup>1)</sup> Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 148a. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amst., Sept. (1915) p. 603.

<sup>2)</sup> Comm. Leiden 107a, (1908).

uitvriezen met vloeibare lucht gedroogd werd. Het verkregen gas werd, voor dat de toestel er mede gevuld werd, vloeibaar gemaakt. Van dit destillaat werd de bovenste en de onderste moot niet voor vulling gebruikt. Een overzicht over de resultaten vindt men in de volgende tabel:

TABEL XXVII.

Dampspanningen van zuurstof.

N <sup>o</sup> .	$\theta$	$T_K$ .	$p$	$p$ v. Siemens
1	-182.°62 C.	90.°47 K.	786.63	789.6
2	182.88	90.21	765.60	769.3
3	183.22	89.87	738.67	742.3
4	183.91	89.18	687.76	691.0
5	186.91	86.18	493.30	497.1
6	192.01	81.08	263.19	265.8
7	195.50	77.59	162.15	168.2
8	201.38	71.71	64.01	64.49
9	204.52	68.57	36.11	36.46
10	210.72	62.37	9.59	9.79

Voor vergelijking met deze resultaten komen in de eerste plaats de reeds geciteerde bepalingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK in aanmerking, die volgens HOLST goed voorgesteld kunnen worden, door eene dampspanningsformule van AUGUST—RANKINE—VAN DER WAALS

$$T = \frac{369.83}{6.98460 - \log p}$$

waarbij opmerking verdient, dat deze formule alleen in de buurt van 't kookpunt van zuurstof gebruikt mag worden. Verder zijn door HENNING een reeks nauwkeurige dampspanningen in de buurt van het kookpunt bepaald. Daarnaast is door v. SIEMENS l. c. over een tamelijk uitgestrekt gebied van temperatuur de dampspanning van zuurstof als

temperatuurfunctie bepaald. Zijn resultaten stelt hij voor eene formule volgens NERNST:

$$\log p = -\frac{399}{T} + 1.75 \log T - 0.01292 T + 5.0527.$$

Evenals voor de bepalingen met stikstof zijn de volgens deze betrekking vastgelegde dampspanningen in bovenstaande tabel meegegeeld. Voor de vergelijking met de bepalingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK en die van HENNING zie men verder § 5 over de vaste punten op de schaal.

c) Waterstof. Daar bij de bepalingen van KAMERLINGH ONNES en KEESOM de temperaturen met behulp van een weerstandsthermometer bepaald waren, kwam het mij bij de bestaande onzekerheid niet ongewenscht voor nog eens door een gasthermometerbepaling het kookpunt van waterstof vast te leggen.

Ik heb daarvoor met hetzelfde dampspanningstoestel, dat ik voor de bepaling van de dampspanning van zuurstof en stikstof gebruikt heb, nadat het met zuivere waterstof gevuld was de volgende bepalingen verricht.

### TABEL XXVIII.

Dampspanningen van waterstof.

N <sup>o</sup> .	$\theta$	$T_K$	$p_{\text{coex.}}$ in int. cms.
1	- 252°.52	20°.57	80.336
2	252.59	20.50	78.532
3	252.69	20.40	76.223
4	252.88	20.21	72.875
5	254.06	19.03	50.226
6	256.15	16.94	23.253
7	257.73	15.36	11.403
8	258.89	14.20	6.180



§ 4. *De beteekenis van dampspanningsformules voor de thermometrie.*

De boven aangehaalde dampspanningsformule van AUGUST - RANKINE - v. D. WAALS die in den gereduceerden vorm:

$$\log \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$$

door de onderzoekingen van v. D. WAALS een grooter beteekenis heeft gekregen, is door verschillende onderzoekers gemodificeerd, teneinde tot een verdere benadering van de dampspanningswet te komen. Een uitvoerige uiteenzetting vindt men over de verschillende voorgestelde wijzigingen in Comm. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 23 van KAMERLINGH ONNES en KEESOM. De daar opgegeven betrekkingen stellen alle in meerdere of mindere mate de dampspanningen goed voor en men zou daarom van de één of andere van de daar opgegeven betrekkingen gebruik kunnen maken, om met behulp daarvan mijne dampspanningsbepalingen voor te stellen. Zulke betrekkingen hebben dan tevens het voordeel, dat men er van gebruik kan maken om uit de dampspanningen de temperaturen te berekenen, waardoor het gebruik van dampspanningstoestellen als thermometers aan beteekenis zou winnen.

Tracht men nu evenwel aan de hand van één der l. c. opgegeven betrekkingen de dampspanningen over een eenigszins uitgestrekt gebied van temperatuur vast te leggen, dan blijkt, dat, hoe groot ook de beteekenis van de dampspanningsformules uit theoretisch oogpunt mag zijn (in de meeste mate geldt dit wel van de dampspanningsformule van NERNST, die door het warmtetheorema gerechtvaardigd wordt) toch voor temperatuurmetingen in het algemeen zulke, het geheele temperatuurgebied omvattende dampspanningsformules ongeschikt zijn. Beperkt men zich tot een kort temperatuurinterval dan zijn alle l. c. opgegeven betrekkingen in gelijke mate geschikt. Zoo kunnen b. v. de dampspanningsbepalingen, die door v. SIEMENS ver-

richt zijn, met verschillende vloeibaar gemaakte gassen, niet geacht worden een beslissing te geven over de meerdere of mindere bruikbaarheid van de dampspanningsformule van NERNST. Het zou daarvoor noodig zijn, dat de dampspanningsformule aan proefondervindelijk materiaal b.v. tusschen het kritisch punt en tot onder het tripelpunt getoetst werd en eerst daaruit zou tot meerdere of mindere bruikbaarheid besloten kunnen worden.

Toch kan men voor de temperatuurmeting in zooverre van de dampspanningsformules gebruik maken, dat men deze voor interpolatie gebruikt. Dit is de methode waarop in de volgende § aan de hand van de boven samengestelde tabellen de kookpunten der verschillende vloeibaar gemaakte gassen zijn berekend.

#### § 5. *Vaste punten voor de reproductie der temperatuurschaal.*

##### a) Kookpunt van waterstof.

Door interpolatie tusschen de waarneming (2), (3) en (4) op pagina 110 met behulp van een formule van VAN DER WAALS vind ik voor het kookpunt van waterstof  $T = 20^{\circ}.39$  K. op de Avogadroschaal.

In de tabel zijn de drukken opgegeven in int. cms. De temperaturen zijn met de Leidsche correcties voor den heliumthermometer herleid op de Avogadroschaal.

Bepalingen aangaande het kookpunt van waterstof zijn verricht door TRAVERS, SENTERS en JAQUEROD<sup>1)</sup> en door KAMERLINGH ONNES en KEESOM<sup>2)</sup>. De eerste onderzoekers geven voor het kookpunt van waterstof op de schaal van den waterstofthermometer  $T = 20^{\circ}.22$  K. en op de schaal van den heliumthermometer  $T = 20^{\circ}.41$  K. Voor de berekening van deze temperaturen is gebruikt de spanningscoëfficiënt

<sup>1)</sup> TRAVERS, SENTERS en JAQUEROD Phil. Trans (A) 200 (1902).

<sup>2)</sup> Comm. Leiden N°. 137*d*.

0.0036625, die daar zoowel voor waterstof als voor helium gevonden wordt. Als smeltpunt van ijs gebruiken T., S. en J.  $\theta = -273^{\circ}.03$  C.

Op de waterstofschaal ( $\alpha = 0.0036625$ )  $t = -252^{\circ}.81$   
heliumschaal ( $\alpha = 0.0036625$ )  $t = -252^{\circ}.62$

Door ONNES en KEESOM is gevonden:

op de Avogadroschaal  $t = -252^{\circ}.76$  C.  $T = 20^{\circ}.33$  K.

Het verschil met de bepaling van KAMERLINGH ONNES en KEESOM bedraagt dus bij het kookpunt 0.06 Graden.

Teneinde de bepalingen met die van T. S. en J. vergelijkbaar te maken zijn de volgende correcties noodig:

- 1°. Spanningscoëfficiënt voor waterstof 0.0036627
- 2°. " " " helium 36614
- 3°. Correcties op de absolute schaal.

De temperatuur op de Leidsche waterstofschaal:

$$(\alpha = 0.0036627) \quad t = -252^{\circ}.80$$
 C.

en op de Leidsche heliumschaal:

$$(\alpha = 0.0036614) = -252^{\circ}.69$$
 C.

Na herleiding met de Leidsche correcties, die betrekking hebben op de bovenstaande spanningscoëfficiënten krijgt men

$$\left. \begin{array}{l} t = -252^{\circ}.66 \text{ C.} \\ t = -252^{\circ}.65 \text{ C.} \end{array} \right\} \text{ of } T = 20^{\circ}.43 \text{ K.}$$

We krijgen zoo de volgende lijst:

CATH  $T = 20^{\circ}.39$  K.  
KAMERLINGH ONNES en KEESOM  $T = 20^{\circ}.33$  K.  
T. S. en J.  $T = 20^{\circ}.43$  K.

b) Kookpunt van zuurstof.

Een bepaling van het kookpunt van zuurstof is verricht door KAMERLINGH ONNES en BRAAK <sup>1)</sup> en door HENNING <sup>2)</sup>. Uit mijne dampspanningsbepalingen volgt

$$\theta = -182^{\circ}.95 \text{ C.} \quad T = 90^{\circ}.14 \text{ K.}$$

<sup>1)</sup> Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 107a.

<sup>2)</sup> Ann. der Phys. (43) 282 (1914).

Volgens ONNES en BRAAK is het kookpunt van zuurstof  
 $\theta = -182^{\circ}.99$  C.       $T = 90^{\circ}.10$  K.

Volgens HENNING  $\theta = -182^{\circ}.97$  C. of  $T = 90^{\circ}.12$  K.

De kookpuntsbepaling van zuurstof van HENNING valt dus juist samen met het gemiddelde der beide Leidsche bepalingen. De bovenvermelde waarde  $T = 90^{\circ}.14$  K. is verkregen door voor de 3 dampspanningsbepalingen van zuurstof in de buurt van het kookpunt te interpoleeren met eene dampspanningsformule van VAN DER WAALS.

c) Kookpunt van stikstof. Nauwkeurige bepalingen van het kookpunt van stikstof ontbreken nog. BALY<sup>1)</sup> en FISCHER en ALT<sup>2)</sup> hebben bepalingen uitgevoerd, die meer dan 0.3 graad verschillen. Uit de dampspanningsbepalingen met stikstof, die ik heb uitgevoerd, vind ik door gebruik te maken van een formule VAN DER WAALS voor de 3 punten in de buurt van het kookpunt voor dit punt

$$\theta = -195^{\circ}.75$$
 C.       $T = 77^{\circ}.34$  K.

De bepaling van FISCHER en ALT geeft  $t = -195^{\circ}.64$  C.  
 BALY      „       $t = -195^{\circ}.27$  C.

d) Kritische punten van waterstof en neon. De bepalingen der dampspanning van waterstof en neon in het gebied tusschen kookpunt en kritisch punt boden een geschikte gelegenheid tot voorloopige bepalingen der kritische data dier gassen. Meer uitgebreid zijn deze reeds medegedeeld aan de Kon. Akad. van Wetensch.<sup>3)</sup> samen met KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN. Volledigheidshalve wil ik hier van de daarbij gebruikte methode en de verkregen resultaten een overzicht geven. De toestellen, die daartoe gebruikt werden, zijn dezelfde als die welke dienst deden bij de bepaling van de damp-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (49) 517—519 (1900).

<sup>2)</sup> Ann. der Phys. (9) 1149—1185 (1902).

<sup>3)</sup> Versl. der Akad. van Wetensch. April 1917, p. 1224, Juni 1917, p. 437.

spanningen der gassen (zie pag. 100) Bij de bepalingen werd in het reservoir van het dampspanningstoestel gas gecomprimeerd tot het begin van condensatie intrad en van af dit punt gemeten de hoeveelheid gas, die vloeibaar gemaakt kon worden, totdat het reservoir gevuld was. Behalve deze hoeveelheid werden bepaald de temperaturen en de daarbij behorende evenwichtsdruk van de damp- en vloeistofphase. Daar het volume van het reservoir bekend

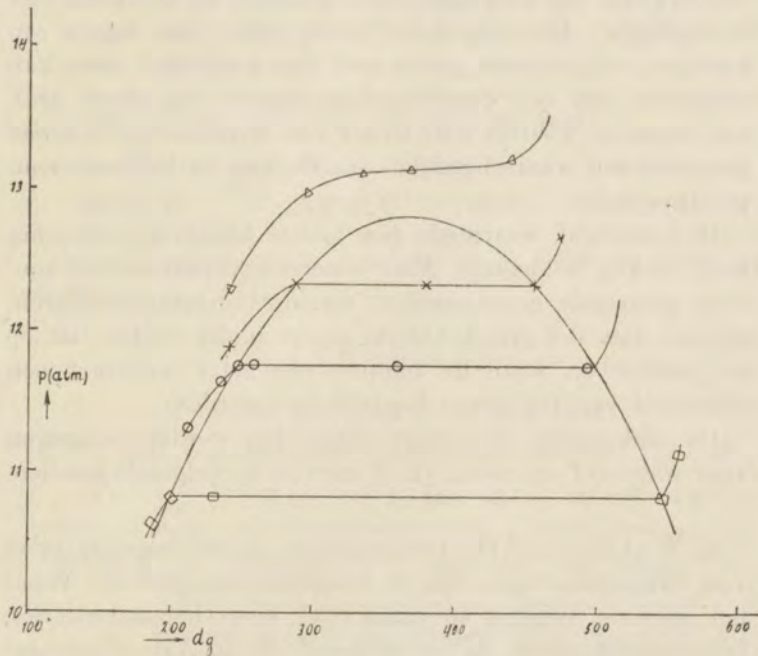


Fig. 15.

was, kon op deze wijze een druk-dichtheidsdiagram geconstrueerd worden (fig. 15), die dit diagram van waterstof geeft. Door de begin- en eindpunten van condensatie in dit diagram werd nu een gewone parabool gelegd. De druk die met den top van de parabool overeenkomt, werd als kritische druk genomen. Uit de dampspanningsbepalingen bij de temperaturen onmiddellijk onder de kritische, werd

dan de druk geëxtrapoleerd, die bij de gewone kritische temperatuur behoort.

Behalve deze waarnemingen over isothermen met een heterogeen deel vindt men in de figuur ook eene isotherme uitgezet, die bij een iets hoogere temperatuur bepaald werd en bij welke een aan de dichtheidsas evenwijdig stuk (heterogene isotherme) niet meer te vinden is. De raaklijn in het buigpunt helt op de dichtheidsas, deze isotherme behoort dus bij eene temperatuur boven de kritische. Het is duidelijk, dat men met behulp van deze figuur een bovenste en onderste grens voor den kritischen druk kan vaststellen en een waarschijnlijke waarde van dezen druk kan bepalen, waaruit dan weder een bovenste en onderste grens en een waarschijnlijke waarde van de kritische temperatuur volgt.

De zekerheid, waarmede deze laatste bepaling geschieden kan, is vrij voldoende. Van waterstof verschillen de zoo-even genoemde grenswaarden, wat de temperatuur betreft, minder dan 0.4 graad. Uit de figuur blijkt verder, dat op de beschreven wijze de temperatuur zelve wel met een zekerheid van 0.1 graad bepaald kan worden.

De uitkomsten, die langs dezen weg werden verkregen voor waterstof en neon, vindt men in de volgende tabellen.

a) Waterstof. De temperaturen in de volgende tabel van dampspanningen zijn de temperaturen gemeten vanaf het absolute nulpunt en vanaf 0° C., beide bepaald met den heliumthermometer en gecorrigeerd op de Avogadroschaal met behulp van de Leidsche correcties. Zooals men zal opmerken vormen de gegevens een deel van de tabel der dampspanningen op pg. 103.

TABEL XXIX.

Dampspanningen van waterstof in de buurt van het kritische punt.

$T$	$\theta$	$p_{\text{coex. int. cms}}$	$p_{\text{coex. int. atm.}}$
32°.02 K.	— 241°.07 C.	822.6	10.825
32.60	240.49	893.1	11.752
32.93	240.16	936.1	12.322

Boven  $\theta_k$  werd het volgende punt bepaald:

$T$	$\theta$	$p$ int. cms.	$p$ int atm.
33°.28 K.	— 239°.81 C.	999.5	13.151

Uit de bovenstaande getallen volgt voor de kritische grootheden:

TABEL XXX.

Kritische grootheden van waterstof.

$T_k$	$\theta_k$	$p_k$ int. cms.	$p_k$ int. atm.
33°.18 K.	— 239°.91 C.	974	12.80

De tot nu toe door verschillende waarnemers bij het bepalen van de kritische gegevens voor waterstof verkregen uitkomsten lopen zeer uiteen. DEWAR vond  $T_k = 29^\circ \text{K.}$   $30^\circ \text{K.}$  en  $32^\circ \text{K.}$   $p_k = 15 \text{ atm.}$  OLSZEWSKI <sup>1)</sup> het laatst  $T_k = 32^\circ.3 \text{ K.}$  en  $p_k = 13 \text{ atm.}$  BULLE <sup>2)</sup> kort geleden  $T_k = 31^\circ.4 \text{ K.}$   $p_k = 11 \text{ atm.}$  De bepaling van

<sup>1)</sup> K. OLSZEWSKI, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905) p. 986. Ann. de Chim. et de phys. 8 (1906) p. 193.

<sup>2)</sup> F. BULLE, Phys. Z. S. 14 (1913) pg. 860.

BULLE wijkt van de meegedeelde dus meer af dan die van OLSZEWSKI.

Dit verschil kan ons inziens ten deele verklaard worden uit het gebruik van een weerstandsthermometer, die alleen met behulp van waterstof- en zuurstoftemperaturen geijkt is en aan den anderen kant wellicht ook door de inrichting van zijne toestellen. Bij den spoed, waarmee BULLE moest werken, had misschien bij de meting het fleschje, waarin de waterstof gecompriëerd werd, nog niet de temperatuur van den weerstandsthermometer aangenomen.

b) Neon. De bepalingen met neon geschieden op dezelfde wijze. Het gebruikte gas had echter niet den graad van zuiverheid, dien men voor een juiste bepaling van de kritische gegevens moet eischen. Door die verontreinigingen, ook al waren ze gering, hadden niet, zooals bij waterstof, de isothermen in het dichtheid-drukdiagram een zuiver evenwijdig verloop aan de dichtheidsas. Door deze verschillen in druk langs de heterogene isotherme werd het dan ook moeilijker dan bij waterstof om tot een juiste berekening van de kritische grootheden te geraken. De resultaten der metingen zijn samengesteld in de volgende tabel:

TABEL XXXI.

Dampspanning van neon in de buurt van het kritische punt.

$T$	$\theta$	$p_{\text{coex}}$ int. atm.	hoeveelheid gas ( $\text{cm}^3$ )
43°.83 K	— 229°.26 C	24.305	670
44.43	— 228.66	26.049	416

Boven  $\theta_k$  werd het volgende punt bepaald:

$T$	$\theta$	$p$ (int. atm.)
44°.94 K	— 228°.15 C	27.462



Zoodat uit bovenstaande gegevens volgt:

## TABEL XXXII.

Kritische grootheden van neon.

$T_k$	$\theta_k$	$p_k$ int. atm.
44°.74 K.	— 228° 35 C.	26.86

STELLINGEN.

---

The first part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the particles themselves, and the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles themselves are of the same kind as the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves.

The second part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the particles themselves, and the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles themselves are of the same kind as the forces of attraction between the particles and the nucleus. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves. The forces of attraction between the particles and the nucleus are of the same kind as the forces of attraction between the particles themselves.

STELLINGEN.

STEPLINGER

## STELLINGEN.

---

### I.

De bewering van PLANCK (Lehrbuch der Thermodynamik 3<sup>de</sup> druk § 164*a*), dat de nauwkeurigste waarde van den spanningscoëfficiënt van gassen in den idealen toestand verkregen wordt door gebruik te maken van experimenteele bepalingen en de vergelijking van VAN DER WAALS, is onjuist.

### II.

De toestandsvergelijking van BERTHELOT geeft het gedrag van gassen onder verandering van druk, volume en temperatuur, zoo men afziet van de correcties die bij lage temperaturen volgens de theorie der quanta noodig zijn bij normale dichtheden, met groote benadering weer.

### III.

De bepalingen van den spanningscoëfficiënt van zuurstof door MARKOWER en NOBLE (Proc. Roy. Soc. LXXII (1903) p. 379) zijn onjuist.

## IV.

De verklaring, die GEHRCKE in het Handbuch der Radiologie Bd. III pg. 29 geeft van den invloed van phosphorus op de doorslagspanning van gassen, is onjuist. Deze werking is geen physische maar een chemische.

## V.

De methode van HOLST—HAMBURGER (cf. L. HAMBURGER diss. Delft 1917) voor het meten van de intensiteitsverhouding van spectraallijnen is te verkiezen boven die van VAN DER ELST (diss. Utrecht 1917).

## VI.

Het is te verwonderen, dat nog steeds het op experimenten steunende meeningsverschil tusschen EHRENSHAFT (Ph. Z. S. 1917) en MILLIKAN (Phil. Mag. 1917) over het bestaan van onderdeelen van elementaire ladingen blijkt te bestaan.

## VII.

De berekening, die VON WEREIDE (Ann. d. Phys. 1917) geeft voor het getal van AVOGADRO, staat achter bij de gewoonlijk daarvoor gebruikte methodes.

## VIII.

Van de metingen over de electronenemissie van gloeiende draden zijn die van LANGMUIR (Phys Rev. (1913) I, 415) voor wolframdraden de eenige, die voldoende nauwkeurig zijn, om er quantitative conclusies uit te trekken.

## IX.

De berekeningen van DE BIJÉ (Phys. Z. S. IX (1910). 1115) naar aanleiding van de metingen van KNUDSEN met den absoluten manometer zijn onjuist.

## X.

Terecht is er door VON WARTENBERG de aandacht op gevestigd, dat de methode van LANGMUIR ter bepaling van de dissociatiewarmte van waterstof onnauwkeurig is.

## XI.

Oprichting van een Nederlandsch instituut in den geest van het Bureau of Standards, de Physikalisch Technische Reichsanstalt en het National Physical Laboratory is voor de ontwikkeling van onze industrie van groot belang.

## XII.

Metingen over de kristalstructuur van gassen in den vasten toestand volgens de methode DEBIJÉ en SCHERRER zijn mogelijk en gewenscht.

## XIII.

De metingen over de ionisatiespanning van gassen geven voorloopig nog geen duidelijk beeld van de quantitative wetten, die daarvoor zouden moeten gelden.

---

Die Bezeichnung der Tafel IX, 1 (1891) ist  
nicht richtig, und die Tafel IX, 2 (1891) ist  
ebenfalls unrichtig zu bezeichnen.

Die Tafel IX, 3 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen, und die  
Tafel IX, 4 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen.

Die Tafel IX, 5 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen, und die  
Tafel IX, 6 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen.

Die Tafel IX, 7 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen, und die  
Tafel IX, 8 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen.

Die Tafel IX, 9 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen, und die  
Tafel IX, 10 (1891) ist ebenfalls  
nicht richtig zu bezeichnen.



