

P. Ehrenfest.

OVER DEN VERBLIJFTIJD VAN
MOLECULEN EN DE STROOMING VAN
ZEER VERDUNDE GASSEN

DOOR
P. CLAUSING

BIBLIOTHEEK
GORLAFFUS LABORATORIA

Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden

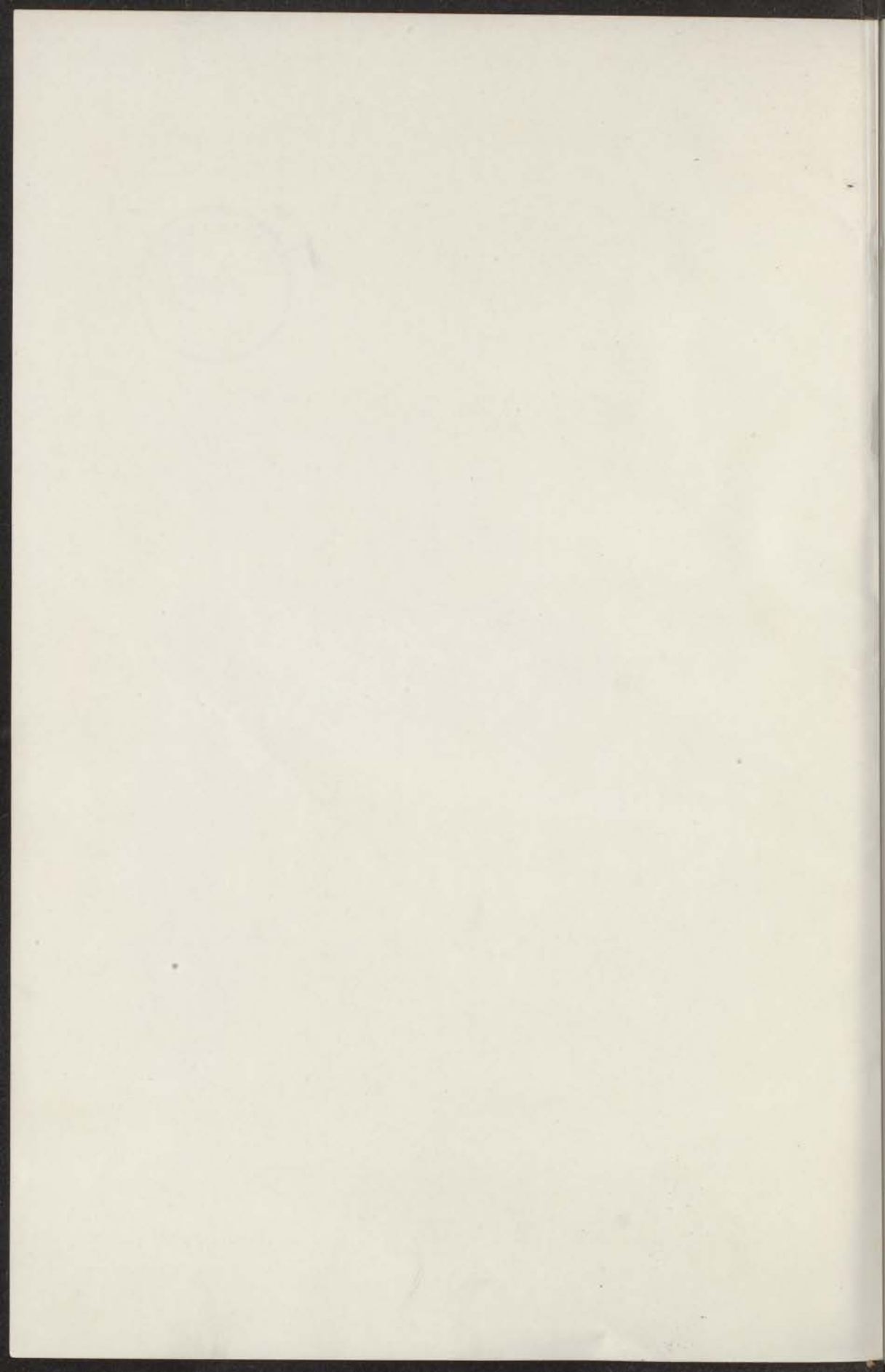


1 395 585 6





kast dissertaties



OVER DEN VERBLIJFTIJD VAN
MOLECULEN EN DE STROOMING VAN
ZEER VERDUNDE GASSEN





OVER DEN VERBODEN
MOLECULEN EN DE STROMING VAN
DESE VERBODEN GASSEN

OVER DEN VERBLIJFTIJD VAN
MOLECULEN EN DE STROOMING VAN
ZEER VERDUNDE GASSEN



PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEI-
DEN OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR A. J. WENSINCK HOOGLEERAAR IN DE FA-
CULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 1 MEI 1928
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

PIETER CLAUSING
GEBOREN TE HAARLEM

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXVIII



OVER DEN VERBODENDE WET
MOLECULEN EN DE STROOMING VAN
NEER VERDILDE GAZEN

PROFESSOR VAN VERBODENDE WET
GRAD VAN DE WET EN DE WET
KUNDE VAN DE WET EN DE WET
HET OP DE WET EN DE WET
DE WET EN DE WET
DE WET EN DE WET
VOOR DE WET EN DE WET
KUNDE VAN DE WET EN DE WET
DE WET EN DE WET



LEIDEN
UNIVERSITEIT

AAN MIJN MOEDER EN DE
NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN MIJN VROUW

TO THE DIRECTOR OF THE
BUREAU OF LAND MANAGEMENT
WASHINGTON, D. C.

Bij het voltooien van mijn proefschrift is het mij een behoefte u, Directeur en Leeraren der Eerste Haarlemsche Hoogere Burgerschool en u, Hooggeleerden en Lectoren in de Faculteiten der Wis- en Natuurkunde te Amsterdam en te Leiden, dank te betuigen voor het van u genoten onderwijs en voor de ondervonden tegemoetkoming.

Dat mijn dank vier van mijn leermeesters in de Natuurkunde niet meer kan bereiken, vervult mij met diepen weemoed. Uw college's en practica, Hooggeleerde SISSINGH, KUENEN, KAMERLINGH ONNES en LORENTZ zullen mij in onvergetelijke herinnering blijven.

Zeer veel ben ik ook u verschuldigd, Hooggeleerde EHRENFEST. De prikkel, die van uw college's en colloquia is uitgegaan, mee te helpen aan het optrekken van het gebouw der Physica, is mij van even onschatbare waarde geweest als de wijze, waarop gij in uw voordrachten er steeds weer in geslaagd zijt, uw toehoorders de kern der zaken zoo duidelijk te doen aanvoelen. Dat het contact met u nog steeds voortduurt, acht ik een groot voorrecht.

Zeer dankbaar ben ik u, Hooggeleerde DE HAAS, Hooggeschatte promotor, voor uw belangstelling in mijn werk en de wijze, waarop gij telkens weer uw tijd tot mijn beschikking hebt willen stellen.

Mijn bijzondere dank geldt u, Zeergeleerde HOLST. Niet alleen hebt gij de richting van mijn onderzoek aangegeven, maar tevens is door uw raadgevingen veel meer tot de verwezenlijking van mijn proefschrift bijgedragen dan zich in het boekje tot uitdrukking liet brengen. De beteekenis, die het werken onder uw leiding voor mijn wetenschappelijke vorming gehad heeft en, naar ik hoop, nog lange jaren hebben zal, is van ver strekkenden aard.

Zeer erkentelijk ben ik de Directie der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken voor de toestemming mijn onderzoekingen in dezen vorm te mogen publiceeren.

Den omgang met u, Waarde Collega's in het Philips' Laboratorium, stel ik op zeer hoogen prijs. Uw kameraadschappelijke uitwisseling van denkbeelden is mij ook bij het samenstellen van dit proefschrift van het grootste nut geweest. Vooral aan uw nimmer verflauwende belangstelling in mijn werk, Zeergeleerde DE GROOT, dank ik menig waardevol advies.

Aan u, Waarde CUSTERS, VAN DIJK, EKKERS en MOUBIS mijn hartelijken dank voor de mij verleende assistentie.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the various countries of the world. It is followed by a detailed account of the work done in each of the countries mentioned. The report is divided into two main parts, the first of which deals with the general situation and the second with the work done in each of the countries mentioned. The first part is divided into three sections, the first of which deals with the general situation, the second with the work done in each of the countries mentioned, and the third with the work done in each of the countries mentioned. The second part is divided into two sections, the first of which deals with the work done in each of the countries mentioned, and the second with the work done in each of the countries mentioned.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING	1
§ 1 — Eenige symbolen en formules	3
HOOFDSTUK I — METING VAN DEN VERBLIJFTIJD UIT MEEVOERINGS-PROEVEN	5
§ 2 — De hypothesen der critische condensatietemperatuur en van den verblijftijd (KNUDSEN en WOOD; LANGMUIR)	5
§ 3 — LANGMUIR's condensatieproeven met cadmium. De invloed van geadsorbeerde gaslagen	9
§ 4 — Nadere formuleering van het begrip verblijftijd	14
§ 5 — WERTENSTEIN's adsorptie- en condensatieproeven met kwik	18
§ 6 — De proef van CHARITON en SEMENOFF en de theorie van FRENKEL. Schatting van den verblijftijd	20
§ 7 — Condensatieproeven van ESTERMANN	27
§ 8 — Principe der bepaling van den verblijftijd uit meevoerings- proeven. De vooruitzichten der metingen	30
§ 9 — Beschrijving van het gebruikte toestel	33
§ 10 — Wijze van werken met het toestel	45
§ 11 — Resultaten der meevoeringsproeven. Grenswaarden voor de verblijftijden van cadmium op verschillende onderlagen. Nabetrachting	50
HOOFDSTUK II — BEPALING VAN DEN VERBLIJFTIJD UIT STROOMINGS-PROEVEN	57
§ 12 — Adsorptieproeven van LANGMUIR	57
§ 13 — Principe van de bepaling van den verblijftijd uit stroomings- proeven	62
§ 14 — Inrichting van de stroomingsproeven	70
§ 15 — De ionisatiemanometer. Invloed der sorptie. Inrichting van den versterker	73
§ 16 — De registratiemethode. Het uitwerken der photographieën	79
§ 17 — Resultaten der stroomingsproeven. De verblijftijden van argon, neon en stikstof op glas. Nabetrachting	84
§ 18 — De gemiddelde doorlooptijd der moleculen	96

§ 19 — Over de stationnaire moleculaire strooming in het geval, dat de onderlinge botsingen op den wand van de buis niet verwaarloosd mogen worden	102
HOOFDSTUK III — OVER DE STATIONNAIRE STROOMING VAN ZEER VERDUNDE GASSEN	106
§ 20 — De formules van KNUDSEN en v. SMOLUCHOWSKI. Wensche-lijkheid van uitbreiding op buizen van willekeurige lengte; de formule van DUSHMANN	106
§ 21 — Transformatie der formules op kinetische veranderlijken; doorloopwaarschijnlijkheid	113
§ 22 — Afleiding van de formule van DUSHMAN	114
§ 23 — Het probleem van de korte ronde cylinderbuis; verschillende waarschijnlijkheden	117
§ 24 — De uittreewaarschijnlijkheid $w(x)$; de integraalvergelijking voor $w(x)$; twee benaderingsoplossingen	121
§ 25 — Afleiding van de formule van KNUDSEN voor de lange ronde buis	133
§ 26 — Verband tusschen relatieve invaldichtheid en uittreewaarschijnlijkheid	135
§ 27 — De uittreewaarschijnlijkheid bij buizen van willekeurige doorsnede	137
§ 28 — Het probleem van de korte vlakke buis (spleet)	141
§ 29 — Het probleem van de lange vlakke buis. Benaderingsoplos-sing van het vraagstuk der korte vlakke buis	147
§ 30 — Formules voor conische buizen	151
HOOFDSTUK IV — OVER DE MIDDELWAARDEN VAN RECH-TE EN KROMLIJNIGE KOORDEN VAN MEETKUNDIGE LICHAMEN	155
§ 31 — Een stelling over de middelwaarden van rechte koorden van meetkundige lichamen	155
§ 32 — Uitbreiding der stelling op sferische ruimten	162
§ 33 — Uitbreiding der stelling op gekromde koorden	165
Summary	169
Stellingen	173

INLEIDING

Dit proefschrift dankt zijn ontstaan aan een voorstel van DR. G. HOLST om den verblijftijd van een molecule op een wand op principieel eenvoudige wijze direct te meten. Het denkbeeld was, de moleculen gedurende den verblijftijd over een meetbaren afstand mee te voeren door ze te laten invallen op een snel roterende plaat. Deze methode sluit aan bij condensatieproeven met metaaldampen, waarvan LANGMUIR een plausibele verklaring heeft gegeven door aan te nemen, dat de moleculen bij botsing tegen een wand niet momentaan reflecteeren of permanente plaatsen op het oppervlak innemen, maar in den regel condenseeren om na een korten tijd, den verblijftijd, weer af te dampen.

Het denkbeeld van den verblijftijd is door LANGMUIR ook opgenomen in zijn beschouwingen over de adsorptie van b.v. zeer verdunde „permanente” gassen aan glas en aan mica. In aansluiting aan deze beschouwingen hebben wij nog een tweede methode bedacht, die ons langs anderen weg in staat stelt den verblijftijd als zoodanig te bepalen. Deze tweede methode berust op de verklaring van niet-stationnaire stroomingsverschijnselen bij zeer verdunde gassen door nauwe capillairen en bepaalt eigenlijk den gemiddelden tijd, waarin een molecule door zoo'n capillair loopt. Met behulp van de bekende theorie van KNUDSEN over de stationnaire strooming van zeer verdunde gassen valt het dan gemakkelijk uit dezen gemiddelden tijd den verblijftijd te berekenen.

Het belang van bepalingen van den verblijftijd springt in het oog, indien men haar interpreteert als metingen van adsorptieisothermen onder zeer ideale omstandigheden of als bepalingen van den dampdruk van een stof A, die moleculair aanwezig is op een wand van het materiaal B.

Bij het bestudeeren van de genoemde theorie van KNUDSEN vonden wij onder bepaalde voorwaarden een benaderingsoplossing van het probleem, de hoeveelheid van een zeer verdund gas te

berekenen, die door een buis van *willekeurige lengte* stroomt.

Ons werk valt dus op natuurlijke wijze in drie samenhangende deelen uiteen, waarvan de twee eersten in hoofdzaak experimenteel zijn, het derde echter zuiver theoretisch is. Op deze drie deelen hebben wij nog een kort vierde hoofdstuk doen volgen, waarin een stelling uit de geometrische waarschijnlijkheidsrekening is uitgewerkt, een stelling, die na onze beschouwingen in het tweede hoofdstuk ten zeerste voor de hand lag.

Een in de Engelsche taal gestelde samenvatting geeft ten slotte een kort overzicht van ons werk met de behaalde resultaten.

§ 1 — *Eenige symbolen en formules*

In deze § hebben wij eenige symbolen en formules samengebracht, die voor de verschillende hoofdstukken van belang zijn.

T = absolute temperatuur (in °KELVIN, °K).

p = druk (in baryen of in mm Hg; 1 barye = 1 dyne/cm² = 0,75007.10⁻³ mm Hg).

R = gasconstante voor een grammeule = 8,315.10⁷ erg/°K = 1,9869 (15° C-) cal/°K.

N = getal van AVOGADRO = 6,061.10²³.

k = R/N = constante van BOLTZMANN = 1,372.10⁻¹⁶ erg/°K.

M = massa van een grammeule (in g).

n = aantal moleculen per cm³ in de gasphase.

u = gemiddelde van de absolute waarden der snelheden van de moleculen (in cm/sec).

v = invaldichtheid = aantal moleculen, dat uit de gasphase per sec en per cm² op een wand invalt. (In den stationnairen toestand is v tevens het aantal, dat per sec een cm² van den wand verlaat).

a = adsorptiedichtheid = aantal moleculen, geadsorbeerd per cm² van den wand.

$$n = \frac{pN}{RT} = 0,7289 \cdot 10^{16} \frac{p}{T} \quad (p \text{ in baryen}) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \dots \dots (1)$$

$$= 0,9718 \cdot 10^{19} \frac{p}{T} \quad (p \text{ in mm Hg}).$$

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1,4551 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \dots \dots \dots (2)$$

$$v = \frac{1}{4} n u = 2,652 \cdot 10^{19} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (p \text{ in baryen}) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \dots \dots (3)$$

$$= 3,535 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (p \text{ in mm Hg}).$$

Voor afleiding der formules (1) en (2) verwijzen wij naar de leerboeken der kinetische gastheorie¹⁾. Van formule (3), die ook in de genoemde leerboeken te vinden is, hebben wij een paar bewijzen in § 31, hoofdstuk IV gegeven. Deze formules gelden, streng genomen, alleen in den evenwichtstoestand van een bepaalde hoeveelheid gas, die ingesloten is door een wand van gelijkmatige temperatuur. Voor een gericht gasstraal b.v., die onder een hoek ϑ met de normaal op een oppervlak invalt, is $v = n u \cos \vartheta$.

Alle numerieke waarden van fysische grootheden, waarvan wij bij de samenstelling van dit proefschrift hebben moeten gebruik maken, zijn, tenzij anders vermeld, ontleend aan Smithsonian physical tables (Washington, 1923).

¹⁾ Zie b.v. J. H. JEANS: The dynamical theory of gases (Cambridge, 1921).

J. P. KUENEN: Die Eigenschaften der Gase (Leipzig, 1919).

L. B. LOEB: Kinetic theory of gases (New-York, 1927).

HOOFDSTUK I

METING VAN DEN VERBLIJFTIJD UIT MEEVOERINGS-PROEVEN

§ 2 — *De hypothesen der critische condensatietemperatuur en van den verblijftijd* (KNUDSEN en WOOD; LANGMUIR)

Ongeveer tegelijkertijd hebben KNUDSEN ¹⁾ en WOOD ²⁾ onderzoekingen gepubliceerd, waarbij zij tot hetzelfde merkwaardige resultaat kwamen. Zij lieten een metaaldampstraal op een glazen wand invallen en vonden, dat naar gelang van de temperatuur van den wand zich twee gevallen konden voordoen. Was de temperatuur laag genoeg (b.v. verkregen door een watje, gedrenkt met vloeibare licht, tegen het glas te drukken op de plaats, waar de dampstraal inviel), dan ontstond practisch momentaan een vlek van gecondenseerd metaal. Was de temperatuur hoog (b.v. gelijk die der kamer), dan was van een dergelijk condenseeren ook na langeren tijd geen sprake. Uit hun proeven leidden zij het bestaan van een „*critische condensatietemperatuur*” af, die wij, in °K uitgedrukt, door T_n („neerslagtemperatuur”) zullen voorstellen.

Deze T_n verdeelt voor een bepaald geval (b.v. voor de condensatie van een stof A op een stof B) het geheele temperatuur-interval in een gebied, waarin condensatie wel en een gebied, waarin zij niet mogelijk is. Boven T_n kan dus A niet op B condenseeren; beneden T_n moet A op B neerslaan. Om een idee te geven van de ligging van T_n voor verschillende metalen, invallende op glas, hebben wij de resultaten van KNUDSEN in tabel I overgenomen.

¹⁾ M. KNUDSEN: Ann. d. Physik, **50**, blz. 472 (1916).

²⁾ R. W. WOOD: Phil. Mag., **30**, blz. 300 (1915), **32**, blz. 354 (1916).

TABEL I

Hg	$133 < T_n < 143$
Zn } Cd } Mg }	$90 < T_n < 195$
Cu	$623 < T_n < 848$
Ag	$848 < T_n$

Uit niet meer dan dit getallenmateriaal (bij WOOD (l.c.) vindt men bijna geen numerieke gegevens) hebben blijkbaar KNUDSEN en WOOD de gevolgtrekking gemaakt, dat de T_n voor de combinatie van twee bepaalde stoffen een karakteristieke grootheid is. De verklaring, die zij van het optreden van een dergelijke karakteristieke temperatuur gaven, was eenvoudig deze, dat boven de T_n alle moleculen direct gereflecteerd worden, en dat beneden de T_n ieder molecule permanent gecondenseerd wordt.

Deze opvatting van KNUDSEN en WOOD is gecritiseerd door LANGMUIR ¹⁾, die daarvoor in de plaats de volgende onderstelling zou willen maken. *Alle moleculen condenseeren bij alle temperaturen.* De temperatuur bepaalt alleen de snelheid, waarmede die gecondenseerde moleculen in de gasphase terugverdampen.

Met het aannemen van deze zienswijze vervalt noodzakelijk de mogelijkheid van het bestaan eener T_n als functie uitsluitend der materialen. Dit blijkt o.a. uit de volgende overweging van LANGMUIR. Had men (gesteld $T > T_n$) uitsluitend met reflecteeren te maken, dan moest het aantal gereflecteerde moleculen steeds evenredig zijn met het aantal der invallende moleculen. Denkt men echter, aan een condenseeren en verdampen, dan kan het aantal, dat het oppervlak verlaat, nooit het aantal overtreffen, dat normaal in vacuum zou verdampen. Er moet dan zeker een invalidichtheid zoo groot zijn te maken, dat ondanks de hoge temperatuur een condensaat op den wand ontstaat. Al lijkt ons deze overweging niet geheel steekhoudend (wij denken b.v. aan de dampspanningsvermeerdering boven convexe vloeistofoppervlakken), toch leveren de tegenwoordige ontvanglampen voor draadlooze telephonie een doorslaand argument voor de er uit ge-

¹⁾ I. LANGMUIR: Phys. Rev., 8, blz. 149 (1916).

trokken conclusie. Immers, de glazen ballonwand van deze lampen wordt geenszins beneden 195° K gekoeld (verg. tabel I) op het oogenblik, dat door verdampen van magnesium (b.v. vanaf de anode) de welbekende spiegel op het glas wordt gevormd.

Men ziet dus, dat de T_n al minstens een functie zal zijn van de invaldichtheid v .

LANGMUIR's onderstelling houdt in, dat de moleculen tusschen condenseeren en terugverdampen eenigen tijd op het oppervlak vertoeven. Dezen tijd zullen wij in het volgende den „verblijftijd” noemen ¹⁾ en zijn middelwaarde zullen wij door τ aanduiden (zie ook § 4).

Men kan nu de twee verschillende gezichtspunten op de volgende wijze kort tegenover elkaar stellen. Opvatting van KNUDSEN en WOOD: $\tau = 0$ ²⁾ of $\tau = \infty$ ³⁾; opvatting van LANGMUIR: τ verandert continu met de temperatuur van ∞ bij $T = 0$ tot 0 bij $T = \infty$.

Het voornaamste argument, dat LANGMUIR voor zijn opvatting aanvoert, is het gelijk nul zijn van den reflectiecoëfficiënt in een aantal gevallen, dat metaaldampmoleculen steeds bij de eerste botsing schijnen te condenseeren tegen een wand van hetzelfde metaal, van glas of van mica. Zoo constateerden LANGMUIR en MACKAY ⁴⁾ dat o. a. wolfram niet reflecteert op een koude wolframlag, platina niet op een koude platinalaag, enz. KNUDSEN ⁵⁾ nam waar, dat bij kamertemperatuur minder dan 1% van alle

¹⁾ In eenige voorloopige publicaties (G. HOLST en P. CLAUSING: Versl. Afd. Nat. Kon. Akad. Wet. Amst., **34**, blz. 1137 (1925); Physica, **6**, blz. 48 (1926); P. CLAUSING: Hand. 21ste Ned. Nat. Gen. Cong., blz. 113 (1927)) hebben wij van „plaktijd” gesproken. Het woord „verblijftijd” lijkt ons echter minder pretentieus, aangezien het geen uitspraak insluit over de wijze, waarop het molecule aan den wand verwijft. Men denke hier b.v. aan de bewegelijkheid van gecondenseerde of geadsorbeerde moleculen, zooals die door VOLMER en ESTERMANN (Ztsch. f. Phys., **7**, blz. 13 (1921)) bij kwik en door VOLMER en ADHIKARI (Ztsch. Phys. Chem., **119**, blz. 46 (1926)) bij benzophenon op glas is waargenomen.

²⁾ De duur van de botsing is namelijk zeer klein ten opzichte van den verblijftijd, zooals LANGMUIR dien zich denkt.

³⁾ PROF. R. W. WOOD vertelde ons bij een bezoek aan Eindhoven (20 Juli 1926), dat hij zich geheel met deze scherpe formulering van zijn opvatting kon vereenigen.

⁴⁾ I. LANGMUIR en G. M. J. MACKAY: Phys. Rev., **4**, blz. 377 (1914).

⁵⁾ M. KNUDSEN: Ann. d. Physik, **47**, blz. 697 (1915).

invallende kwikmoleculen op een schoon kwikoppervlak reflecteert. Voegt men hierbij nog een waarneming (LANGMUIR: l.c.), dat de reflectiecoëfficiënt van thorium op wolfram kleiner is dan 10^{-6} (afgeleid uit proeven over de electronenemissie van een monomoleculair laagje Th op W), dan heeft men het meeste bewijsmateriaal van LANGMUIR bijeen. Hierop is gebaseerd zijn verwachting, dat in het algemeen bij alle temperaturen de reflectiecoëfficiënt weinig of niet van nul verschilt en dat dus niet-condenseeren van een metaaldamp begrepen moet worden door het aannemen van relatief te kleine verblijftijden en te geringe invaldichtheden.

Wij willen hier echter bij opmerken, dat men de door LANGMUIR aangevoerde experimenten ook kan verklaren als gevolg van hoog gelegen critische condensatietemperaturen.

Drukte LANGMUIR zich in de genoemde verhandeling min of meer vaag over de kwestie van den verblijftijd uit, in een later artikel ¹⁾, waarop wij in de volgende § uitvoerig zullen terugkomen, is hij zeer positief:

“When an atom strikes a surface and rebounds elastically from it, we are justified in speaking of this process as a reflection. Even if the collision is only partially elastic, we may still use this term. The idea that should be expressed in the word “reflection” is that the atom leaves the surface by a process which is the direct result of the collision of the atom against the surface.

On the other hand, according to the condensation-evaporation theory, there is no direct connection between the condensation and subsequent evaporation. The chance that a given atom on a surface will evaporate in a given time is not dependent on the length of time that has elapsed since the condensation of that atom. Atoms striking a surface have a certain average „life” on the surface, depending on the temperature of the surface and the intensity of the forces holding the atom. According to the „reflection” theory, the life of an atom on the surface is simply the duration of a collision, a time practically independent of temperature and of the magnitude of the surface forces.”

¹⁾ I. LANGMUIR: Proc. Nat. Acad. Sci., **3**, blz. 141 (1917).

§ 3 — LANGMUIR's condensatieproeven met cadmium.
De invloed van geadsorbeerde geslagen

Het citaat, waarmede wij de vorige § afsloten, hebben wij ontleend aan een verhandeling van LANGMUIR, waarin deze eenige condensatieproeven met cadmium beschrijft, die hij op bevredigende wijze door zijn condensatieverdampingstheorie weet te verklaren.

De apparatuur voor deze experimenten munt uit door grooten eenvoud; zij bestaat slechts uit een luchtledige glazen buis, waarin door distillatie een weinig Cd is gebracht. Soms is aan deze buis nog een buis kool verbonden, die, in vloeibare stikstof geplaatst, door de adsorbeerende werking der kool het vacuum nog kan verbeteren.

Proef A. Al het Cd wordt naar de onderste helft van de buis gedistilleerd; de onderste helft wordt in een oliebad op 140° C gebracht, de bovenste helft blijft op kamertemperatuur. In de bovenste helft ontstaat geen neerslag. Koelt men een deel van de bovenste helft met vloeibare lucht, dan ontstaat daar een Cd-vlek, die ook doorgroeit, indien men het koelen staakt.

Proef B. Het Cd wordt weer naar de onderste helft gedistilleerd, die hierna in een oliebad van 220° C geplaatst wordt. Nu ontstaat echter op de bovenste helft van het glas, dat weer op kamertemperatuur is, wel degelijk een neerslag. Dit neerslag is zeer verschillend van het condensaat, dat men verkrijgt door het glas met vloeibare lucht te koelen. Het heeft een mistig voorkomen en blijkt bij microscopisch onderzoek te bestaan uit zwermen kleine kristallen.

De condensatieverdampingstheorie kan dit mistig neerslag als volgt verklaren. Ieder Cd-molecule¹⁾, dat bij kamertemperatuur tegen het glas botst, verblijft eenigen tijd op den wand alvorens opnieuw te verdampen. Is de druk laag, dan zal de kans, dat een

¹⁾ Volgens de dampdichtheidsbepalingen bestaat een Cd-dampmolecule uit één Cd-atoom (zie GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Band Cadmium, blz. 7 (Leipzig, 1925)). Wij zullen echter in het volgende steeds van Cd-molecule blijven spreken om het zelfstandig optreden van het deeltje tot uitdrukking te brengen. Dit heeft tevens het voordeel bij meer algemeene beschouwingen direct aan te sluiten.

tweede molecule zeer dicht bij het eerste invalt, voordat het eerste terugverdampst is, klein zijn. Bij hogere drukken kunnen deze ontmoetingen op den wand echter veelvuldig optreden. Nu is het duidelijk, dat, indien een Cd-molecule naast een ander op den glaswand ligt, er een grootere arbeid voor noodig zal zijn om het van den wand los te breken dan wanneer het als eenling aanwezig is. Niet alleen moet nu de aantrekkende kracht tusschen wand en Cd-molecule maar tevens die tusschen twee Cd-moleculen onderling overwonnen worden (verg. noot 3 op blz. 26). Daarom zal de verdampingsnelheid van moleculen uit moleculenparen kleiner zijn dan die van geïsoleerde moleculen¹⁾. Groepen van drie of vier moleculen zullen nog meer stabiel zijn. Dergelijke groepen zullen dus dienst doen als kernen, die tot kristallen uit kunnen groeien. De neiging om groepen van twee moleculen te vormen is evenredig met het kwadraat van den druk (verg. form. (11) verder op in deze §), terwijl groepen van drie met een snelheid evenredig aan de derde macht van den druk gevormd worden, enz. Daarom wordt de kans op een mistig neerslag door een hooger druk snel vergroot.

Gaat men echter uit van de reflectietheorie, dan schijnt er geen bevredigende verklaring te zijn, waarom onder deze omstandigheden een mistig neerslag gevormd zou worden.

Naast deze overwegingen van LANGMUIR wijzen wij er op, dat de combinatie der proeven A en B beschouwd mag worden als een eerste experiment, waarin de critische condensatietemperatuur T_n van de invaldichtheid ν afhankelijk is gebleken. In beide proeven toch is de bovenste helft van de buis op kamertemperatuur, terwijl in het eene geval niet, in het andere wel een condensaat ontstaat; alleen de ν is verschillend.

Proef C. Al het Cd is weer in de onderste helft der buis verzameld. Deze helft wordt op 60° C verwarmd. Een klein deel van de bovenste helft van de buis wordt gedurende een minuut gekoeld op de temperatuur van vloeibare lucht. Daarna warmt dit deel weer op tot kamertemperatuur. De rest van de bovenhelft is steeds op kamertemperatuur gebleven. Plaatst men nu de onderhelft in een oliebad van 170° C, dan ontstaat in ongeveer een minuut op de

¹⁾ Bij zijn laatste bezoek aan Eindhoven (1 Nov. 1927) vertelde DR. I. LANGMUIR ons, dat hem uit niet gepubliceerde onderzoeken gebleken was, dat deze snelheid inderdaad ongeveer vijf keer kleiner is.

vroeger gekoelde plaats een neerslag van Cd, dat snel tot een prachtig spiegelerde laag aangroeit.

LANGMUIR laat zien, dat in die minuut betrekkelijk weinig Cd-moleculen op het gekoelde oppervlak invallen en dat na die minuut maximaal slechts een kleine fractie van dat oppervlak door Cd bedekt kan zijn. Dit Cd zal aanwezig zijn als eenlingen, tweelingen, drielingen, enz. LANGMUIR neemt nu aan, dat bij het opwarmen de eenlingen verdampen, terwijl de tweelingen ook bij kamertemperatuur op het oppervlak geadsorbeerd zullen blijven, tenminste gedurende vrij langen tijd ¹⁾. (Het aantal der drielingen, enz. is zoo gering, dat daarmee geen rekening behoeft gehouden te worden.) Deze tweelingen vormen, als de onderhelft der buis op 170° C is gebracht, de kernen, van waaruit de condensatie voortschrijdt.

Zonder twijfel is deze interpretatie van LANGMUIR zeer plausibel en elegant. De reflectietheorie lijkt ons echter ook in staat het beschreven experiment op even ongedwongen wijze te verklaren.

Wij willen ons op het standpunt van LANGMUIR stellen en zullen quantitatief de proef C nog nauwkeuriger nagaan, omdat de theorie van de vorming der condensatiekernen zeer belangrijk is.

In de eerste plaats zullen wij de formule afleiden, die het aantal der gevormde tweelingen aangeeft, als het aantal groepen van meer dan twee moleculen te verwaarloozen is.

Rekent men, dat alle invallende moleculen vanaf een bepaald oogenblik ($t = 0$) condenseeren en dat de wand zoo koud is, dat de verblijftijd practisch oneindig groot is geworden, dan is het totale aantal moleculen per cm^2 ten tijde t bepaald door

$$a = \nu t \dots\dots\dots (4)$$

Dit aantal bestaat uit a_0 eenlingen en a_1 moleculen, die aan één ander verbonden zijn. Het aantal tweelingen is dus $a_1/2$.

$$a = a_0 + a_1 \dots\dots\dots (5)$$

$$da = da_0 + da_1 = \nu dt \dots\dots\dots (6)$$

Het effectieve oppervlak σ_0 van een eenling is het oppervlak, waarbinnen het middelpunt van een tweede molecule moet in-

¹⁾ Men zal deze in 1917 gepubliceerde opvatting als een ruw beeld moeten beschouwen, gezien de latere onderzoekingen van LANGMUIR (verg. noot 1 op blz. 10).

vallen om met het eerste een tweeling te kunnen vormen. Uit deze definitie volgt

$$\frac{1}{2} da_1 = a_0 \sigma_0 v dt, \dots \dots \dots (7)$$

uit (6), (4) en (7)

$$\frac{da_0}{dt} = v (1 - 2a_0 \sigma_0).$$

Integratie en de beginconditie „voor $t = 0$ is $a_0 = 0$ ” geven

$$a_0 = \frac{1 - e^{-2v\sigma_0 t}}{2\sigma_0} \dots \dots \dots (8)$$

en dank zij (5) en (4)

$$a_1 = vt - \frac{1 - e^{-2v\sigma_0 t}}{2\sigma_0} \dots \dots \dots (9)$$

Is $v\sigma_0 t$ klein ten opzichte van 1, dan gaan (8) en (9) over in

$$a_0 = vt (1 - v\sigma_0 t) \dots \dots \dots (10)$$

$$\text{en } a_1 = (vt)^2 \sigma_0 = a^2 \sigma_0 \dots \dots \dots (11)$$

Wij rekenen nu met behulp van deze formules de proef C door en maken daarbij gebruik van de dampdrukformule voor vast Cd volgens EGERTON ¹⁾:

$$\log p = 13,722 - 0,5 \log T - \frac{6060}{T} \quad (p \text{ in baryen}) \dots \dots (12)$$

Uit de waarde $M = 112,40$ voor Cd en de formules (12) en (3) volgt voor de invaldichtheid bij 60° C de waarde $v = 2,46 \cdot 10^{11}$. Stellen wij den gemiddelden kleinsten afstand tusschen de middelpunten van twee Cd-moleculen op $2,78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (berekend uit de dichtheid 8,648 van in vacuum gedistilleerd Cd), dan kunnen wij σ_0 gelijkstellen aan $\pi (2,78 \cdot 10^{-8})^2 = 2,43 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Voor het aantal tweelingen, gedurende de minuut koelen per cm^2 gevormd, volgt dan uit (11) $a_1/2 = 1/2 \cdot (2,46 \cdot 10^{11} \cdot 60)^2 \cdot 2,43 \cdot 10^{-15} = 2,65 \cdot 10^{11}$. Het totaal door Cd bedekte deel van het oppervlak na verdampen

¹⁾ A. C. EGERTON: Phil. Mag., **33**, blz. 33 (1917). Deze formule verkiezen wij boven die van BARUS (Phil. Mag., **29**, blz. 150 (1890)), $\log p = 11,77 - 6060/T$, omdat de metingen van BARUS tusschen 549° C en 770° C aan vloeibaar Cd zijn verricht. (Het smeltpunt van Cd is bij $320,9^\circ \text{ C}$ gelegen.) LANGMUIR moest van de formule van BARUS gebruik maken, omdat de metingen van EGERTON nog niet bekend waren.

der eenlingen is dus $2.2,65 \cdot 10^{11} \cdot (\pi/4) \cdot (2,78 \cdot 10^{-8})^2 = 3,03 \cdot 10^{-4}$.¹⁾

Men ziet uit deze schatting hoe weinig Cd al in staat geacht moet worden om een condensatie voortgang te doen vinden, vooral indien men bedenkt, dat deze schatting sterk geflatteerd kan zijn door onze onderstelling $\tau \approx \infty$ bij de temperatuur van vloeibare lucht (verg. tabel III in § 11).

Behalve dat proef C met de daaraan verbonden beschouwin-

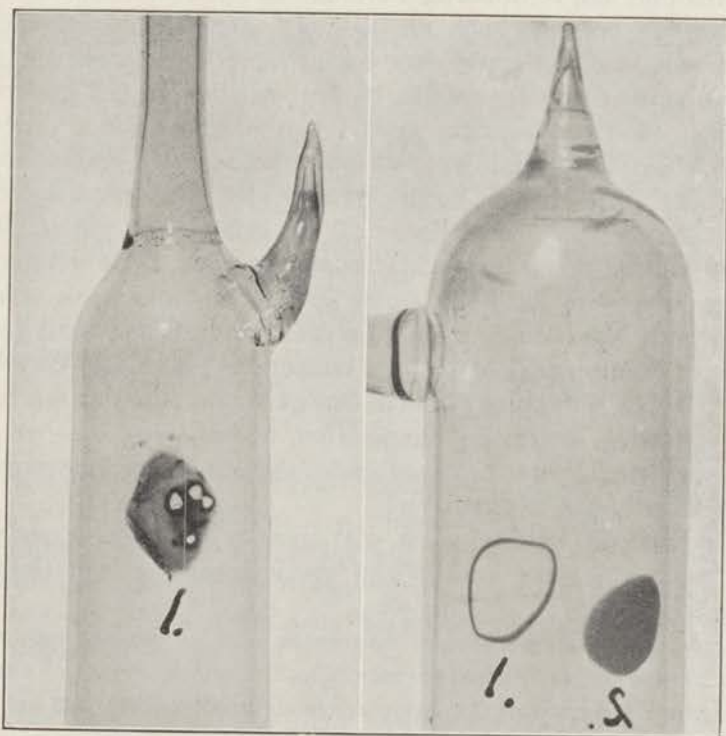


FIG. 1.

FIG. 2.

gen ons een inzicht heeft gegeven in het condensatiemechanisme, is zij voor ons van belang door een nevenverschijnsel, dat ook door LANGMUIR is opgemerkt.

¹⁾ Onze uitkomsten verschillen eenigszins van die van LANGMUIR, stemmen echter principieel er vrijwel mee overeen.

Neemt men de proef met een buis, die niet voldoende luchtledig is, dan kan men een zeer onregelmatige vlek verkrijgen, die, indien men de plaats op het glas gelijkmatig weet te koelen, een ringvormige gedaante kan aannemen.

In de figuren 1 en 2 hebben wij photographieën weergegeven van eenige door ons verkregen vlekken. De vlek van fig. 1 is gevormd door met een pincet een prop watten, gedrenkt in vloeibare zuurstof, tegen het glas van een zeer zorgvuldig gepompte en afgesmolten buis aan te drukken. De buis van fig. 2 was blijvend verbonden aan een buis kool, die met zorg ontgast was. Het koelen geschiedde zeer regelmatig door een gebogen koperen plaatje, dat overal aan het glas lag en den bodem vormde van een koelertje, dat met vloeibare zuurstof gevuld kon worden. Nadat de buis kool gedurende 15 minuten in vloeibare stikstof was gekoeld werd de proef C genomen met de ringvormige vlek 1. als resultaat. Nadat echter de buis kool ongeveer 20 uur gekoeld was gaf een herhaling van de proef de prachtig homogene vlek 2. De verklaring is eenvoudig deze, dat in het eerste geval op het glas bij de temperatuur van vloeibare zuurstof zeer snel een gaslaagje werd geadsorbeerd, waarop zelfs bij die lage temperatuur het Cd te kort vertoefde om tweelingen te vormen. Om de koude plek was een ringvormige zone, waarin de temperatuur te hoog was om het gas te adsorberen, echter nog voldoende laag om de tweelingvorming bij het Cd mogelijk te maken.

Men ziet uit deze proeven, dat geadsorbeerde gaslagen van zeer grooten invloed kunnen zijn op de resultaten van condensatieproeven.

Vermoedelijk mag men wel aannemen, dat de invloed van deze gasadsorptie op de condensatieverschijnselen onbelangrijk is, indien de gasdruk kleiner dan 0,1 barye is, in de onderstelling, dat het apparaat bij hooge temperatuur zeer zorgvuldig in vacuum is ontgast.

§ 4 — Nadere formulering van het begrip verblijftijd ¹⁾

Alvorens een paar verhandelingen te bespreken, die min of meer verband houden met het begrip van den verblijftijd, en

¹⁾ Verg. ook E. HÜCKEL: Adsorption und Kapillarkondensation, blz. 169 (Leipzig, 1928).

een methode aan te geven, die ons in staat stelt den verblijftijd althans principieel te meten, zullen wij eerst het begrip zelf nader formuleeren.

Wij onderstellen hiertoe, dat op het oogenblik $t = 0$ op een deel van den wand (met oppervlak S) b_0 moleculen aanwezig zijn, die elkaar niet beïnvloeden, en dat geen moleculen op S invallen. Is $w dt$ de waarschijnlijkheid, dat een bepaald molecule binnen dt seconde den wand verlaat, dan is

$$-db = b w dt, \dots\dots\dots (13)$$

indien b moleculen op het oogenblik t op het deel van den wand zijn, en dus

$$b = b_0 e^{-wt} \dots\dots\dots (14)$$

Als τ zullen wij nu definieeren den gemiddelden tijd, gedurende welken die b_0 moleculen vanaf $t = 0$ nog op den wand vertoeven. Dus

$$\tau = \frac{1}{b_0} \int_{b_0}^0 t. - db \dots\dots\dots (15)$$

of dank zij (13) en (14)

$$\tau = \frac{1}{w} \dots\dots\dots (16)$$

Men ziet dus, dat τ in verband staat met een verdampingswaarschijnlijkheid en gemiddeld den tijd aangeeft, waarin die waarschijnlijkheid zekerheid is geworden.

Het is gemakkelijk te controleeren, dat de gemiddelde verblijftijd na $t = t_1$ van de b_1 moleculen, die op het oogenblik t_1 nog over zijn, gegeven is door

$$\frac{1}{b_1} \int_{b_1}^0 (t - t_1). - db = \frac{1}{w} \dots\dots\dots (17)$$

en dus weer door τ , zooals ook te verwachten was, aangezien τ volgens (16) onafhankelijk van b_0 is.

Neemt men nu aan, dat de fractie ϵ der invallende moleculen direct gereflecteerd wordt, alleen gedurende den botsingstijd „op den wand” is, en dat dus de fractie $(1 - \epsilon)$ geadsorbeerd wordt, dan volgt uit de gegeven definitie van τ (men denke $b_0 =$

$S(1 - \varepsilon)v dt$, dat de gemiddelde verblijftijd van de invallende moleculen, die geadsorbeerd worden, $= \tau$ is.

Verder is de gemiddelde verblijftijd van de invallende moleculen $= (1 - \varepsilon)\tau$, zooals gemakkelijk is in te zien.

Ten slotte zullen wij bewijzen, dat in den stationnairen toestand de gemiddelde verblijftijd van de geadsorbeerde moleculen (dit zijn de moleculen, die op een bepaald oogenblik geadsorbeerd zijn) $= 2\tau$ is.

Hiertoe stellen wij, dat vanaf $t = 0$ iedere dt seconden $S(1 - \varepsilon)v dt$ moleculen geadsorbeerd worden (voor $t < 0$ is $v = 0$ gedacht) en berekenen wij b_2 , het aantal moleculen, dat op het oogenblik t_2 op het oppervlak S aanwezig is. Volgens (14) en (16) is dit aantal gegeven door

$$b_2 = \int_0^{t_2} S(1 - \varepsilon)v \cdot e^{-w(t_2 - t)} dt = S(1 - \varepsilon)v\tau(1 - e^{-wt_2}) \dots \quad (18)$$

Deze moleculen hebben samen een tijd op het oppervlak vertoeft, die bepaald is door

$$\int_0^{t_2} S(1 - \varepsilon)v \cdot (t_2 - t) \cdot e^{-w(t_2 - t)} dt = S(1 - \varepsilon)v\tau^2(1 - e^{-wt_2} - wt_2 e^{-wt_2}) \quad (19)$$

Deelt men (18) op (19), dan vindt men voor den gemiddelden tijd, gedurende welchen de moleculen reeds op het oppervlak aanwezig zijn,

$$\tau - \frac{t_2 e^{-wt_2}}{1 - e^{-wt_2}} \dots \dots \dots \quad (20)$$

Volgens het begin van deze § vertoeven de b_2 moleculen gemiddeld nog τ sec, zoodat volgens (20) de totale gemiddelde verblijftijd van de geadsorbeerde moleculen bepaald is door

$$\tau_a = 2\tau - \frac{t_2 e^{-wt_2}}{1 - e^{-wt_2}}, \dots \dots \dots \quad (21)$$

welke uitdrukking voor $t_2 = 0$ in τ en voor $t_2 \gg \tau$, dus zoodra de toestand als stationnair beschouwd mag worden, in 2τ overgaat. Hiermede is het bewijs geleverd.

Voor groote t_2 gaat (18) over in

$$a = \frac{b_2}{S} = (1 - \varepsilon)v\tau, \dots \dots \dots \quad (22)$$

welke vergelijking wij mogen beschouwen als „de adsorptie-isotherme” in het geval, dat de moleculen elkaar niet beïnvloeden. Is in het

bijzonder $\varepsilon = 0$ (hypothese van LANGMUIR), dan gaat (22) over in de fundamenteele betrekking

$$a = v\tau \dots\dots\dots (23)$$

Indien wij aannemen, dat de fracties μ', μ'', \dots der invallende moleculen ($\mu' + \mu'' + \dots = 1$), die geadsorbeerd worden, op het oppervlak ongelijkwaardige posities innemen, waaraan waarden τ', τ'', \dots van τ en per cm^2 geadsorbeerde hoeveelheden a', a'', \dots beantwoorden, dan is in den stationnairen toestand volgens (22)

$$a' = \mu' (1 - \varepsilon)v\tau'; a'' = \mu'' (1 - \varepsilon)v\tau''; \dots\dots, \dots\dots (24)$$

uit welke vergelijkingen door optellen

$$a = a' + a'' + \dots = (1 - \varepsilon)v(\mu'\tau' + \mu''\tau'' + \dots) \dots\dots (25)$$

verkregen wordt. Stelt men

$$\mu'\tau' + \mu''\tau'' + \dots = \tau, \dots\dots\dots (26)$$

dan gaat (25) in (22) over, met dit verschil echter, dat nu de verblijftijden niet meer overeenkomstig (14) en (16) volgens een wet van het type $b = b_0 e^{-t/\tau}$ verdeeld zijn.

Substitutie van (24) in $\mu' + \mu'' + \dots = 1$ geeft de vergelijking

$$(1 - \varepsilon)v = \frac{a'}{\tau'} + \frac{a''}{\tau''} + \dots\dots\dots, \dots\dots (27)$$

of dank zij (25) en (26)

$$\frac{a}{\tau} = \frac{a'}{\tau'} + \frac{a''}{\tau''} + \dots\dots\dots (28)$$

In (26) en (28) is τ weer de gemiddelde verblijftijd van de invallende moleculen, die geadsorbeerd worden. Voor den gemiddelden verblijftijd van de geadsorbeerde moleculen geldt niet (28), maar

$$a\tau_a = a'\tau'_a + a''\tau''_a + \dots\dots\dots, \dots\dots (29)$$

waarin $\tau'_a = 2\tau'$; $\tau''_a = 2\tau''$; \dots , terwijl in het algemeen $\tau_a \neq 2\tau$ is.

De gemiddelde verblijftijd van de geadsorbeerde moleculen is voor ons verder van geen belang en alleen besproken, omdat het een voor de hand liggende grootheid is, die nauw verband houdt met de ons *wel* interesseerende verblijftijden.

Ook indien de moleculen elkaar beïnvloeden kan men de adsorp-

tie-isotherme voorstellen door een vergelijking van het type (22) of (23), maar dan zullen ε en τ van ν afhankelijk zijn en (22) of (23) zal slechts een weinig zeggende evidentie uitdrukken.

§ 5 — WERTENSTEIN'S *adsorptie- en condensatieproeven met kwik*

WERTENSTEIN¹⁾ heeft principieel op dezelfde wijze, als waarop LANGMUIR zijn adsorptieproeven aan glas en mica heeft genomen²⁾, de adsorptie van kwik aan glas bij kamertemperatuur bepaald. Hij liet een afgemeten hoeveelheid kwikdamp toe in een glazen vat van bekend volume en inwendig oppervlak. Dit oppervlak was relatief zeer groot door de aanwezigheid van 20 g glaswol. Uit den evenwichtsdruck, die met een dempingsmanometer (uit torsieslangeringen van een mica schijf) werd bepaald, kon direct de adsorptiedichtheid a afgeleid worden.

Den stationnairn toestand, die zich instelde tusschen den damp en de geadsorbeerde moleculen bracht hij (in overeenstemming met onze vergelijking (23)) tot uitdrukking door de vergelijking

$$a = \nu\tau, \dots\dots\dots (30)$$

waaruit de verblijftijd τ berekend kon worden.

Zoo vond WERTENSTEIN³⁾ b.v. uit een proef genomen bij 21° C voor Hg op glas

$$\tau = 1,08 \cdot 10^{-5} \dots\dots\dots (31)$$

Verder bestudeerde WERTENSTEIN de condensatie van oververzadigden Hg-damp door met zijn manometer, die b.v. op 20° C werd gehouden, den druk in afhankelijkheid van den tijd te meten, nadat de manometer in verbinding was gebracht met een kwik bevattende ruimte van iets hoogere temperatuur, b.v. 22° C. Hij vond, dat de druk eerst beantwoordde aan de hoogere temperatuur

¹⁾ L. WERTENSTEIN: Journ. Phys. Radium, **4**, blz. 281 (1923).

²⁾ Hierop komen wij in hoofdstuk II uitvoerig terug.

³⁾ Ten onrechte geeft WERTENSTEIN in zijn berekening aan de per sec, per cm² en per barye invallende massa, $\nu M/(pN)$, de benaming „coëfficiënt van de uitwendige wrijving". Deze wordt echter gedefinieerd als het quotiënt van den coëfficiënt der inwendige wrijving en den glijdingscoëfficiënt en bezit de dimensie g per sec en per cm². Bovendien heeft de coëfficiënt der uitwendige wrijving een dimensielooze constante, die van de eenheid afwijkt.

en slechts langzaam afnam. Bij de proef met de zoo juist vermelde temperaturen was de relatieve dampdruk, die in het begin 1,19 bedroeg, pas na drie uur tot ongeveer de eenheid gedaald.

Het is van gewicht nog op te merken, dat WERTENSTEIN de belangrijkste deelen van zijn toestel kon ontgassen.

Zijn adsorptie- en condensatieproeven bracht hij met elkaar in verband door een theorie, die wij in het volgende kort zullen weer-geven.

WERTENSTEIN neemt aan, dat de kleinste verzameling, die als condensatiekern optreedt, uit i moleculen bestaat, die op continue wijze een oppervlak σ_i bedekken, en dat de verblijftijd voor alle moleculen, die deel uitmaken van kleinere verzamelingen, τ is. De waarschijnlijkheid voor de formatie van zoo'n kern binnen den tijd τ en in het gebied σ_i is gegeven door

$$w = \frac{(\nu \sigma_i \tau)^i}{i!} e^{-\nu \sigma_i \tau} \quad (32)$$

Het aantal per sec en per cm^2 gevormde kernen is dus

$$\frac{w}{\sigma_i \tau} \quad (33)$$

De theorie vertoont nu een gaping: „Il est difficile d'imaginer un mécanisme grâce auquel les centres . . . deviendront des goutelettes. . . .” Deze moeilijkheid wordt ontweken door aan te nemen, dat iedere kern in een druppeltje overgaat, dat den vorm van een halven bol bezit.

WERTENSTEIN maakt het plausibel, dat het bolvormige oppervlak s van zoo'n druppeltje in eerste benadering evenredig toeneemt met het kwadraat van den tijd $(t - t_1)$, die sinds het oogenblik t_1 van vorming is verlopen,

$$s = A (t - t_1)^2, \quad (34)$$

waarin de constante A o.a. door den dampdruk bepaald is.

Voor de som S der bolvormige deelen van de oppervlakken van alle druppeltjes, die op den binnenwand van den manometer (met

¹⁾ Deze formule is niets anders dan de formule van POISSON (zie b.v. R. FÜRTH: Schwankungserscheinungen in der Physik, blz. 17 (Braunschweig, 1920)), indien men bedenkt, dat gemiddeld $\nu \sigma_i \tau$ moleculen in het gebied σ_i aanwezig zijn.

oppervlak Σ) sinds $t = 0$ zijn gevormd, geldt op het oogenblik t

$$S = \int_0^t \left(\frac{w}{\sigma_i \tau} \cdot \Sigma \cdot dt_1 \right) \cdot s, \dots \dots \dots (35)$$

of dank zij (32) en (34) en integreeren

$$S = \frac{(\nu \sigma_i \tau)^i}{3 \sigma_i \tau \cdot i!} \cdot e^{-\nu \sigma_i \tau} \cdot \Sigma \cdot A t^3 \dots \dots \dots (36)$$

WERTENSTEIN laat nu zien, dat (36), toegepast op het beschreven condensatie-experiment voor $t = 3$ uur tot een waarde van S voert van dezelfde orde van grootte als het oppervlak van het warme Hg, zoodat het duidelijk wordt, dat na die 3 uur de dampspanning in den manometer hoofdzakelijk door de temperatuur van het gecondenseerde Hg is bepaald.

Deze overeenstemming is bereikt door τ te ontleenen aan de beschreven adsorptieproef (zie (31)), door $i = 7$ en $\sigma = 3,18 \cdot 10^{-15}$ te stellen. WERTENSTEIN heeft deze beide laatste waarden gebaseerd op de kristalstructuur van vast Hg. Bedenkt men, dat bij deze proef $\nu \sigma_i \tau$ de waarde $7,05 \cdot 10^{-3}$ bezat, dan wordt het duidelijk, hoe sterk S van i afhangt. Had WERTENSTEIN $i = 6$ in plaats van $i = 7$ genomen, dan zou hij een ongeveer 1000 keer grootere waarde voor S gevonden hebben. WERTENSTEIN was dit zich zeer wel bewust; hij stelde zich niet voor meer dan een schets te geven.

Wij willen hier in de eerste plaats opmerken, dat zich de onderstelling $i = 3$ beter laat verdedigen dan $i = 7$. Wij zullen hier echter niet verder op ingaan.

In de tweede plaats wijzen wij er op, dat WERTENSTEIN de condensatie verklaart door bij iedere temperatuur twee verschillende verblijftijden aan te nemen, namelijk den τ , die uit de adsorptieproeven volgt, en den zeer veel grooteren τ van een molecule uit een groep van i of meer moleculen. Een quantitative uitbreiding en verfijning van de gedachte, de condensatie op verschillen in τ terug te voeren, kan men in de volgende § bij FRENKEL vinden.

§ 6 — De proef van CHARITON en SEMENOFF en de theorie van FRENKEL. Schatting van den verblijftijd

Dat onder omstandigheden de critische condensatietemperatuur T_n afhankelijk is van de invaldichtheid ν , is door de in §3 beschre-

ven proeven A en B al aangetoond. Hoe echter het verband tusschen T_n en ν is, leeren deze proeven in het geheel niet. In dit opzicht verdient een door JOFFÉ aangegeven en door CHARITON en SEMENOFF¹⁾ uitgevoerd experiment de volle aandacht.

De door deze Russen genomen proef was als volgt ingericht.

Een met piceïne bedekte koperen reep, die verticaal in vacuum was opgesteld, werd van onderen constant op lage, van boven op hooge temperatuur gehouden. Het temperatuurverval in den reep was vrijwel constant en de isotherme vlakken lagen horizontaal²⁾. Midden tegenover den reep stond verticaal een met cadmium bedekte draad. Werd de draad electricch verhit, dan verdampte het Cd. Op die plaatsen van den reep, waar de temperatuur $< T_n$ was, moest men nu een Cd-neerslag verwachten; op de hooger gelegen plaatsen niet. Hing T_n alleen af van den aard der gebruikte materialen, dan zouden de door het Cd al of niet bedekte gedeelten van den reep onderling een horizontale scheidingslijn moeten bezitten. Dit nu bleek niet het geval. De scheidingslijn was gebogen met de holle zijde naar beneden en symmetrisch ten opzichte van de verticale middellijn van den reep. De verklaring is eenvoudig deze, dat op het midden van den reep het Cd met een grootere dichtheid invalt dan op de randen, die zooveel verder van den draad afstaan, en dat, aannemende dat de verblijftijd τ afneemt met stijgende temperatuur, bij een grootere ν de moleculen zooveel sneller op elkaar volgen, dat reeds bij een kleineren τ (dus hoogere temperatuur) de moleculen den wand treffen, als de onmiddelijk voor hen op den wand gekomenen den wand nog niet verlaten hebben. Immers, het criterium voor condensatie is het zich kunnen vormen van kernen, die tot een uitbreiding van een aaneengesloten laag aanleiding geven.

Men ziet dus, dat T_n inderdaad afhankelijk is van ν en dat de proef veroorlooft in een klein interval³⁾ de betrekking tusschen T_n en ν punt voor punt na te gaan.

FRENKEL⁴⁾ heeft een mooie quantitative verklaring gegeven van de proef van CHARITON en SEMENOFF met behulp van een

¹⁾ J. CHARITON en N. SEMENOFF: Ztschr. f. Phys., **25**, blz. 287 (1924).

²⁾ Zie echter de critiek aan het einde van § 11.

³⁾ Bij de beschreven proef varieerde de T_n van 198° K tot 203° K.

⁴⁾ J. FRENKEL: Ztsch. f. Phys., **26**, blz. 117 (1924).

door hem uitgewerkte theorie van de condensatie van metaaldampen op diëlectricumwanden ¹⁾. Aangezien deze theorie ons veroorloofd heeft in een bepaald geval een schatting van den verblijftijd te maken, zullen wij haar in het kort en in een eenigszins andere notatie weergeven.

Mag men de *groepen van twee of meer moleculen buiten beschouwing laten* en volstaan met alleen op de eenlingen te letten, dan is het direct duidelijk, dat de evenwichtstoestand bepaald is door

$$a = \nu\tau, \dots\dots\dots (37)$$

of dank zij (3) door

$$a = \frac{1}{4} n u \tau. \dots\dots\dots (38)$$

Neemt men aan, dat de potentieele energie van een molecule in de gasphase = 0 is en alleen in een δ cm dik laagje aan den wand overal $-U_0$, gerekend per grammolecule, dan leert de statistische mechanica

$$a e^{-\frac{U_0}{RT}} = n \delta, \dots\dots\dots (39)$$

indien men alle moleculen op een kleineren afstand van den wand dan δ geadsorbeerd acht.

Door de moleculen te behandelen als oscillatoren, die in een richting loodrecht op den wand trillen met een eigentrillingstijd τ_0 , maakt FRENKEL de betrekking

$$\delta = \frac{1}{4} u \tau_0 \dots\dots\dots (40)$$

plausibel ²⁾.

Uit de formules (38), (39) en (40) volgt

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{RT}} \dots\dots\dots (41)$$

Mag men *het aantal der tweelingen niet verwaarloozen* en dit mag men zeker niet, indien men de condensatie wil verklaren, dan moet men naast de potentieele energie $-U_0$ van de moleculen, die

¹⁾ Waarom deze theorie beperkt is tot diëlectricumwanden is ons echter niet duidelijk geworden.

²⁾ Gezien de beteekenis van u en τ_0 is het duidelijk, dat deze δ nauw samenhangt met de gemiddelde amplitude A der trillingen en wel kan men gemakkelijk aantoonen, dat $(u\tau_0)/4 = \pi A$ is. De uitkomst (40) van FRENKEL kan men dus nog op den vorm $\delta = \pi A$ brengen, die, wat orde van grootte betreft, inderdaad plausibel is.

geen metgezel hebben, letten op de energie $-U_1$ van een enkel molecule uit een tweeling. FRENKEL stelt

$$U_1 = U_0 + \Delta U \dots\dots\dots (42)$$

en naar analogie van (41)

$$\tau' = \tau_1 \cdot e^{\frac{U_0 + \Delta U}{RT}}, \dots\dots\dots (43)$$

waarin τ' den verblijftijd voorstelt van een molecule uit een tweeling en τ_1 den aan dit molecule in dezen toestand toekomenden eigentrillingstijd.

Om a_0 en a_1 te berekenen zou men eigenlijk in overeenstemming met de behandeling van (6) en (7) in § 3 de vergelijkingen

$$\frac{da}{dt} = \frac{da_0}{dt} + \frac{da_1}{dt}, \dots\dots\dots (44)$$

$$\frac{da_1}{dt} = 2a_0\sigma_0\nu \dots\dots\dots (45)$$

en

$$\frac{da}{dt} = \nu - \frac{a_0}{\tau} - \frac{a_1}{\tau'} \dots\dots\dots (46)$$

simultaan moeten integreren ¹⁾. De oplossing hiervan is echter zeer gecompliceerd en wij kunnen ons tevreden stellen met de benadering

$$a_1 = a^2\sigma_0 \dots\dots\dots (47)$$

voor het geval, dat het aantal tweelingen gering is. Immers, dan is ongeveer $a_0 = a$ en de kans, dat een nieuw geadsorbeerd molecule een tweeling vormt, $a\sigma_0$. Door de a aanwezige moleculen zijn dus

$$\int_0^a a \sigma_0 \cdot da = \frac{1}{2} a^2 \sigma_0$$

tweelingen gevormd, in overeenstemming met (47).

Door in (47) σ_0 te vervangen door

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{\Delta U}{RT}} \dots\dots\dots (48)$$

houdt FRENKEL rekening met de cohaesiekrachten en een moge-

¹⁾ (46) is direct te begrijpen, als men in (27) $\varepsilon = 0$ stelt en in het oog houdt, dat (27) op den stationnairen toestand ($da/dt = 0$), (46) op den niet-stationnairen toestand betrekking heeft.

lijke bewegelijkheid van de geadsorbeerde moleculen over den wand, die de kans op tweelingvorming grooter maken dan de zuiver geometrische waarschijnlijkheid om op σ_0 in te vallen. Dus

$$a_1 = a^2\sigma \quad \dots\dots\dots (49)$$

Brengt men (46) met behulp van $a_0 = a - a_1$ en (49) op den vorm

$$\frac{da}{dt} = \sigma \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau'} \right) a^2 - \frac{a}{\tau} + \nu, \quad \dots\dots\dots (50)$$

dan is het duidelijk, dat $da/dt > 0$ is voor alle mogelijke waarden van a , indien

$$\left(-\frac{1}{\tau} \right)^2 < 4\sigma \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau'} \right) \nu. \quad \dots\dots\dots (51)$$

Immers, is aan (51) voldaan, dan kan het rechter lid van (50) niet = 0 worden voor reële waarden van a en moet dus steeds > 0 zijn, omdat het voor $a = 0$ de positieve waarde ν bezit. Is da/dt steeds > 0 , neemt a dus voortdurend toe, dan kan het niet anders of condensatie treedt in. De ongelijkheid (51) leert dus, dat

$$\nu_n = \frac{1}{4\sigma\tau^2 \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau'} \right)} \quad \dots\dots\dots (52)$$

de kritische invaldichtheid moet zijn. Is namelijk $\nu > \nu_n$, dan geldt (51) en treedt condensatie in. Verwaarloost men nog $1/\tau'$ tegen $1/\tau$, dan vindt men uit (52)

$$\nu_n = \frac{1}{4\sigma\tau}, \quad \dots\dots\dots (53)$$

uit (50), $da/dt = 0$ en (53) voor de kritische adsorptiedichtheid

$$a_n = \frac{1}{2\sigma} \quad \dots\dots\dots (54)$$

en uit (54) en (53)

$$a_n = 2\nu_n\tau. \quad \dots\dots\dots (55)$$

Het is zeer de moeite waard deze formule, gelezen in den vorm $a_n = \nu_n(2\tau)$, te vergelijken met (37). Afgezien van de geheele

¹⁾ FRENKEL vindt bij vergissing $a_n = 1/(2\sigma_0)$ en knoopt een beschouwing hieraan vast. Deze beschouwing is ook overgenomen door LOEB, die in zijn boek (zie de noot van §1) de theorie van FRENKEL heeft weergegeven.

voorgaande theorie zouden wij a priori een dergelijke formule voor a_n hebben willen verwachten, met een factor voor den τ van ongeveer dezelfde orde van grootte als 2.

Door gebruik te maken van (41), (42) en (48) en door het nemen van de logarithme gaat (53) over in

$$\ln v_n = -\frac{U_1}{RT} - \ln 4 \sigma_0 \tau_0. \dots\dots\dots (56)$$

Kent men de v_n 's voor de twee temperaturen T_1 en T_2 ¹⁾, dan kan men U_1 berekenen uit de met behulp van (56) afgeleide vergelijking

$$U_1 = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{v_{n1}}{v_{n2}}. \dots\dots\dots (57)$$

CHARITON en SEMENOFF hebben FRENKEL de volgende gegevens verstrekt voor de condensatie van Cd op piceïne:

$$T_1 = 203, \quad v_{n1} = 2.10^{17}; \quad T_2 = 198, \quad v_{n2} = 1.10^{17}.$$

Vergelijking (57) geeft dan $U_1 = 11100$ cal per grammolecule.

Op deze theorie van FRENKEL baseeren wij nu de volgende schatting van den verblijftijd.

Voor τ_0 nemen wij de waarde $2,84.10^{-13}$, berekend met de formule $\Theta = h/(k\tau_0)$ van DEBYE, waarin h de constante van PLANCK voorstelt. Θ , de karakteristieke temperatuur, hebben wij ontleend aan het werk van SCHRÖDINGER²⁾, die voor Cd 168 opgeeft. Wij meenen door het aannemen van deze τ_0 -waarde de schatting zoo weinig mogelijk te flatteeren, aangezien zoowel de formule van EINSTEIN³⁾ als die van LINDEMANN⁴⁾ hoogere waarden voor

¹⁾ Bij deze T 's hebben wij den index n weggelaten. De v en T toch zijn niet tegelijk critisch; denkt men de v constant en de T veranderlijk, dan ligt het voor de hand van T_n te spreken; wordt echter T constant en v variabel gedacht, dan heeft het zin de v_n in te voeren.

²⁾ E. SCHRÖDINGER: Phys. Ztsch., **20**, blz. 453 (1919).

³⁾ A. EINSTEIN: Ann. d. Physik, **34**, blz. 170 (1911), **35**, blz. 679 (1911). EINSTEIN's formule, $1/\tau_0 = 2,78.10^7 \cdot M^{-1/2} d^{-1/2} \alpha^{-1/2}$, waarin d het soortelijk gewicht en α de compressibiliteit voorstelt, geeft $\tau_0 = 3,65.10^{-13}$. (EINSTEIN zelf berekent $\tau_0 = 3,83.10^{-13}$.)

⁴⁾ F. A. LINDEMANN: Phys. Ztsch., **11**, blz. 609 (1910). Deze geeft de formule $1/\tau_0 = 2,06.10^{12} \cdot T_s^{1/2} M^{-1/2} V^{-1/2}$ met T_s = het smeltpunt in °K en V = het volume van een grammolecule in cm³. Voor Cd hebben wij uit deze betrekking $\tau_0 = 4,95.10^{-13}$ gevonden. (LINDEMANN zelf berekent $4,76.10^{-13}$.)

τ_0 geven. Opgemerkt hierbij dient nog, dat de gebruikte formules voor τ_0 eigenlijk alleen veroorlooven den trillingstijd te berekenen voor een Cd-molecule in een Cd-kristal, terwijl wij het hier hebben over dien van een Cd-molecule aan een wand van een ander materiaal. Aangezien echter de orde van grootte wel goed kan zijn, werken wij met de boven aangenomen waarde voor τ_0 verder en dit is des te meer toelaatbaar waar in onze berekening van τ een veel grovere fout in kan sluipen door onvoldoende kennis van de verhouding v_{n1}/v_{n2} of van het verschil $T_1 - T_2$, zooals ons aanstonds zal blijken.

Om met behulp van (41) τ te berekenen moeten wij verder nog U_0 kennen. Deze bepalen wij naar analogie van de door FRENKEL gegeven generalisatie van (42),

$$U_i = U_0 + i\Delta U, \dots\dots\dots (58)$$

waarin $-U_i$ de potentieele energie voorstelt van een molecule, dat direct aan i andere moleculen en aan den wand gebonden is. Rekenen wij, dat het kristalrooster van Cd aan de dichtste bolpakking beantwoordt ¹⁾, dan ligt het nu voor de hand de verdampingswarmte U van vast Cd gelijk te stellen aan $9 \Delta U$, omdat een bepaald Cd-molecule in het begrenzingsvlak van een Cd-kristal door 6 andere moleculen in dat vlak omringd is, terwijl van de volgende laag nog 3 moleculen in contact zijn met het molecule in kwestie.

Aan EGERTON ²⁾ ontleenen wij $U = (27700 - RT/2)$ cal, welke formule voor T ongeveer = 200 de waarde $U = 27500$ geeft. ΔU is dus $27500/9 = 3060$ en $U_0 = U_1 - \Delta U = 11100 - 3060 = 8040$ ³⁾.

¹⁾ Dit is namelijk bij benadering het geval. Zie A. SOMMERFELD: *Atom-
bau und Spektrallinien*, blz. 152 en 655 (Braunschweig, 1922).

²⁾ A. C. EGERTON: *Phil. Mag.*, **33**, blz. 33 (1917).

³⁾ Wij verwachten, dat de hier gedefinieerde en berekende ΔU en de arbeid, noodig om een grammolecule Cd₇-moleculen in Cd-moleculen te dissociëren, in eerste instantie aan elkaar gelijk zijn. Te controleeren is deze verwachting voorloopig nog niet, omdat de dissociatiewarmte van Cd₂ vooralsnog onbekend is (verg. A. JABLONSKI: *Ztsch. f. Phys.*, **45**, blz. 878 (1927)).

Wel kan men daarentegen voor kwik de analoge warmtehoeveelheden vergelijken. De verdampingswarmte U van Hg is ongeveer 15500. (M. KNUDSEN: *Ann. d. Physik*, **29**, blz. 179 (1909) geeft $U = 15300$; A. SMITH

Voor den verblijftijd van een geïsoleerd Cd-molecule op een laag piceïne vinden wij dus

$$\tau = 2,84 \cdot 10^{-13} \cdot e^{\frac{8040}{RT}} \dots\dots\dots (59)$$

of
$$\log \tau = \frac{1757}{T} - 12,55 \dots\dots\dots (60)$$

De formule (60) geeft b.v.: $\tau = 1,6 \cdot 10^{-3}$ voor $T = 180$; $\tau = 1,7 \cdot 10^{-4}$ voor $T = 200$; $\tau = 2,7 \cdot 10^{-5}$ voor $T = 220$.

Bij deze schatting van τ moeten wij niet uit het oog verliezen, dat relatief kleine fouten in v_{n1}/v_{n2} en in $T_1 - T_2$ zeer groote fouten in τ geven. Is b.v. $v_{n1}/v_{n2} = 1,9$ (en bij de proef van CHARITON en SEMENOFF was de nauwkeurigheid volgens FRENKEL niet zoo groot, dat deze waarde uitgesloten is¹⁾), dan wordt $U_1 = 10300$, $U_0 = 7240$ en $\tau = 2,2 \cdot 10^{-5}$ bij $T = 200$, dus ongeveer acht keer kleiner dan volgens formule (60).

§ 7 — Condensatieproeven van ESTERMANN

In deze § beschrijven wij nog eenige experimenten, die door ESTERMANN²⁾ met groote zorgvuldigheid zijn genomen om het

en A. W. C. MENZIES: Journ. Amer. Chem. Soc., **32**, blz. 1445 (1910) geven $U = 15000$; A. C. EGERTON: Phil. Mag., **33**, blz. 33 (1917) geeft $U = 16000$. Men vindt dus $\Delta U = U/9 = 1720$. De dissociatiewerk van Hg_2 is volgens E. KOERNICKE (Ztsch. f. Phys., **33**, blz. 219 (1925)) 1370 ± 310 cal (berekend uit metingen in het bandenspectrum van Hg-damp). In ruwe benadering kan men dus wel van overeenstemming spreken.

Voor zoover een vergelijking tusschen Cd en Hg geoorloofd is, kunnen wij besluiten, dat wij door $\Delta U = U/9$ te stellen waarden van U_0 en τ vinden, die eer te klein dan te groot zijn.

Dat een dissociatiewarmte van ca. 3000 cal voor Cd_2 ten slotte niet in strijd is met de dampdichtheidsmetingen van Cd (verg. noot 1 op blz. 9) volgt uit een eenvoudige schatting van het dissociatie-evenwicht, waarbij de chemische constanten met behulp van de formules van P. EHRENFEST en V. TRKAL (Versl. Afd. Nat. Kon. Akad. Wet. Amst., **28**, blz. 906 (1920); Ann. d. Physik, **65**, blz. 609 (1921)) berekend zijn.

¹⁾ De v 's lijken ons inderdaad lastig te bepalen grootheden; haar verhouding echter hangt uitsluitend van de afmetingen van het apparaat af en de bepaling hiervan behoeft dus geen moeilijkheden op te leveren.

²⁾ J. ESTERMANN: Ztsch. f. Phys., **33**, blz. 320 (1925); Ztsch. Elektrochem., **31**, blz. 441 (1925).

verband tusschen temperatuur en critische invaldichtheid ν_n te bepalen.

Hoofdzakelijk werkte hij met cadmium, dat hij liet invallen op een glazen wand, die in eenige proeven met een koper- of zilvermantel omgeven was. Deze opvangwand kon bij ongeveer 250° C ontgast worden, het overige van het apparaat echter niet. De invallende Cd-dampstraal trad uit een ovenruimte in het eigenlijke apparaat in en was begrensd door een paar gekoelde diaphragma's, die den opvangwand tegen een verstrooide straling beschermden. Deze wand maakte deel uit van een in een slijpstuk draaibaren koeler. De temperatuur van dezen wand was dus op eenvoudige wijze constant te houden en te meten, terwijl door draaien van den koeler steeds schoone gedeelten van den opvangwand tegenover den dampstraal geplaatst konden worden. Door de temperatuur van de ovenruimte te bepalen kon met behulp van de afmetingen der spleetvormige diaphragma's de invaldichtheid berekend worden.

Het voor ons doel belangrijkste resultaat van het werk van ESTERMANN is het verband tusschen de temperatuur van den opvangwand en den „adsorptiedruk”, den druk, die overeenkomstig formule (3) beantwoordt aan de ν_n . De door ons uit de gegevens van ESTERMANN berekende ν_n 's hebben wij in tabel II samengevat.

TABEL II

Cd op glas		Cd op Cu		Cd op Ag	
T	$\nu_n \cdot 10^{-14}$	T	$\nu_n \cdot 10^{-14}$	T	$\nu_n \cdot 10^{-14}$
166	0,33	162	0,347	187	0,333
*187	*1,19	*180	*0,780	*199	*0,780
210	2,78	190	1,21	207	1,21

Het ligt nu voor de hand op deze resultaten de theorie van FRENKEL toe te passen om aldus τ te bepalen.

Formule (57) geeft, indien wij de middelste rij waarnemingen (gemerkt met *) uit tabel II buiten beschouwing laten, voor Cd op glas, Cu en Ag respectievelijk $U_1 = 3370$, $U_1 = 2730$ en $U_1 = 5000$.

Combineeren wij deze waarden met de in de vorige § gevonden waarde $\Delta U = 3060$, dan vinden wij voor U_0 respectievelijk 310, — 330 en 1940. Afgezien van de negatieve waarde van U_0 voor Cd op Cu, waaraan natuurlijk geenerlei beteekenis (tenzij van symbool voor het falen der theorie) te hechten is, vinden wij den grootsten τ voor Cd op Ag en wel

$$\tau = 2,84 \cdot 10^{-13} \cdot e^{\frac{1940}{RT}} \dots\dots\dots (61)$$

Bij $T = 200$ geeft deze formule

$$\tau = 3,7 \cdot 10^{-11} \dots\dots\dots (62)$$

Is de theorie van FRENKEL in zijn geheel juist en zijn ook de resultaten van CHARITON en SEMENOFF voldoende nauwkeurig, dan kunnen wij nog langs een anderen weg den τ voor Cd op Ag bepalen. Formule (48) zegt, dat σ in eerste benadering onafhankelijk is van het materiaal van den wand. (53) veroorlooft dan de proef van CHARITON en SEMENOFF te vergelijken met die van ESTERMANN door middel van de vergelijking

$$(\tau \cdot \nu_n)_{Cd \text{ op piceïne}} = (\tau \cdot \nu_n)_{Cd \text{ op Ag}} \dots\dots\dots (63)$$

Bij $T = 200$ vinden wij uit de gegevens van de vorige § voor Cd op piceïne $\tau = 1,7 \cdot 10^{-4}$, $\nu_n \approx 1,4 \cdot 10^{17}$, terwijl voor Cd op Ag $\nu_n \approx 0,82 \cdot 10^{14}$ is. Uit (63) volgt dan voor den τ van Cd op Ag

$$\tau = 2,9 \cdot 10^{-1} \dots\dots\dots (64)$$

De buitengewoon slechte overeenstemming tusschen de waarden (62) en (64), die ongeveer een factor 10^{10} schelen, toont op overtuigende wijze het speculatieve in al deze beschouwingen.

In ieder geval is het duidelijk, dat de proeven van ESTERMANN, in verband met de theorie van FRENKEL (en onze methode om τ_0 en ΔU te bepalen), ons niets positiefs omtrent τ kunnen leeren.

Steunende op tabel II en op vergelijking (55) zouden wij alleen het vermoeden willen uitspreken, dat de τ 's van Cd op de drie verschillende onderlagen in het beschouwde temperatuurgebied van dezelfde orde van grootte zijn en eerder waarden in de buurt van 10^{-5} dan van 1 of 10^{-10} sec bezitten.

§ 8 — *Principe der bepaling van den verblijftijd, uit meevoeringsproeven. De vooruitzichten der metingen.*

Reeds voor 1923 heeft DR. G. HOLST een proef bedacht, geschikt om τ te meten, met het doel de condensatieverdamptestheorie van LANGMUIR direct aan het experiment te toetsen. Het principe ¹⁾ is een metaaldampstraal door een diaphragma loodrecht te laten invallen op een plaat, die zeer snel in een vlak, evenwijdig aan het vlak van het diaphragma langs het diaphragma voorbij beweegt. De moleculen zullen gemiddeld gedurende den tijd τ door de plaat meegevoerd worden, opnieuw verdampen en op een gekoelden wand invallen om aldaar definitief vastgehouden te worden. De afstand, waarover de moleculen gemiddeld zijn meegevoerd, is een directe maat voor τ .

Aan de hand van fig. 3, waarin wij een toestel, geschikt voor metingen volgens dit „principe der meevoering”, schematisch hebben weergegeven, laat zich een en ander nog verduidelijken. De metaaldampstraal treedt uit het oventje A de buis B binnen, die in het metalen lichaam C is uitgeboord. B eindigt in de nauwe diaphragmaopening D. De dampstraal is begrensd door D en de opening van het oventje en valt in op de plaat E, die gemonteerd op de as F, snel voor het diaphragma langs beweegt. De van de plaat terugverdampende moleculen vormen naast het diaphragma op het sterk gekoelde lichaam C een neerslag. Dit alles geldt natuurlijk alleen, als de dichtheid van den dampstraal en de temperatuur en snelheid van de plaat van dien aard zijn, dat zich op de plaat geen kernen kunnen vormen, die tot een condensatie aanleiding geven. Bovendien moet C koud genoeg zijn om practisch al wat er op valt blijvend vast te houden. Het spreekt tevens van zelf, dat de geheele proef in hoog vacuum genomen moet worden.

Noemen wij den bij een dergelijke proef gevonden afstand tusschen het zwaartepunt van het gevormde neerslag en het midden van

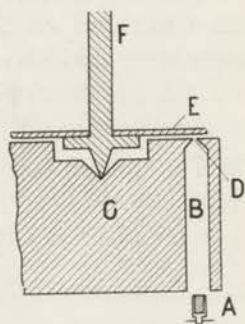


FIG. 3.

¹⁾ G. HOLST en P. CLAUSING: Versl. Afd. Nat. Kon. Akad. Wet. Amst., 34, blz. 1137 (1925); Physica, 6, blz. 48 (1926).

het diaphragma Δ , dan beantwoordt deze alleen dan geheel aan τ , indien de afstand tusschen C en E verwaarloosbaar klein is. De snel bewegende plaat geeft namelijk aan de afdampende moleculen gemiddeld een snelheidscomponent in een richting loodrecht op het vlak door D en F. De verschuiving van het neerslag tengevolge van dit impulseffect zullen wij door δ voorstellen. Is Z het aantal omwentelingen van de plaat per sec en q de afstand van D tot de geometrische as van F, dan geldt dus in het algemeen

$$\tau = \frac{\Delta - \delta}{Z \cdot 2\pi q} \dots\dots\dots (65)$$

Zooals gemakkelijk is in te zien, is δ bepaald door de vergelijking

$$\delta = \frac{Z \cdot 2\pi q}{u} \cdot \lambda, \dots\dots\dots (66)$$

waarin λ den afstand voorstelt tusschen de roteerende plaat E en het lichaam C en u de snelheid is, waarmede de moleculen van E naar C gaan.

Wij zullen nu aan de hand van de vorige §§ nagaan, van welke proeven wij volgens het meevoeringsprincipe gunstige resultaten mogen verwachten. Denkt men in formule (65) $Z = 200$, $q = 2$ cm en $\Delta - \delta = 10^{-3}$ cm, waarden, die juist nog experimenteel te realiseeren en practisch te meten zijn, dan ziet men, dat $\tau = 0,4 \cdot 10^{-6}$ sec de kleinste waarde is, die wij volgens dit principe zullen kunnen aantoonen.

Vergelijkt men deze waarde met de waarden van τ , die volgens onze schatting uit de proef van CHARITON en SEMENOFF en de theorie van FRENKEL (§ 6) volgen, dan blijkt b.v. bij $T = 190$ de berekende τ ruim 1000 keer grooter te zijn dan de minimaal aantoonbare τ ¹⁾. Deze beschouwing heeft ons er toe gebracht, te trachten den verblijftijd van Cd op piceïne te bepalen om aldus bij de proef van CHARITON en SEMENOFF aan te sluiten.

¹⁾ Hadden wij niet $U = 9 \Delta U$, maar $U = 6 \Delta U$ gesteld om op overdreven wijze uitdrukking te geven aan de afwijking van de structuur van Cd van de dichtste bolpakking (de assenverhouding van het hexagonale rooster is 1,89 in plaats van 1,633), dan zouden wij bij $T = 190$ een $\tau = 8,7 \cdot 10^{-6}$ en dus een nog ruim 20 keer grootere waarde dan de minimaal aantoonbare berekend hebben.

De proeven van ESTERMANN (§ 7) verspreiden, zooals gezegd, geen licht over den verblijftijd; zij maken het alleen plausibel, dat de τ van Cd op piceïne wel van dezelfde orde van grootte zal zijn als die van Cd op de door ESTERMANN gebruikte onderlagen en wettigen eenigszins de onderstelling, dat τ minstens van de orde 10^{-5} sec zal zijn.

Beschouwen wij onze keus nu nog eens in verband met de proeven van WERTENSTEIN (§ 5), dan kunnen wij het volgende opmerken.

Het ligt in de eerste plaats, afgezien van bijzondere theorieën, voor de hand, dat de verblijftijd zeer sterk van de temperatuur zal afhangen en met dalende temperatuur snel zal toenemen. Immers, wij hebben met een soort verdampingsmechanisme te maken en een dergelijk verschijnsel verloopt steeds exponentieel met de temperatuur in de zoeven aangeduide richting. Bezieet men nu tabel I (§ 2) en de waarde $\tau = 1,08 \cdot 10^{-5}$ voor kwik op glas bij kamertemperatuur (zie (31) in § 5), dan kan men het besluit trekken, dat bij de kritische condensatietemperatuur van kwik op glas ($T_n \approx 140^\circ \text{K}$) de verblijftijd zeer vele malen grooter dan 10^{-5} sec zal zijn. In de tweede plaats is het plausibel om aan te nemen, dat bij de kritische condensatietemperaturen van verschillende stoffen op eenzelfde onderlaag de verblijftijden van die stoffen in eerste benadering van dezelfde orde van grootte zullen zijn, indien die kritische condensatietemperaturen bij gelijke invaldichtheden bepaald zijn. Aangezien nu, zooals uit de voorgaande §§ duidelijk is gebleken, de T_n voor Cd op verschillende onderlagen steeds grooter is dan de T_n voor Hg op glas, moeten wij ons wel voorstellen, dat die „zeer vele malen grootere verblijftijd dan 10^{-5} sec” voor Cd op piceïne zeker al bij ongeveer 190°K optreedt.

Op het eerste gezicht lijkt een piceïne-oppervlak ¹⁾ wel een zeer ongeschikte keus voor adsorptieproeven, omdat zich over de structuur van het oppervlak niets laat zeggen. Het is echter de vraag, of het algemeen voor adsorptieproeven geaccepteerde glas het in dit opzicht wint. Een voordeel van de piceïne is bovendien,

¹⁾ Piceïne is een pekachtige laksoort, die bij 80°C smelt. Zij wordt vervaardigd door de „New York-Hamburger Gummi-Waaren Compagnie” te Hamburg. Op de geschiktheid van piceïne voor de fysieke techniek is gewezen door B. WALTER: Ann. d. Physik, **18**, blz. 860 (1905).

dat door smelten op gemakkelijke wijze een volkomen schoon oppervlak is te verkrijgen.

Het lag voor de hand naast piceïne ook andere materialen als plaat te gebruiken, b.v. glas, mica en koper.

§ 9 — *Beschrijving van het gebruikte toestel*

Uit de voorgaande § is het duidelijk geworden, onder welke omstandigheden men kans heeft volgens het principe der meevoering verblijftijden te meten. Wij zullen in deze § het toestel beschrijven, waarmede wij gepoogd hebben bedoelde omstandigheden te verwezenlijken.

Bij de metingen is gebruik gemaakt van twee verschillende toestellen, die zich alleen daarin van elkaar onderscheidden, dat het bij het tweede, later gebouwde toestel mogelijk was de temperatuur van de roteerende plaat op een willekeurig lage temperatuur boven 90° K in te stellen. Dit sluit van zelf in, dat bij het tweede toestel de temperatuur van de plaat te meten was. Het eerste toestel miste deze eigenschap en was daarom slechts geschikt voor eenige voorloopige proeven. Bovendien was het eerste toestel zoodanig ingericht, dat de temperatuur van de plaat niet beneden ca. 240° K gebracht kon worden, iets wat pas na de constructie bleek. De voorloopige proeven gaven des ondanks een aanwijzing, dat de algemeene opzet van het toestel wel juist was, zoodat behoudens bovengenoemde verandering het tweede toestel volgens dezelfde principes als het eerste uitgevoerd werd.

Wij zullen volstaan met een beschrijving te geven van het tweede toestel in zijn laatsten vorm. Gedurende den tijd, dat de proeven genomen werden, zijn meermalen kleine wijzigingen aangebracht, b.v. in de constructie van de lagers voor de as en van de plaat met daaraan verbonden rotor, in de montage van het thermo-element voor het oventje, enz. Aangezien deze wijzigingen echter alleen van technischen aard waren, oordeelen wij het niet noodig, ze in verband met de metingen te bespreken. Liever zullen wij bij de beschrijving van ons toestel de argumenten aanvoeren, die tot de constructie van de onderdeelen in hun laatsten vorm hebben aanleiding gegeven.

Het eigenlijke toestel (zie de figuren 4 en 5, waarin de letters A...F correspondeeren met de letters in fig. 3) hing aan een glazen brug, die van boven in een vlakke flens NA eindigde. De hals NB van de brug was zeer wijd en liep uit in vijf buizen, waarvan één (ND) naar boven gericht was, terwijl de anderen naar beneden hingen. Van deze laatste vier zijn er slechts twee in de figuren aangegeven, namelijk de centrale buis NC en de buis NE, die het oventje A droeg. De buizen NF en NG, die in de teekening ontbreken, waren van geheel denzelfden vorm als NE en stonden met ND en NE, regelmatig over een cirkel verdeeld, om NC heen. De buizen NE, NF en NG droegen aan het benedeneinde driepolige glazen brugjes. In de figuren ziet men het brugje van NE op zijn kant. Slechts twee polen van dit brugje werden gebruikt (voor de verwarming van het oventje A); de derde pool was reserve. Denkt men de buis NF op het vlak van teekening geprojecteerd, dan liggen de drie polen van het corresponderende brugje naast elkaar. De projectie van NG valt met die van NF samen. Aan de linker polen van NF en NG waren de thermo-elementdraden TF en TG van den plaatthermometer met tinsoldeer verbonden. De middelste polen veroorloofden door een verbinding met schroefjes aan de nikkeldraden LF en LG de gloeispiraala LA te gloeien, terwijl ten slotte aan de beide rechterpolen met tin de thermo-elementdraden AF en AG van het oventje gesoldeerd waren.

Aan de centrale buis NC was vastgesmolten de chroomijzeren flens HA, die op zoodanige wijze gedraaid was, dat binnen in de flens een dikke pen HB was blijven staan. In het uiteinde van HB was een gat HC geboord, waardoor een soepel koperkabeltje HD was getrokken om, vastgezet met de schroef VC, het geheele apparaat te dragen. De schroef VC zat vast op een zware ijzeren grondplaat VA, die met behulp van drie instelschroeven VB horizontaal geplaatst kon worden. De instelschroeven rustten op den rand van een groot rond gat in een hoog geplaatste tafel VH. Midden in de grondplaat was een gat geboord, waarin een stevige buis VE van messing met schroefdraad was vastgezet. De grondplaat was om dit gat zooveel mogelijk uitgezaagd, zoodat niets om VE was blijven staan als een smalle ijzeren ring VD, die slechts met drie dunne ijzeren balken aan de rest van de plaat was verbonden. (Deze balken zijn in fig. 4 niet aangegeven). De buis VE werd naar beneden toe trapsgewijze nauwer en paste ten slotte precies om de chroomijzeren pen HB. Het nauwste deel van VE was omsloten door een tweede buis VF, zoodat een cylinderbuis ontstond met ringvormige doorsnede. Het binnenste van deze buis communiceerde met dat van de buis VE door het gat VG. De cylinderbuis was verder alleen van onderen open, doordat VF niet tot aan den bodem van de flens HA reikte.

De beschreven constructie maakte een stevige opstelling mogelijk van de flens HA, waaraan de essentiele deelen van het apparaat bevestigd waren. Het centreeren geschiedde door de buis VE en de pen HB; de kabel HD zogde er voor, dat de pen niet uit de buis gleed.

Over het geheele apparaat heen was een glazen stolp SA geplaatst, die

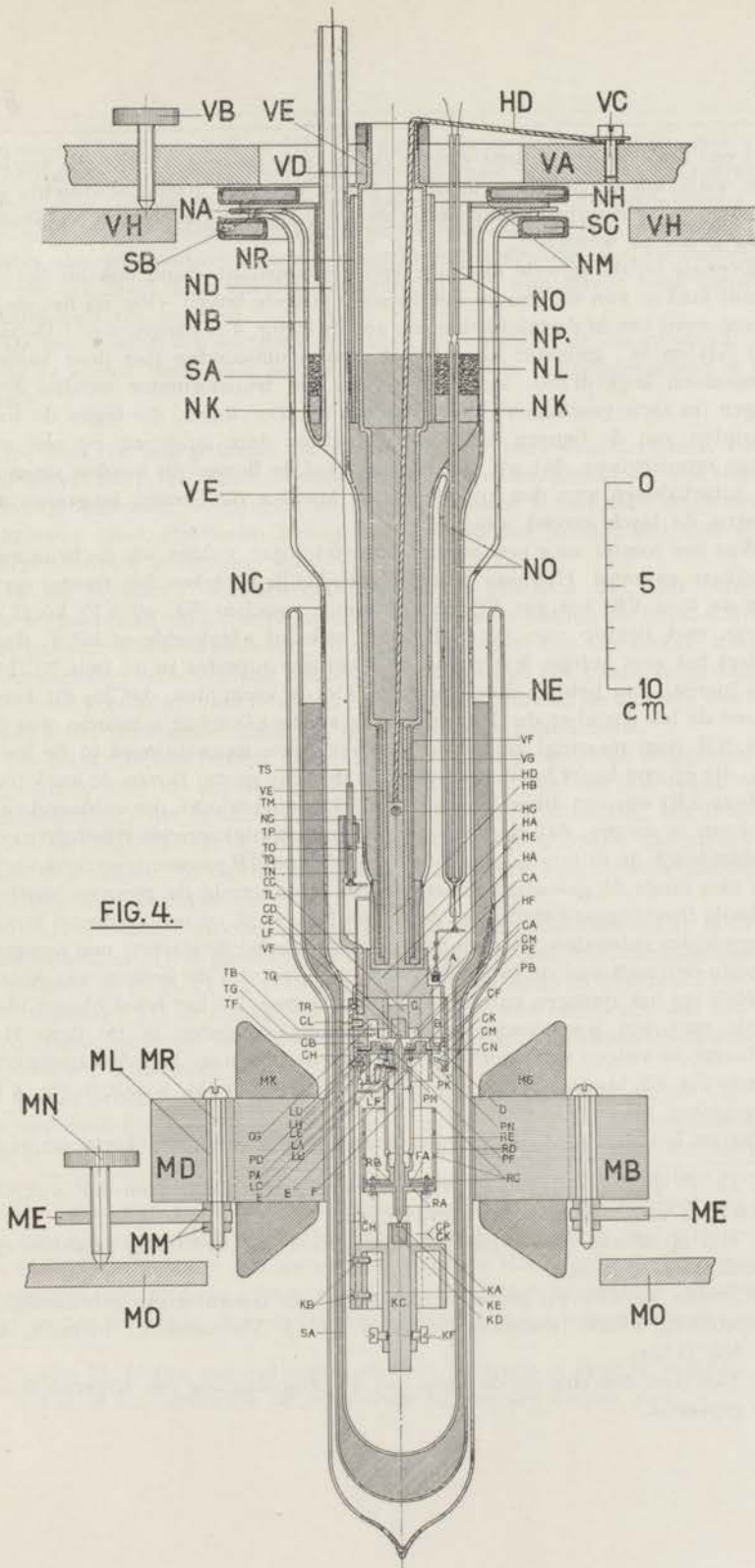


FIG. 4.

met een flens SB op de flens van de glazen brug paste ¹⁾). De flenzen werden met witte lak tegen elkaar gekit en gaven een zeer goede luchtdichte afsluiting ²⁾). De ruimte tusschen brug en stolp kon nu via de buis ND luchtleedig gepompt worden ³⁾).

Evenals bij de geheele montage van het apparaat stond ook bij het op elkaar lakken van de flenzen het toestel onderste boven. (Pas na het monteren werd het in de tafel gehangen zooals in fig. 4 is aangegeven.) De ringen NH en SC, gemaakt uit eterniet, waren omwonden met door katoen omsponnen koperdraad. Met behulp van een transformator werden deze ringen (in serie geschakeld) matig verwarmd. De ringen, die tegen de buitenzijden van de flenzen drukten ⁴⁾), brachten deze langzaam op een zoo hooge temperatuur, dat wij met een lakstaaf de flenzen in konden smeren. Na uitschakelen van den transformator koelden de flenzen langzaam af, waarna de lasch gereed was.

Was het toestel voor een meting opgesteld, dan vulden wij de brug met vloeibare zuurstof. Het was echter noodzakelijk gebleken het toestel eerst (via de buis VE, het gat VG en de ruimte tusschen VE en VF) koud te blazen met behulp van door vloeibare stikstof afgekoelde stikstof, daar anders het zeer heftige koken van de vloeibare zuurstof in de buis NC het glas hiervan zou hebben doen springen. Om te vermijden, dat bij dit koud blazen de lak tusschen de flenzen door te sterke afkoeling scheurde, was de buis NR (van messing) aangebracht. Deze paste nauwsluitend in de kurk NK, die op zijn beurt los in den hals van de brug paste. Boven de kurk (om de buis NR) was een dikke laag watten (NL) aangebracht, die voldoende afslot om te zorgen, dat bij het koud blazen de terugkeerende stikstofstroom hoofdzakelijk de ruimte tusschen de buizen VE en NR passeerde en zodoende dus niet langs de gevoelige flenzen streek. Gedurende de proeven werden de beide flenzen met behulp van de ringen NH en SC op een voldoende hooge temperatuur gehouden. De flens NM geleidde hierbij de warmte nog eenigermate in den hals van de brug. Dit warm houden van de flenzen was noodzakelijk om het springen van de lak te voorkomen. Na het koud blazen (dat steeds met een ijzerconstantaanthermo-element, onder in de flens HA geplaatst, te volgen was) werd de brug met de vier naar beneden hangende buizen via VE langzaam met vloeibare zuurstof gevuld, zooals in fig. 4 is aangegeven.

Pas na het vervaardigen van de glazen brug konden de blanke stroom-

¹⁾ Ir. P. J. SCHOONENBERG was zoo bereidwillig de flenzen der bruggen en stolpen voor ons te laten vervaardigen.

²⁾ Het op elkaar vlak slijpen van de flenzen was overbodig gebleken en daarom niet toegepast.

³⁾ Steeds hebben wij gepompt met de in ons laboratorium gebruikelijke pompstellen, zooals beschreven door N. A. J. VOORHOEVE: *Physica*, **4**, blz. 355 (1924).

⁴⁾ Tusschen den ring en de flens van de brug was nog een koperen flens NM geplaatst.

toevoerdraden in de buizen NE, NF en NG door soepele buisjes NO van isolatiemateriaal omgeven worden. Zeer essentieel waren de onderbrekingen NP in deze buisjes, even boven het oppervlak van de vloeibare zuurstof. In de buisjes had namelijk een overvloedige ontwikkeling van zuurstofbellen plaats, die de vloeibare zuurstof voortdurend opstuwde. Aan de onderbrekingen NP trad deze vloeibare zuurstof uit en viel direct naar beneden zonder verloren te gaan.

De hier beschreven methode om de flens HA op te stellen en op ca. 90° K af te koelen heeft blijk gegeven een zeer groote bedrijfszekerheid te bezitten.

De flens HA was gedraaid uit een stuk chroomijzer, waaraan van te voren een koperklomp HE was vastgesmolten ¹⁾. Aan dezen klomp was een tweede flens HF gedraaid, waartegen het koperen lichaam C met acht lange zware schroeven (niet afgebeeld) stevig was aangeklemd, zoodat een zeer goed warmtecontact verkregen was.

In het lichaam C was centraal een gat CA gedraaid, dat naar beneden toe tragsgewijze wijder werd, zoodat van onderen slechts de borst CB aan het lichaam was overgebleven. In het nauwste deel van CA was de bus CC (van messing) verschuifbaar opgesloten. CC was met een paar stevige schroeven (niet afgebeeld) vast te zetten en bevatte klemmend de kleinere bus CD, waarin het diamanten lager CE met zilver was gemonteerd.

De borst CB was (rechts in de figuren 4 en 5) gedeeltelijk weggevijld en vervangen door de koperen diaphragmaplaat CF, die met schroeven (niet afgebeeld) aan het lichaam C was bevestigd. In de flens HF, het lichaam C en de plaat CF waren corresponderende gaten geboord, die samen de buis B vormden. In de diaphragmaplaat liep deze buis conisch toe om te eindigen in het diaphragma D.

In het lichaam C was verder een gleuf CG uitgevijld (loodrecht op het vlak van tekening). Deze gleuf diende tot berging van den plaatthermometer (in doorsnede met TB, TF en TG aangeduid). Met behulp van de schroef TR was de standaard TQ in C vastgezet. Deze vormde een onderdeel van het bewegingsmechanisme voor den plaatthermometer. Op dezen thermometer komen wij later terug.

Verder droeg het lichaam C drie reepen uit messing, CH, CP en CK, die de verbinding tot stand brachten met de bus KA, die het onderste lager droeg. De reep CH is in doorsnede in de figuren aangegeven. Van de reepen CP en CK is alleen de projectie aangeduid ²⁾. De beide laatste reepen waren ieder met twee zware schroeven zoowel aan het lichaam C als aan de bus KA verbonden. De verbindingen aan de bus waren met mica geïsoleerd. CH daarentegen was zoowel aan C als aan KA geleidend vastgemaakt, respectievelijk met de schroeven CL en KB. Deze bijzondere bevestiging der reepen bewerkte, dat wij bij het opstellen van het apparaat in een mag-

¹⁾ DR. B. JONAS was zoo vriendelijk dit voor ons in orde te maken.

²⁾ Fig. 6 laat duidelijk de onderlinge ligging der reepen zien.

netisch draaiveld niet een paar kortgesloten windingen in het draaiveld plaatsten.

In de bus KA kon de messingstaaf KC met behulp van de schroeven KF vastgezet worden. In KC was de bus KD met het diamanten lager KE vastgeklemd.

In de lagers CE en KE, die beiden kegelvormig waren uitgeslepen, liep de aan weerszijden aangepunte stalen as F, die den rotor en de plaat met behulp van den vleugel FA droeg. Deze rotor bestond uit een bus RA en een flens RB, beiden van chroomijzer, die door middel van schroeven aan den vleugel FA waren vastgezet. Om het wijde cilindervormige deel van RA was een koperen mantel RC geperst. In dit bemantelde deel van RA, dat het kooianker in het draaiveld vormde, waren zes rijen van telkens drie gaten RD geboord. Wij beschikten zoo over een niet te zwaar anker van geringen weerstand, dat het veld toch eenigermate concentreerde.

De flens RB was door middel van de glazen buis RE verbonden aan de chroomijzeren flens PM van de plaat. De as F liep vrij door de flens PM heen zonder haar ergens te raken. Ook de verdere deelen van de plaat maakten geen contact met de as. Deze eigenaardige verbinding van de plaat met den rotor was noodzakelijk om tijdens een proef de opwarming van de plaat tengevolge van het warm worden van den rotor zoo klein mogelijk te houden. Bij een ander model van den rotor was de verbinding uit eboniet vervaardigd. De warmte-isolatie tusschen plaat en rotor was hierbij zeer goed. Een bezwaar was echter, dat het eboniet kon ontleden door de warmtestraling van de gloeispiraal LA, als deze te warm gemaakt werd. Bij bijna alle proeven is van een rotor met ebonieten verbinding gebruik gemaakt, zonder echter last van deze ontleding te hebben. De verbinding met glas leek ons echter beter, zoodat wij haar later nog hebben ingevoerd. Zonder bezwaar kon deze glazen verbinding een omwentelingssnelheid verdragen van 200 toeren per seconde.

Op de flens PM rustte de plattrommel van messing, die uit een plaatvormig deel PA en een cilindervormig deel PK bestond. Op PA lag de eigenlijke plaat E, in de figuren 4 en 5 door een dikke zwarte lijn aangeduid.

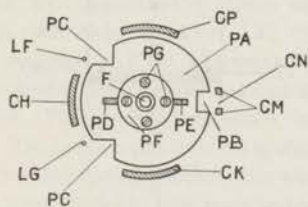


FIG. 6.

Beide platen, PA en E, waren met behulp van het plaatje PF en de schroeven PG aan de flens PM vastgezet (zie fig. 6, waarin de plaat van boven af is bekeken). De plaats PA droeg twee nokken PD en PE en bezat drie inkepingen, PB, PC en PC. De plaat E, die meestal slechts uit een laagje materiaal bestond, op PA aangebracht, had corresponderende inkepingen en bovendien gaten om de nokken door te laten. De nok PD diende voor de

temperatuurbepaling van de plaat. PE was slechts aangebracht om PD te compenseeren, zoodat het zwaartepunt van de plaat in de as bleef liggen. De beide inkepingen PC lagen (bij den geteekenden stand van de plaat) juist

onder de gleuf CG in het lichaam C en gaven ruimte voor de veertjes TV (zie fig. 7) van den plaatthermometer in neergelaten stand.

De inkeping PB diende in de eerste plaats om, alvorens de eigenlijke proef begon, te controleeren of de metaaldampstraal zich goed gevormd had. Deze kon via PB de platen passeeren en invallen op het gepolijste koperen spiegeltje CK. CK was vastgeschroefd op den koperen reep CM, die op zijn beurt met eenige flinke schroeven aan het lichaam C bevestigd was. Zoo bereikten wij, dat het spiegeltje CK een voldoende lage temperatuur bezat om steeds een invallende metaaldampstraal te doen condenseeren. In de tweede plaats konden wij na afloop van een proef door het gat CN in den reep CM en de inkeping PB op de diaphragmaplaat kijken om te zien, hoe de proef was uitgevallen. Hierbij kon ook het spiegeltje CK zijn diensten bewijzen. De drie inkepingen waren zoo uitgemeten, dat het zwaartepunt van de plaat in de as was blijven liggen.

De plaattrommel (PA, PK) was zwart gebrand. Op de buitenzijde van het cilindervormige deel PK was een schroefdraad gesneden met een spoed gelijk aan de hoogte van PK, zoodat iedere beschrijvende lijn van den cilinder PK de schroeflijn juist éénmaal sneed. Een der doorsneden van de schroeflijn met het vlak van teekening is door PN in de figuren aangeduid. De zwarte trommel met de blinkend gesneden schroeflijn hielp ons bij de snelheidsbepaling (zie het einde van deze §).

De plaatthermometer (zie fig. 7) was een ijzerconstantaanthermo-element. Op een messingraampje, bestaande uit 2 reepen TA, verbonden door een smalleren reep TB, waren twee micaplaatjes TD gemonteerd, die de reepen TA aan de achterzijde geheel bedekten. De bevestiging geschiedde met dunne nikkel draadjes (niet afgebeeld), die door de gaatjes TH waren geregen. In de reepen TA waren gaten TE uitgezaagd, die het mogelijk maakten door de gaatjes TU in het mica de thermo-elementdraden TF en TG zoodanig te rijgen, dat ze nergens contact met de reepen TA maakten. De beide draden waren ook onderling geïsoleerd en hunne uiteinden, die evenwijdig liepen aan TB, werden gespannen door kleine wolframspiraaltjes TV, die zelf in gaatjes TU in het mica waren ingehaakt.

Denkt men zich fig. 7 om haar rechter zijde over 90° naar voren uit het vlak van teekening gedraaid, dan neemt zij een stand in, die correspondeert met de figuren 4 en 5. Men kan zich dan gemakkelijk voorstellen, hoe de plaatthermometer in het apparaat werd opgesteld, als wij er op wijzen, dat de reep TB met de daaraan evenwijdige deelen van de thermometerdraden TF en TG geheel in de gleuf CG verdween (zie de doorsnede van TB, TF en

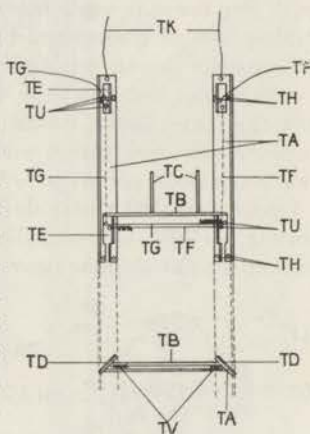


FIG. 7.

TG in de figuren 4 en 5). Het raampje van den thermometer hing met de draden TK aan den vleugel TL, die in de figuren 4 en 5 loodrecht op het vlak van teekening staat. De draden TF en TG gingen in losse wijde bogen naar de polen van de brugjes der buizen NF en NG. TL hing vastgeschroefd aan het staafje TM, dat op en neer bewegen kon in de bus TN, die aan den standaard TQ was vastgesoldeerd. Deze op- en neergaande beweging was dank zij het in TM geschroefde pennetje TO begrensd door de bus TP, die met een schroef (niet afgebeeld) op willekeurige hoogte op de bus TN was vast te zetten. TM en daarmede de geheele plaatthermometer hing aan den langen soepelen draad TS, die boven in de buis ND om een as was geslagen. De as was bevestigd aan de plug van een glazen kraan. De kraan en de as zijn niet afgebeeld, zij lagen hoog boven de ijzeren grondplaat VA. Het draaien van deze kraan bewerkte het op en neergaan van den plaatthermometer. De plaatthermometer werd geleid door de twee ronde stiften TC, die glijdend pasten in corresponderende gaten in de zoldering van de gleuf CG.

Als wij nu de temperatuur van de plaat wilden meten, behoeften wij slechts met behulp van de kraan den thermometer te laten zakken tot beide draden TF en TG de nok PD raakten. Eerst dan was de kring van het thermo-element gesloten. Het is duidelijk, dat men, indien een vaste verbinding niet toegepast mag worden, op deze wijze het meest ideale contact krijgt van een thermo-element met het lichaam, waarvan men de temperatuur wil bepalen, vooropgesteld, dat de draden niet de temperatuur van het lichaam beïnvloeden, dat geen oxydelaagje aanwezig is en dat de thermokracht met een compensatieschakeling gemeten wordt. Aan deze drie voorwaarden was in het onderhavige geval voldaan. Ter vermindering van oxydelaagjes werden de draden en de nok vóór elke proef schoongeschoord.

De reeds eenige malen ter sprake gekomen wolframgloeispiraal LA was gemonteerd tusschen de twee nikkelraden LF en LG. In de figuren 4 en 5 is slechts LF, in fig. 6 zijn de doorsneden van beide draden te zien. De spiraal werd ondersteund door drie molybdeenhaken LB, die geïsoleerd in de glasparel LC waren ingesmolten. De glasparel was tusschen de draden LF en LG bevestigd ¹⁾. Deze draden werden op hun plaats gehouden door de twee beugels LD en LE, die met de schroef LH tegen den reep CH waren bevestigd. LF en LG waren door mica (niet afgebeeld) van de beugels geïsoleerd. De gloeispiraal was geheel geborgen in de ringvormige ruimte, door PA, PK en PM omsloten, zonder ergens contact mee te maken.

De beteekenis van de spiraal was de volgende. Was het toestel opgesteld, voor een proef gereed, dan was het nauwste deel van de stolp SA door zwart papier bedekt. Een paar gaten in het papier veroorloofden op het spiegelteje CK te kijken, de draaisnelheid te bepalen en het op en neer bewegen van den plaatthermometer in de gleuf CG te controleren. Om SA was een dubbel-

¹⁾ IR. J. BERGMANS danken wij nog wel voor zijn hulp bij de montage der spiralen.

wandig onverzilverd vacuümglas met vloeibare zuurstof geplaatst. Na het vullen van de brug met vloeibare zuurstof daalde de temperatuur van de plaat zeer langzaam, omdat de plaat en rotor hun warmte alleen over de diamanten lagers en door straling konden verliezen. In den regel duurde het ongeveer twee uur voordat de plaat op een temperatuur van ca. 190° K was gekomen. Zoodra de temperatuur tot de voor de proef gewenschte was gedaald, konden wij door de warmtestraling van de spiraal op te voeren een verder dalen van de plaattemperatuur verhinderen. Was de temperatuur te laag, dan kon zij door sterker verhitten van de spiraal weer worden verhoogd; kortom, de gloeispiraal gaf ons het middel om de plaattemperatuur willekeurig in te stellen. Na een weinig oefening waren wij er in geslaagd de temperatuur zeker binnen $1 \text{ à } 2^{\circ}$ constant te houden.

Beschrijven wij nu het oventje. Het moeilijke in de constructie was, met het oog op de geringe afmetingen, uitsluitend gelegen in de bevestiging der thermo-elementdraden. Na allerlei mogelijkheden geprobeerd te hebben, zijn wij tot de volgende definitieve opstelling gekomen (zie fig. 8). In het koperen of nikkelen oventje A was een gat AA geboord, voorzien van schroefdraad, waarin een prop van het te verdampen metaal (om uitvallen te voorkomen) kon vastgedraaid worden. Vlak onder den bodem van dit gat was een gaatje AB dwars door A heen geboord. Hierin werden de thermo-elementdraden AF en AG als volgt vastgezet. Van beide draden werden korte stukjes omgelegd en de aldus gevormde haakjes werden in elkaar gehaakt. Het element werd nu zoodanig door het buisje gestoken, dat de contactplaats der haakjes juist in het midden viel. Het dunnere uiteinde AC van A werd passend in een stalen bus geplaatst en met behulp van een stalen stift werd zoo lang op den bodem van het gat AA gehamerd tot het element in het buisje vastzat. Deze methode van vastzetten had in de eerste plaats de gemakkelijke montage voor, waarbij het breken van draden vrijwel uitgesloten was. Het warmtecontact was zonder twijfel in orde en het zilver van het thermo-element kwam niet in aanraking met het verdampende metaal, b.v. cadmium, dat reeds bij 300° C het zilver kan gaan verontreinigen. Na montage van het thermo-element kon A met behulp van een zaagsnede in AC op den verhitingsdraad AD (van wolfram, platina of nikkel) vastgeklemd worden¹⁾. De draad AD was vastgeklemd in de polen van de nikkeldraden AE, waarvoor

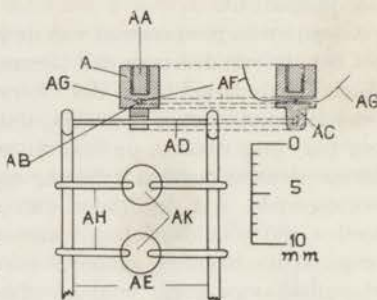


FIG. 8.

¹⁾ Het denkbeeld om een dergelijk oventje op een gloeidraad vast te zetten is afkomstig van HERTZ (G. HERTZ en R. K. KLOPPERS: *Physica*, 4, blz. 368 (1924)).

de stevigheid de nikkelen verbindingsdraden AH, door isoleerende glasparels AK onderbroken, electrisch waren vastgelascht. De omgebogen uiteinden van de draden AE waren met een beetje tinsoldeer en een windsel van dunne wolframdraad op de polen van het brugje der buis NE vastgezet.

De rotor werd in beweging gebracht door een magnetisch draaiveld van 500 perioden (zie de figuren 4 en 9). De electromagneet bestond uit vier gelamelleerde ijzerkernen (MA, MB, MC en MD), die op een ijzeren raam ME

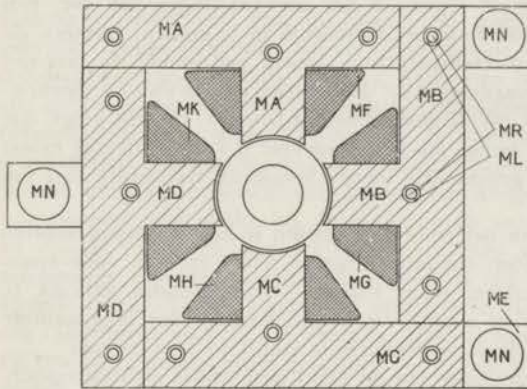


Fig. 9.

met behulp van de schroeven MR (die door de isoleerende pertinaxbuisjes ML gingen) en de moeren MM waren vastgeschroefd en zoo samen één gesloten kern vormden. Het raam ME rustte met de instelschroeven MN op de in verticale richting beweegbare tafel MO. Om de kernen waren draadklossen geplaatst. Ieder paar tegenover elkaar liggende klossen (MF en MH; MG en MK) was zoodanig in serie geschakeld, dat de magne-

tische velden in ieder paar tegenover elkaar liggende kernen eenzelfde richting hadden.

De zelfinductie van zoo'n paar klossen bedroeg ongeveer 0,0134 H, hetgeen bij 500 perioden overeenstemt met een wisselstroomweerstand van ongeveer 42 Ω . Het draaiveld werd verkregen door gebruik te maken van een 500-perioden-machine voor ongeveer 200 V. Deze spanning was direct gelegd aan het eene stel klossen, waardoor dus een stroom van ca 4,8 A ging. Deze stroom was in phase 90° bij de spanning achter. Het andere paar klossen was in serie geschakeld met een weerstand van 42 Ω en een capaciteit van 7,6 μ F, die bij 500 perioden ook een wisselstroomweerstand van 42 Ω vertegenwoordigt. Ook door dit stel klossen ging dus een stroom van 4,8 A, maar in phase met de spanning. De twee stroomen door de paren klossen waren dus gelijk, maar verschilden 90° in phase. Dat het veld goed was ingesteld, werd gecontroleerd met drie ampèremeters, waarvan twee in serie stonden met de twee paren klossen, terwijl de derde de „som-stroom” aanwees, die gelijk moest zijn aan $\sqrt{2}$ keer een „deel-stroom”.

Met deze stroomen correspondeerde een magnetisch draaiveld in het interferrum van onze ijzerkern. De rotor liep aan op de stroomen van Foucault, die er door het draaiveld in werden opgewekt, en kreeg een derge-

lijke snelheid, dat het aan deze stroomen beantwoordende koppel evenwicht maakte met het wrijvingskoppel. Een snelheid van 500 omwentelingen per seconde was dus niet mogelijk, aangezien dan het wrijvingskoppel tegelijk met het electro-dynamische koppel = 0 had moeten zijn. Door echter de wrijving klein genoeg te maken hebben wij dit aantal omwentelingen vrij aardig kunnen benaderen. Zoo is het ons gelukt om na een zorgvuldig instellen van de diamanten lagers een snelheid van bijna 450 omwentelingen per sec te bereiken. Hierbij was echter het geheele toestel op kamertemperatuur. Onder de normale experimenteele omstandigheden daarentegen was de bovenste grens der snelheid ongeveer 220 omwentelingen per sec, een gevolg van de onmogelijkheid de lagers behoorlijk in te stellen. Immers, de montage geschiedde bij kamertemperatuur, terwijl gedurende de proeven de temperatuur van de as ongeveer 190° K bedroeg en die van de messing-reepen CH, CP en CK op ca. 90° K gesteld mocht worden. Hieruit volgt, dat bij de montage de as met eenige speling (ongeveer 0,4 mm) ingezet moest worden. Aan een rustig en gelijkmatig loopen kwam dit natuurlijk niet ten goede ¹⁾.

Door de stroomrichting in het eene stel klossen te commuteren konden wij het veld in tegengestelden zin laten draaien. Door niet de volle spanning van 200 V te benutten, maar van een potentiometer gebruik te maken, was het mogelijk den rotor over kleine hoeken zeer langzaam te draaien, zoodat de plaat elken willekeurigen stand in kon nemen.

Het meten van de draaisnelheid van de plaat geschiedde stroboscopisch. Tusschen een paar draadklossen van den electromagneet door richtten wij een verrekijker op den donkeren wand van PK, die schuin van boven af door een lamp verlicht werd, en waarvan de blanke schroeflijn ²⁾ zeer duidelijk was te zien. In het brandvlak van het objectief draaide de schijf van den stroboscoop, waarin 16 gaatjes geboord waren, regelmatig langs den omtrek verdeeld. Het beeld, door het objectief gevormd, viel juist op een plaats waar de gaatjes passeerden, zoodat wij door de achter de schijf geplaatste loupe den wand PK periodiek konden gadeslaan.

De schijf was gemonteerd op de as van een regelbaren gelijkstroom-motor, die ons in staat stelde de met een geijkten tachymeter bepaalde snelheid van de schijf op te voeren tot 50 omwentelingen per sec.

Het is gemakkelijk in te zien, dat het aantal omwentelingen van de plaat gelijk is aan 16 keer het aantal omwentelingen van de schijf op het oogenblik, dat men, de snelheid van de schijf steeds verminderende vanaf zijn maximale waarde, voor de eerste maal den indruk krijgt, dat er maar

¹⁾ Een ideale opstelling zou verkregen kunnen worden door de as in één punt, boven zijn zwaartepunt gelegen, te ondersteunen. Een poging om op deze wijze den rotor als tol uit te voeren is niet gelukt.

²⁾ Bij den rotor met ebonieten as hadden wij in plaats van een schroeflijn op PK een viertal met magnesiumoxyde wit gemaakte punten (langs een schroeflijn geplaatst) op de as zelf.

één schroeflijn op den wand PK is ingesneden. Is toch de snelheid van de schijf twee keer zoo groot, dan beziet men den wand PK afwisselend, maar oogenschijnlijk tegelijk, op twee plaatsen, die 180° van elkaar af liggen en men krijgt den indruk, dat er twee schroeflijnen in PK zijn ingesneden. Is daarentegen de snelheid van de schijf gelijk aan de helft van de juiste, dan draait de plaat zich tusschen twee waarnemingen twee keer geheel om en vertoont zich steeds in dezelfde phase. Men ziet weer één schroeflijn, alleen iets waziger door den dubbelen waarnemingstijd ¹⁾.

Voor het meten van de temperatuur van het oventje werd een zilverconstantaan-, voor die van de plaat een ijzerconstantaanthermo-element gebruikt. Beide elementen waren geijkt met de koude contactplaats op de temperatuur van vloeibare zuurstof, aangezien beiden ook aldus in het toestel gebruikt werden. Het ijzerconstantaanelement, dat diende voor temperatuurmetingen tusschen 90° en 273° K was vergeleken met een platina-weerstandsthermometer, die reeds vroeger door HOLST en HAMBURGER ²⁾ aan de temperatuurschaal van Leiden was aangesloten. Het zilverconstantaanelement was geijkt bij de kookpunten van naphthaline, benzophenon en zwavel ³⁾. De meting der thermokrachten geschiedde steeds met een eenvoudige compensatieschakeling, waarbij een draaispoelinstrument voor 45 mV (met 10Ω weerstand) van SIEMENS en HALSKE als millivoltmeter en een instrument voor 17 mV (met ca. 1000Ω weerstand) van HARTMANN en BRAUN als nulinstrument gebruikt werd. Een tiende schaaldeel correspondeerde bij deze meters respectievelijk met 0,033 en 0,01 mV.

Het oventje A en de gloeispiraal LA hebben wij steeds met gelijkstroom van een accumulatorenbatterij verwarmd.

§ 10 — *Wijze van werken met het toestel*

In deze § beschrijven wij den gang der proeven en de wijze van uitwerking der resultaten.

Een punt van bijzonder belang was het reinigen van de roterende plaat E. Wij hebben in hoofdzaak met drie verschillende platen gewerkt, nl. picéine, mica en koper ⁴⁾. De picéine werd

¹⁾ Door waarnemers met een absoluut gehoor is op eenvoudiger wijze de draaisnelheid te meten. Deze zouden namelijk den rotor of plaat periodiek een electronenstroom kunnen laten onderbreken. Een telefoon zou dan de stroboscoop-opstelling kunnen vervangen.

²⁾ G. HOLST en L. HAMBURGER: Ztsch. Phys. Chem., **91**, blz. 513 (1916).

³⁾ DR. W. DE GROOT was zoo vriendelijk de ijking van het zilverconstantaanelement voor zijn rekening te nemen.

⁴⁾ In het eerste toestel hebben wij met glas gewerkt. Het herhaaldelijk uit elkaar vliegen van de glazen plaat was echter oorzaak, dat wij de proeven met glas niet hebben voortgezet.

steeds kort voor de proef op de plaat PA gesmolten; reinigen was dus overbodig. Het mica is steeds met zeer zuivere alcohol afgewassen en daarna met een schoon stuk watten afgedroogd. Voor de proeven met een koperen plaat werd PA in een zuur gemaakt bad van kopersulfaat electrolytisch verkoperd. Het reinigen geschiedde als bij de mica-platen.

Zoowel de draden van den plaatthermometer, voor zoover zij in de gleuf CG gingen, als de nok PD van de plaat werden voor elke proef schoongeschuurd. De diaphragmaplaat CF en het spiegeltje CK werden gepolijst.

Na de montage werd het apparaat op de in § 9 beschreven wijze dichtgelakt, in de steltafel VH gehangen en door middel van de buis ND aan het pompstel verbonden. Een koeler met vloeibare zuurstof zorgde er steeds voor, dat kwikdamp uit de pompen niet tot het apparaat kon doordringen. Zoodra het vacuum voldoende goed was (ca. 10^{-5} mm Hg) werd met koud blazen begonnen. Na ca. 20 minuten was de temperatuur in den regel genoeg gedaald om de glazen brug met vloeibare zuurstof te kunnen vullen. Direct na dit vullen werd het vacuumglas vloeibare zuurstof om de glazen stolp SA en met de steltafel MO de electromagneet van het draaiveld om het vacuumglas geplaatst. Met behulp van de potentiometerschakeling kon dan de plaat zoo gedraaid worden als in de figuren 5 en 6 is aangegeven. Nadat de plaatthermometer was neergelaten werd de temperatuur van de plaat steeds gevolgd en met de gloeispiraal LA op de gewenschte hoogte ingesteld.

Onderwijl werd reeds het oventje A, dat bij onze proeven steeds cadmium bevatte, op een temperatuur ingesteld, die hoog genoeg was om binnen ongeveer tien minuten op het spiegeltje CK een neerslag te doen ontstaan. Het verschijnen van het neerslag in verband met de hiertoe vereischte temperatuur van het oventje gold als criterium, dat alles in orde was. Hierna werden eenige punten bepaald van het verband tusschen den verhittingsstroom en de temperatuur van het oventje om door extrapolatie te weten, welke verhittingsstroom paste bij de relatief hoge temperatuur van het oventje op het oogenblik, dat wij de proef zouden gaan nemen. De traagheid van het oventje in het aannemen der verlangde temperatuur maakte het namelijk voor snel werken wenschelijk direct

den juisten stroom te kunnen instellen. Na eenige minuten bleek de temperatuur dan steeds in orde te zijn.

De temperatuur van het oventje is in den regel vrij dicht onder het smeltpunt van Cd gekozen om een groote invaldichtheid op de plaat E te verkrijgen, echter steeds zoo, dat de plaattemperatuur hooger was dan de bij die invaldichtheid passende critische condensatietemperatuur, om condensatie op de plaat te vermijden. Een voor ons gunstige omstandigheid, die het condenseeren op E verzwaarde, was het invallen der Cd-moleculen op steeds schoone deelen van de plaat.

Voor de invaldichtheid op de plaat E geldt, zooals men gemakkelijk uit formule (3) en de cosinuswet (zie noot 3 blz. 106) kan afleiden:

$$v_E = \frac{2,652 \cdot 10^{19} \cdot \pi \cdot p \cdot s}{l^2 \sqrt{MT_0}}, \dots\dots\dots (67)$$

als s de opening van het oventje en l de afstand van die opening tot E is. p is de dampdruk in baryen, die het Cd bij de oventemperatuur T_0 bezit.

In eenige proeven hebben wij met veel kleinere invaldichtheden gewerkt om bij lagere plaattemperaturen te kunnen meten. Deze invaldichtheden waren echter te klein om in den betrekkelijk korten tijd, dien deze proeven toelieten, een zichtbaar neerslag op de diaphragmaplaat te geven. Wij hebben daarom geprobeerd naar het voorbeeld van de condensatieproeven met cadmium (zie § 3) de mogelijke kiem te ontwikkelen, hetgeen ons echter steeds mislukt is ¹⁾.

Zoodra de temperaturen van de plaat en het oventje op de verlangde hoogte waren, werd de plaatthermometer opgetrokken en het draaiveld ingeschakeld. Gedurende de 5 tot 10 minuten, dat de eigenlijke proeven duurden, werd herhaaldelijk met den stroboscoop de snelheid bepaald. Tevens werd met een oculairmicrometer, in de loupe van den stroboscoopverrekijker aangebracht, de gemid-

¹⁾ Bij deze „ontwikkelingsproeven“ hebben wij in plaats van de koperen diaphragmaplaat ook een diaphragmaplaat van glas gebruikt met hetzelfde negatieve resultaat. Onder de omstandigheden, waaronder deze proeven werden genomen, hadden wij volgens schattingen steeds een „dikke“ kiem mogen verwachten in vergelijking met de kiemen, die wij in § 3 beschreven hebben.

delde afstand tusschen de diaphragmaplaat en de roteerende plaat uitgemeten. Ook werd de draairichting van de plaat genoteerd.

Na het uitschakelen van het draaiveld en den verhittingsstroom van het oventje, waarvan de temperatuur gedurende de proef steeds in het oog gehouden was, werd zoo spoedig mogelijk de plaat in de rustpositie gedraaid en haar temperatuur bepaald. Hierna werden de electromagneet en het vacuümglas weggenomen om den uitslag van de proef met behulp van het spiegelkje CK te kunnen beoordeelen.

Het toestel werd nu aan zichzelf overgelaten ¹⁾ om op te warmen, hetgeen eenige uren vergde. Vervolgens werd het gedemonteerd en konden wij de diaphragmaplaat onder den microscoop bezien, uitmeten en photographieeren.

Met behulp van de vergelijkingen (13) tot (16) is het gemakkelijk in te zien, dat het effect van een meetbaren τ in onze proeven bestaan moest in een „uitsmeren” van het condensaat in de bewegingsrichting van de roteerende plaat, van welk condensaat het zwaartepunt bepaald zou moeten worden. In onze proeven is van dit uitsmeren echter nooit iets gemerkt. Eerder vonden wij steeds als het ware een kleine verschuiving van het ronde condensaat ten opzichte van het diaphragma en het is deze verschuiving, die wij als Δ beschouwd hebben (verg. § 8).

Het uitmeten direct onder den microscoop was bij de door ons gevonden kleine verschuivingen dikwijls zeer lastig, aangezien de vlekken niet homogeen waren maar naar de kanten steeds dunner werden om ten slotte onzichtbaar te worden. Eenvoudiger was het, de photographieën uit te meten. De photo's (zie de figuren 10—15 in de volgende §) vertoonden in het midden steeds het diaphragma als een ronde zwarte schijf. Daar omheen was een lichte vlek te zien op een donkeren achtergrond, het Cd door zeer schuin invallende belichting fel afstekend tegen het koper van de diaphragmaplaat. In of naast de vlek lag nog een klein zwart schijfje, dat beantwoordde aan een klein gaatje, toevallig bij de bewerking van de diaphragmaplaat ontstaan en achteraf van waarde gebleken

¹⁾ Tijdens het in bedrijf zijn van het toestel was het noodig ongeveer om het halve uur de vloeibare zuurstof in de brug en het vacuümglas bij te vullen. Werd niet bijgevuld, dan verdampde in ongeveer anderhalf uur alle zuurstof.

voor de oriëntering der photographieën. Het uitmeten der photo's kon echter alleen dan betrouwbare resultaten geven, indien wij bij het maken der photographieën gezorgd hadden voor een zeer gelijkmatige belichting van het gezichtsveld. Hieraan hebben wij dan ook steeds veel aandacht besteed.

Het lag voor de hand te trachten de negatieven met den microphotometer van MOLL door te meten ¹⁾. Dit bleek echter geen goede resultaten te geven, gezien de te groote onregelmatigheden, zelfs in ons beste negatief (zie photo 8 (fig. 12)).

De beste resultaten, ook bij minder duidelijke vlekken, hebben wij als volgt verkregen. Eenige ronde messingschijfjes, die regelmatig in grootte toenamen, werden achtereenvolgens zoo goed mogelijk midden in de vlek op de photo gelegd. Het diaphragma werd zelfs door het kleinste schijfje geheel bedekt, zoodat wij ons bij het in het midden plaatsen niet lieten beïnvloeden door de ligging van het diaphragma. De plaats van het schijfje werd met een scherpe stift in de photo aangeteekend. Met een volgend schijfje werd deze handeling herhaald. Dit tweede schijfje bedekte niet alleen het diaphragma maar tevens de langs het vorige schijfje getrokken krassen, zoodat een nieuwe onafhankelijke instelling werd verkregen. Dit proces kon nog meerdere malen herhaald worden al naar de grootte van de vlek. In photo 8 (fig. 12) was het b.v. mogelijk aldus achtereenvolgens vijf onafhankelijke waarnemingen te verrichten. Het uitmeten der krassen gaf natuurlijk geen moeilijkheid. Met behulp van de ons bekende vergrooting was daarna de verschuiving Δ gemakkelijk te berekenen.

De vijf waarnemingen in photo 8 gaven respectievelijk voor Δ de waarden 49, 49, 59, 49 en 59 μ , gemiddeld dus $\Delta = 53 \mu$. De betrekkelijk geringe afwijkingen tusschen deze waarden pleiten voor de methode, hoewel bij minder fraai gevormde vlekken grootere onderlinge verschillen optraden. Langs directen weg hadden wij onder den microscoop gemiddeld $\Delta = 54 \mu$ gemeten, welke waarde zeer goed met de volgens de „schijvenmethode” bepaalde $\Delta = 53 \mu$ overeenstemt.

Wij mogen dus besluiten, dat bij een goed gevormde vlek verschuivingen van 10^{-3} cm met zekerheid zijn aan te toonen.

¹⁾ DR. H. B. DORGELO was zoo vriendelijk ons hierbij te helpen.

§ 11 — Resultaten der meevoeringsproeven. Grenswaarden voor de verblijftijden van cadmium op verschillende onderlagen. Nabetrachting

In deze § hebben wij al onze metingen, in zoover als zij veroor-

TABEL III

meting.	datum.	materiaal van de plaat.	T_p , temperatuur van de plaat in °K.	T_o , temperatuur van het oventje in °K.	Z, aantal omwentelingen per sec.	λ , afstand van plaat tot diaphragma in cm.
a	30—10—25	glas	ca. 240—270	563	136	0,06
b	16— 8—26	piceïne	209—212	573	165	ca.0,05
c	24— 8—26	"	209—211	572	185	0,064
d	7— 9—26	"	203—205	572	148	0,035
e	14— 9—26	"	200—205	570—573	135	ca.0,05
f	20— 9—26	"	198—196	579—589	133	0,075
g	27— 9—26	"	195—193	578—582	168	0,059
h	24—11—26	"	197—202	568—580	85—145	ca.0,05
i	31— 3—26	mica	ca. 200	ca. 573	133	
j	19— 4—27	"	186—189	573—578	151	
k	4— 1—27	koper	208	573	195	0,069
l	6— 1—27	"	194—190	573—583	150—240	0,051
m	8— 1—27	"	176—181	575	170	ca.0,05
n	11— 1—27	"	178—176	573	130	ca.0,05
o	12— 1—27	"	189	580		
p	13— 1—27	"	189—192	583	80	0,062
q	14— 1—27	"	194—191	579	85	0,052
r	17— 1—27	"	191	577—598 (?)	110	0,055

looven eenigerlei conclusie over den verblijftijd τ te trekken, in tabel III samengebracht. In de figuren 10—15 zijn eenige photo's van vlekken weergegeven. De pijlen onder de photo's geven de rotatierichtingen van de draaiende plaat aan.

TABEL III

meting.	t , duur van de proef in min.	qualificatie van de vlek.	nummer van photo (en fig.).	Δ , gemeten verschuiving in μ .	δ , impulseffect, berekend met T_p , in μ .	δ' , impulseffect, berekend met T_p , in μ .	τ , verblijftijd in 10^{-6} sec.
a	ca.5	d. ¹⁾	1	< 200	48	31	< 10
b	9	ond.	3 en 4	70	ca.50	ca. 30	< 1
c	10	z. d.	5 (fig. 10)	76 *	72	43	< 0,4
d	10	d.	6 (fig. 11)	46	32	19	< 1
e	10	v. d.	7	46	ca. 41	ca. 24	< 1
f	5	z. d.	8 (fig. 12)	53	62	36	< 0,6
g	5	v. d.	9	20	62	36	< 1?
h	14	v. d.	14 ²⁾	76?	ca. 45	ca. 27	< 3?
i	5	v. d.	geen	< 100			< 6
j	10	v. d.	24 en 25	ca. —20 ³⁾			< 1?
k	11,5	v. d.	15 ⁴⁾	ca. 39	80	48	< 1?
l	9	d.	16 (fig. 13) ⁵⁾	?	58	33	
m	3,5	v. ond.	geen	< 50	ca. 56	ca. 31	< 0,5
n	9	v. ond.	geen	< 50	ca. 42	ca. 23	< 0,5
o	8	v. ond.	geen				< 1?
p	12,5	z. ond.	17	< 50	ca. 43	ca. 25	< 1
q	9	v. d.	18 (fig. 14), 19 en 20	24	27	16	< 0,5
r	9,5	v. d.	22 (fig. 15)	36	38	22	< 0,5

¹⁾ d. = duidelijk, ond. = onduidelijk, z. = zeer, v. = vrij.

²⁾ zeer lastig uit te meten.

³⁾ verschuiving in verkeerde richting.

⁴⁾ aanwijzing van structuurveranderingen in de vlek.

⁵⁾ niet uit te meten wegens structuurveranderingen in de vlek.



FIG. 10.



FIG. 11.



FIG. 12.



FIG. 13.



FIG. 14.

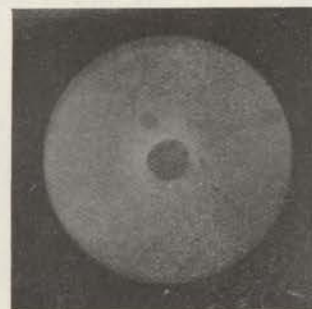


FIG. 15.

De voor de proeven belangrijke afmetingen (verg. de formules (65) en (66) in § 8 en (67) in § 10) waren respectievelijk voor het eerste en tweede toestel:

$$q = 2,0 \text{ en } 1,90 \text{ cm.}$$

$$s = (\pi/4) \cdot 0,3^2 \text{ en } (\pi/4) \cdot 0,2^2 \text{ cm}^2.$$

$$l = \text{ca. } 3,2 \text{ en ca. } 3,2 \text{ cm.}$$

$$\text{diameter van het diaphragma} = 0,09 \text{ en } 0,030 \text{ cm.}$$

Bij de tabel merken wij nog het volgende op.

Alleen de meting a is met het eerste toestel verricht. Voor alle overige metingen is het tweede gebruikt (zie het begin van § 9).

De plaattemperatuur T_p is tijdens de proeven gedaald, constant gebleven of gestegen al naar den ingestelden stroom door de gloei-spiraal LA.

Het niet constant zijn van de oventemperatuur T_o bij verschillende proeven is waarschijnlijk te danken geweest aan contactveranderingen tusschen het oventje A en den verhittingsdraad AD tengevolge van het hevige trillen van het apparaat tijdens de eigenlijke proeven. De invaldichtheden ν_E op de plaat E, die met deze oventemperaturen corresponderen, kan men uit de verschillende gegevens met behulp van (67) en (12) berekenen. Wij volstaan hier met de volgende waarden voor het tweede toestel: voor $T_o = 570$ was $\nu_E = 0,52 \cdot 10^{17}$, voor $T_o = 589$ was $\nu_E = 1,13 \cdot 10^{17}$.

Het aantal omwentelingen Z was bij de meeste proeven niet erg constant. Behalve in een paar gevallen, waarin de variaties zeer groot waren, hebben wij in de tabel middelwaarden gegeven.

De afstand λ was een steeds lastig te bepalen grootheid. Immers, de as was met speling (0,4 mm) in de lagers geplaatst en het is ondanks vele pogingen niet gelukt, deze speling zoo nauwkeurig in te stellen, dat bij de lage temperatuur de as juist tusschen de lagers paste. Dit gaf in den regel een wisselenden scheeven stand van de as, waaraan een onnauwkeurigheid in de bepaling van λ beantwoordde.

De Δ 's in de tabel zijn zooveel mogelijk volgens de „schijvenmethode” bepaald (zie § 10).

De δ 's zijn met behulp van (66) berekend in de onderstelling, dat de moleculen de roteerende plaat verlieten met een snelheid, die beantwoordt aan T_p , de temperatuur van de plaat. De δ 's zijn ook volgens (66) berekend, maar in de onderstelling, dat de mole-

culen de plaat nog verlieten met de snelheid, die correspondeert met T_0 , de temperatuur van het oventje.

Bij alle metingen (op het punt j na) is de waargenomen verschuiving in de verwachte richting geweest. De oorzaak van de afwijking bij de meting j hebben wij niet kunnen vaststellen. De mogelijkheid bestaat echter, dat wij ons bij het noteren der draairichting (die achteraf niet te controleren was) vergist hebben.

Uit tabel III kan men in de eerste plaats aflezen, dat de verblijftijden van cadmiummoleculen op onderlagen van piceïne, mica en koper bij temperaturen respectievelijk boven 193, 186 en 176 °K, kleiner zijn dan 10^{-6} sec.

In de tweede plaats pleit de vrij goede overeenstemming tusschen de Δ 's en de δ 's en de slechte tusschen de Δ 's en δ 's (zie vooral de metingen c, d, f, q en r, die zonder twijfel als de besten zijn te beschouwen) voor het met benadering = 1 zijn van de beide accommodatiecoëfficiënten, de fracties, die aangeven in welke mate de tijdelijk op de plaat vertoevende moleculen hun snelheid en energie aan de snelheid en de temperatuur van de plaat hebben aangepast.

Deze blijkbaar volledige aanpassing is voor ons een aanwijzing, dat de moleculen minstens een tijd, vrij groot ten opzichte van hun eigentrillingstijd, op den wand verwijld hebben, dat dus inderdaad een verblijftijd in den zin van LANGMUIR bestaat, ook bij temperaturen hooger dan de kritische condensatietemperatuur.

Onder de omstandigheden, waaronder onze proeven zijn genomen, mogen wij dus wel besluiten

$$10^{-12} \text{ sec} < \tau < 10^{-6} \text{ sec.}$$

Men ziet dus, dat de verblijftijd in de onderzochte gevallen aanmerkelijk kleiner blijkt te zijn dan wij verwacht hadden naar aanleiding van de ons ter beschikking staande literatuur. De oorzaak van deze tegenstrijdigheid is zeer lastig aan te geven, zal zeker gedeeltelijk wel aan onvolmaaktheden in de theoretische voorstellingen te wijten zijn. Zoo is b.v. in de theorie van FRENKEL geen rekening gehouden met den tijd. Wij bedoelen hiermede, dat eigenlijk steeds, indien de invaldichtheid ν maar grooter is dan de ν ,

die past bij den dampdruk van de te adsorbeeren stof, condensatie moet intreden, als wij maar voldoende lang wachten.

Ook aan de experimenten mogen wij echter de noodige critiek niet onthouden.

In de eerste plaats hebben wij ons toestel niet kunnen ontgassen, hetgeen volgens de conclusie aan het einde van § 3 als een groot gebrek moet aangemerkt worden. Hetzelfde bezwaar geldt echter ook voor de proeven van CHARITON en SEMENOFF, zoodat een vergelijking van onze proeven met die der Russen mogelijk blijft. De invaldichtheden ν , die bij de proeven van CHARITON en SEMENOFF zooveel grooter waren dan bij die van ESTERMANN, wijzen misschien op een soortgelijke gasadsorptie als waaraan de onregelmatigheden in de proeven C van LANGMUIR (zie § 3) te danken zijn. Het is dus denkbaar, dat wij bij onze proeven steeds den verblijftijd van Cd op geadsorbeerde gaslagen hebben trachten te bepalen, hoewel het zeer goede vacuum (steeds van de orde 10^{-5} mm Hg) en het zeer groote oppervlak van het apparaat, dat ca. 100° kouder was dan de plaat en dus veel gretiger gassen adsorbeerde, deze onderstelling iets minder plausibel maken.

Een tweede opmerking betreft alleen de proef van CHARITON en SEMENOFF, waarop wij onze schatting gebaseerd hebben. LOEB ¹⁾ heeft er op gewezen, dat zij niet voldoende zekerheid hadden, dat de isotherme vlakken in den koperreep horizontaal liepen. Waarschijnlijk is echter deze fout niet groot geweest, omdat de meettemperaturen (in de buurt van 200° K) ongeveer in het midden lagen tusschen de temperatuur van vloeibare zuurstof (ca 90° K) en de kamertemperatuur (ca 290° K). Immers, denkt men zich de verbindingen van den reep aan het warmte- en aan het „koude”-reservoir op geheel dezelfde wijze uitgevoerd, zoodat een horizontaal vlak door het midden van den reep een vlak van symmetrie voor het geheele apparaat vormt, dan is het isotherme oppervlak door het midden van den reep met groote benadering een plat vlak en ligt het horizontaal, onafhankelijk van meerdere warmtetoestraling door den met Cd bedekten draad aan de verticale strook in het midden van den reep. (Men denke hierbij door een kleine geleidelijke dikteverandering van den reep de afhankelijkheid van

¹⁾ L. B. LOEB: Kinetic theory of gases, blz. 310 (New York, 1927).

het warmtegeleidingsvermogen van de temperatuur gecompenseerd).

Als een derde bezwaar tegen de proef van CHARITON en SEMENOFF kan men aanvoeren, dat de moleculen op de randen onder andere hoeken invallen dan op het midden van den reep. Dit bezwaar bestaat echter niet voor hen, die zich zooals wij op het standpunt van de condensatieverdampingstheorie hebben geplaatst.

Ten slotte wijzen wij er op, dat het waarschijnlijk de voorkeur zal verdienen eventueel verdere onderzoekingen volgens het meevoeringsprincipe met een anders gebouwd toestel dan het hier beschrevene te verrichten. Grootte voordeelen zou b.v. een constructie bezitten, waarbij de draaiende glazen plaat gevormd werd door den binnenwand van een verticaal gestelden glascylinder. De hierbinnen opgestelde apparatuur met oven, diaphragma, enz. zou door een magneet vastgehouden en met ingebouwde transformatoren bediend kunnen worden.

HOOFDSTUK II

BEPALING VAN DEN VERBLIJFTIJD UIT STROOMINGSPROEVEN

§ 12 — *Adsorptieproeven van LANGMUIR*

In § 6 en 7, hoofdstuk I, hebben wij getracht, uitgaande van de condensatieverschijnselen bij metaaldampen, een en ander te weten te komen over den verblijftijd van metaalmoleculen op verschillende onderlagen. Men heeft echter gezien, dat die pogingen in de eerste plaats onderling niet harmonieerden en dat zij bovendien resultaten gaven in strijd met onze experimenten. De moeilijkheid schuilde hierin, dat uit het laatste stadium van de condensatie (het eenige stadium, dat bij de besproken proeven direct was waar te nemen) besluiten moesten worden getrokken over het begin der condensatie, het stadium, waarin de verblijftijd, zooals men die principieel althans volgens § 8, hoofdstuk I, kan meten, een belangrijke rol speelt. Wij berekenden τ uit beschouwingen over de adsorptie, welk verschijnsel aan de condensatie ten grondslag ligt, terwijl wij slechts beschikten over getallenmateriaal, dat op zeer gecompliceerde en voorloopig nog hypothetische wijze van die adsorptie afhankelijk is.

Beter was het gesteld in § 5, hoofdstuk I, waar de verblijftijd direct uit adsorptieproeven gevonden werd en wel voor kwik, practisch het eenige metaal met een onder normale omstandigheden meetbare dampspanning. Met het meetbaar zijn der dampspanning hangt de mogelijkheid van adsorptieproeven ten nauwste samen. Deze toch beoogen in den regel de betrekking aan te geven tusschen de concentratie der moleculen in een gasphase (die evenredig met v is) en het aantal moleculen aan een begrenzenden wand geadsorbeerd (dat evenredig met a is). Deze betrekking, de zoogenaamde adsorptie-isotherme kan van den verblijftijd

als parameter expliciet afhankelijk zijn. In dit verband is

$$a = v\tau \dots\dots\dots (68)$$

(zie § 4, hoofdstuk I) zeker wel de eenvoudigste vorm, dien de adsorptie-isotherme kan aannemen. Het is echter plausibel, dat hij slechts bij zeer kleine gasdrukken geldigheid bezit.

Bij hogere drukken zal de τ op meer gecompliceerde wijze in de vergelijking ingaan, terwijl bij drukken, die aanleiding geven tot een adsorptie in een polymoleculaire laag, zooals vele schrijvers mogelijk achten, hoogstens de verblijftijd van een molecule in de buitenste zone van een gaslaag op eenvoudige wijze met a en v zal samenhangen. Waar *deze* grootheid ons echter momenteel niet interesseert, moeten wij uitsluitend letten op proeven, die met kleine gasdrukken zijn genomen, waarin dus de verblijftijd van een stof A op een stof B *de* maatgevende factor voor de adsorptie is.

In dit opzicht zijn alleen voor ons van belang de proeven van LANGMUIR ¹⁾ over de adsorptie van verschillende gassen aan glas en mica bij lage temperaturen.

Deze proeven onderscheiden zich bovendien van de meeste andere adsorptieproeven door het scherp gedefinieerd zijn van de adsorbeerende oppervlakken, iets waarvan b.v. in het geval van kool als adsorbens geen sprake is.

Het principe van deze proeven hebben wij reeds in het begin van § 5, hoofdstuk I, uiteengezet. Wij kunnen dus hier volstaan met de resultaten en hun interpretatie.

LANGMUIR stelt zich voor, dat de moleculen niet een geheel willekeurige plaats op het adsorbeerende oppervlak kunnen innemen, maar dat per cm^2 een bepaald aantal elementaire cellen i aanwezig is, geschikt om per cel één molecule te adsorberen. Deze cellen worden geacht te beantwoorden aan de structuur van het oppervlak. In het algemeen zullen verschillende soorten cellen aanwezig zijn, maar in het eenvoudigste geval kan men zich voorstellen, dat slechts één soort optreedt. Treft een molecule nu een leege cel, dan blijft het gemiddeld geadsorbeerd gedurende den tijd τ , treft het een bezette, dan keert het molecule momentaan in de gasphase terug. Is nu in den stationnaireren toestand een

¹⁾ I. LANGMUIR: Journ. Amer. Chem. Soc., **40**, blz. 1361 (1918).

fractie ζ der cellen bezet, dan levert de evenwichtsvoorwaarde

$$\zeta i = (1 - \zeta) v\tau \quad \dots\dots\dots (69)$$

of dank zij $a = \zeta i$

$$a = \frac{v\tau i}{v\tau + i}, \quad \dots\dots\dots (70)$$

de adsorptie-isotherme van LANGMUIR¹⁾. Voor zeer kleine v (dus kleinen druk) gaat (70) over in (68); voor zeer groote v daarentegen vindt men

$$a = i, \quad \dots\dots\dots (71)$$

de vergelijking voor de monomoleculaire laag.

De voor ons belangrijkste resultaten van LANGMUIR hebben wij samengevat in tabel IV. Hierin is:

x = aantal gemeten punten van de isotherme.

$\beta = i/i_{max}$, als i_{max} het maximale aantal moleculen voorstelt, dat men zich, lettende op de moleculaire afmetingen, per cm^2 in een monomoleculaire laag samengepakt kan denken.

$\gamma = a_{max}/i$, als a_{max} de grootste a voorstelt, die door LANGMUIR gemeten is. γ geeft dus aan tot op welke hoogte de volledige monomoleculaire laag in de experimenten van LANGMUIR is bereikt.

De isothermen a , e , k , m , n en t zijn slechts door twee waargenomen punten gefixeerd en behoeven dus niet den vorm (70) te bezitten, die juist twee parameters bevat. Alleen naar analogie kan men voor deze isothermen de vergelijking (70) waarschijnlijk achten.

De isothermen v en w zijn door LANGMUIR niet door een vergelijking van het type (70), maar door een meer gecompliceerde voorgesteld. In het drukgebied van 10 tot 70 baryen sluiten zij echter goed aan bij (70). Bij kleinere drukken dan 10 baryen treden afwijkingen op.

Het meer hypothetische element in de waarden van τ , i , β en γ

¹⁾ LANGMUIR stelt zich uitdrukkelijk op het standpunt, dat alle mogelijke adsorptie-isothermen niet door één algemeene vergelijking kunnen worden voorgesteld, dat veeleer van geval tot geval fundamenteel verschillende betrekkingen tusschen de a en de v kunnen en zullen bestaan. In de geciteerde verhandeling geeft hij dan ook verschillende andere adsorptievergelijkingen als theoretisch mogelijk aan.

TABEL IV

gas	op mica bij 90 °K						op mica bij 155 °K						op glas bij 90° K					
	isotherme	x	$\tau \cdot 10^5$	$i \cdot 10^{-15}$	β in %	γ in %	isotherme	x	$\tau \cdot 10^5$	$i \cdot 10^{-15}$	β in %	γ in %	isotherme	x	$\tau \cdot 10^5$	$i \cdot 10^{-15}$	β in %	γ in %
A	a	2	1,90	0,131	17	73	k	2	0,348	0,049	6	61	s	7	1,74	0,151	20	79
N ₂	b	4	2,27	0,142	22	75	l	4	0,223	0,052	8	54	t	2	2,90	0,174	26	87
	c	11	5,00	0,170	26	85												
O ₂	d	4	1,40	0,088	11	77	m	2	0,239	0,021	3	74	u	7	1,73	0,108	14	85
CO	e	2	30,8	0,252	38	92	n	2	0,145	0,088	13	31	v	7	9,8	0,272	41	95
CO ₂							p	4	6,28	0,284	47	74						
							q	10	6,60	0,250	41	94						
CH ₄	f	5	6,48	0,426	68	67	r	4	0,180	0,109	17	34	w	7	3,4	0,315	50	82
	g	7	12,9	0,54	86	69												
	h	10	8,31	0,475	76	94												

voor de isothermen a, e, k, m, n, t, v en w hebben wij in de tabel door een kleineren druk tot uiting gebracht.

Men zou uit tabel IV kunnen concludeeren, dat het eenvoudige beeld, dat LANGMUIR zich van de adsorptie heeft gevormd, voor de hier beschouwde gevallen principieel althans foutief moet zijn. Dit beeld toch eischt, dat i voor een bepaald gas en een bepaald adsorbens onafhankelijk van de temperatuur is. Is er namelijk bij een bepaalde temperatuur een zeker aantal gelijke elementaire cellen, dan zal een overgang naar een andere temperatuur een structuurverandering van de cellen tengevolge kunnen hebben. Dit geschiedt voor alle gelijke cellen op gelijke wijze, zoodat i , het aantal der gelijke cellen, constant blijft. Aan de verandering zal echter een grootere of kleinere geneigdheid om een gasmolecule te adsorbeeren, d.w.z. een gewijzigde τ , beantwoorden.

Het is echter duidelijk, dat het ook mogelijk moet zijn b.v. de twee isothermen a en k (zie tabel IV) te zamen voor te stellen door één vergelijking van het type (70), waarin de i niet en de τ wel van de temperatuur afhankelijk is ondersteld. Het is alleen maar de vraag, of de overeenstemming tusschen waarneming en berekening dan nog bevredigend zal zijn.

JAQUET¹⁾ heeft dit onderzocht voor de paren isothermen (c en l), (d en m) en (een deel van h en r). Inderdaad is overeenstemming bereikt voor het paar isothermen c en l door uit te gaan van

$$a = A \left(1 - \frac{1}{1 + B e^{\frac{u_a}{RT}} \cdot n} \right), \dots\dots\dots (72)$$

een vergelijking, die met behulp van de statistische mechanica is afgeleid en die door de substituties

$$A = i, B = \frac{C}{4i} \sqrt{\frac{8R}{\pi M}}, \sqrt{\frac{8R}{\pi M}} = \frac{u}{\sqrt{T}}, n = \frac{4v}{u} \dots\dots (73)$$

en
$$\frac{C}{\sqrt{T}} \cdot e^{\frac{u_a}{RT}} = \tau \dots\dots\dots (74)$$

in (70), de vergelijking van LANGMUIR blijkt over te gaan. Met

¹⁾ E. JAQUET: Fortschr. der Chem., Phys. und phys. Chem., Band 18, Heft 7, Theorie der Adsorption von Gasen, blz. 9, 34, 44 en 45 (Berlin, 1925).

behulp van de waarden, die JAQUET voor A , B en U_0 heeft gegeven, en de vergelijkingen (73) en (74) hebben wij berekend, dat voor N_2 op mica

$$i = 1,79 \cdot 10^{14} \text{ en } \tau = \frac{1,22 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{T}} \cdot e^{\frac{1500}{RT}} \dots\dots\dots (75)$$

is, indien wij weer U_0 in cal per grammolecule uitdrukken. De vergelijking (75) geeft $\tau = 5,74 \cdot 10^{-5}$ voor $T = 90^\circ K$ en $\tau = 1,27 \cdot 10^{-6}$ voor $T = 155^\circ K$ (verg. tabel IV).

Al te groote waarde mag men echter toch niet aan deze overeenstemming hechten, evenmin als aan de quantitative interpretatie van LANGMUIR's proeven zelf, gezien o.a. de onderlinge verschillen, die de beide isothermen b en c en de isothermen f, g en h vertoonen. Nochtans meenen wij in de berekende τ 's grootheden van de orde van de gemiddelde verblijftijden te moeten zien.

Wij willen deze § niet sluiten zonder te verwijzen naar de monographie van HÜCKEL¹⁾, waarin de theorie van LANGMUIR zeer uitvoerig gediscussieerd is.

§ 13 — *Principe van de bepaling van den verblijftijd uit stroomingsproeven*

Indien de gassen bij lage temperaturen b.v. op glas verblijftijden bezitten van een orde van grootte zooals uit LANGMUIR's proeven volgt, dan ligt het voor de hand, dat deze tijden invloed zullen uitoefenen op de stroomingsproeven, die men met nauwe capillairen en verdunde gassen bij lage temperaturen kan nemen.

Wij zullen in deze § onderzoeken, in hoever die invloed merkbaar is en hoe men uit dien invloed besluiten kan trekken omtrent den verblijftijd.

Wij bepalen ons bij dit onderzoek uitsluitend tot stroomingsverschijnselen in lange ronde cylinderbuizen bij zoodanig verdunde gassen, dat de moleculen in de buisruimte onderling niet botsen. In de tweede plaats richten wij de proeven steeds zoo

¹⁾ E. HÜCKEL: Adsorption und Kapillarkondensation, blz. 166 e. v. (Leipzig, 1928).

in, dat, indien het gas uit een eerste vat door de buis naar een tweede vat stroomt, het drukverschil tusschen de beide vaten gedurende den experimenteertijd bijna niet verandert, hetgeen met nauwe capillairen en relatief groote vaten gemakkelijk te bereiken is.

Na deze beperkingen vallen de mogelijke proeven op natuurlijke wijze nog in vier groepen uiteen:

Groep A. De moleculen *botsen* onderling *niet* op den buiswand; de strooming is *stationnair*.

Groep B. De moleculen *botsen* onderling *niet* op den buiswand; de strooming is *niet-stationnair*.

Groep C. De moleculen *botsen* onderling *wel* op den buiswand; de strooming is *stationnair*.

Groep D. De moleculen *botsen* onderling *wel* op den buiswand; de strooming is *niet-stationnair*.

De groep A kan ons niets bijzonders leeren. De strooming zal bij deze proeven juist eender verlopen, of er een eindige verblijftijd is of niet. Immers, voor ieder molecule, dat op den wand invalt, zal gemiddeld juist een ander den wand verlaten. Per tijdseenheid stroomen dus evenveel moleculen van het eerste vat naar het tweede als wanneer de verblijftijd = 0 was. Het eenige verschil is, dat er bij eindigen verblijftijd een laagje moleculen op den buiswand geadsorbeerd geacht kan worden, dat op zichzelf onder de gekozen omstandigheden niet aan te toonen is.

De proeven van groep B daarentegen kunnen wel licht verspreiden over den verblijftijd. Men denke zich zoo'n proef zoodanig ingericht, dat voor $t < 0$ de druk in het eerste vat = p_1 is, in de geheele buis en het tweede vat = 0, en dat bij $t = 0$ het gas in de buis begint in te stroomen. Het is dan duidelijk, dat er eenige tijd moet verlopen, voordat de eerste moleculen in het tweede vat zijn aangekomen, en dat die tijd des te langer zal zijn, naarmate de moleculen bij elke botsing met den wand langer zijn opgehouden, d. w. z. naarmate de verblijftijd grooter is.

De proeven der groepen C en D zijn natuurlijk van meer gecompliceerden aard dan die der groepen A en B. Wij zullen ze nog ter sprake brengen aan het einde van dit hoofdstuk (in § 19), waarbij zal blijken, dat hier juist de groep der stationnaire proeven belangrijk is, de andere niet.

Wij zullen nu de niet-stationnaire strooming in het geval, dat de moleculen onderling op den wand niet botsen, dus de proeven van groep B, als een diffusieprobleem doorrekenen.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \dots\dots\dots (76)$$

c = aantal moleculen per cm buislenkte.

x = afstand, gemeten langs de buis.

D = diffusiecoëfficiënt.

t = tijd.

De beginvoorwaarde is

$$\text{voor } t = 0 \text{ is } c = 0 \dots\dots\dots (77)$$

De randvoorwaarden zijn

$$\left. \begin{array}{l} \text{voor } x = 0 \text{ is } c = c_1, \\ \text{voor } x = L \text{ is } c = 0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (78)$$

De oplossing van dit probleem is ¹⁾

$$c = c_1 \left\{ \frac{L-x}{L} - \frac{2}{\pi} \left(e^{-\frac{t}{\vartheta}} \cdot \sin \frac{\pi(L-x)}{L} - \frac{1}{2} e^{-\frac{4t}{\vartheta}} \cdot \sin \frac{2\pi(L-x)}{L} + \frac{1}{3} e^{-\frac{9t}{\vartheta}} \cdot \sin \frac{3\pi(L-x)}{L} - \dots\dots \right) \right\}, \dots\dots (79)$$

als

$$\vartheta = \frac{L^2}{\pi^2 D} \dots\dots\dots (80)$$

Differentiatie van (79) geeft

$$\frac{\partial x}{\partial c} = -\frac{c_1}{L} \left\{ 1 - 2 \left(e^{-\frac{t}{\vartheta}} \cdot \cos \frac{\pi(L-x)}{L} - e^{-\frac{4t}{\vartheta}} \cdot \cos \frac{2\pi(L-x)}{L} + e^{-\frac{9t}{\vartheta}} \cdot \cos \frac{3\pi(L-x)}{L} - \dots\dots \right) \right\}$$

en dus

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = -\frac{c_1}{L} \left\{ 1 - 2 \left(e^{-\frac{t}{\vartheta}} - e^{-\frac{4t}{\vartheta}} + e^{-\frac{9t}{\vartheta}} - \dots\dots \right) \right\}.$$

¹⁾ Zie b.v. E. WARBURG: Über Wärmeleitung, blz. 72 en 73 (Berlin, 1924).

Op het oogenblik t is in het tweede vat in totaal uitgestroomd een aantal moleculen

$$X = \int_0^t D \left(- \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} . dt$$

of

$$X = \frac{Dc_1}{L} \left[t - 2\vartheta \left\{ \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta}} \right) - \frac{1}{4} \left(1 - e^{-\frac{4t}{\vartheta}} \right) + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-\frac{9t}{\vartheta}} \right) - \dots \right\} \right]. \quad (81)$$

De D ontleenen wij nu aan de stationnaire strooming met behulp van de theorie, die KNUDSEN heeft gegeven van de strooming van een zoodanig verdund gas, dat onderlinge botsingen niet optreden. Volgens deze theorie ¹⁾, die uitgaat van de onderstelling, dat de moleculen den buiswand volgens de cosinuswet (zie noot 3 op blz. 106 verlaten, is het aantal moleculen, dat bij de stationnaire strooming per sec in het tweede vat instroomt, gegeven door

$$K = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{4} n_1 u, \quad \dots \dots \dots (82)$$

als r de straal van de buis, n_1 het aantal moleculen per cm^3 in het eerste vat en u de gemiddelde moleculaire snelheid is. Aangenomen is, dat n_2 , het aantal moleculen per cm^3 in het tweede vat, blijvend = 0 is.

Beschouwt men de stationnaire strooming als een diffusie, dan is K tevens bepaald door

$$K = - D \frac{dc}{dx} . \quad \dots \dots \dots (83)$$

Dat de moleculen op den buiswand niet botsen wil zeggen: voor de adsorptie geldt vergelijking (68) (§ 12). Men krijgt dan

$$c dx = \pi r^2 dx \cdot n + 2\pi r dx \cdot a$$

of
$$c = \pi r^2 n + 2\pi r \cdot \frac{1}{4} nu\tau = \frac{\pi}{2} rnu \left(\frac{2r}{u} + \tau \right) \dots \dots \dots (84)$$

¹⁾ In hoofdstuk III gaan wij uitvoerig op deze theorie in, zoodat wij hier slechts de resultaten behoeven mede te deelen.

Aangezien voor de stationnaire strooming

$$n = n_1 \frac{L-x}{L} \dots\dots\dots (85)$$

is, vindt men uit (82.) (83) en (84)

$$D = \frac{4}{3} \cdot \frac{r^2}{\frac{2r}{u} + \tau} \dots\dots\dots (86)$$

Volgens (80) is dus

$$\vartheta = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{L}{r}\right)^2 \cdot \left(\frac{2r}{u} + \tau\right) \dots\dots\dots (87)$$

en

$$\tau = 3,290 \left(\frac{2r}{L}\right)^2 \cdot \vartheta - \frac{2r}{u} \dots\dots\dots (88)$$

Voor de stationnaire en voor de niet-stationnaire strooming is c_1 , de concentratie in het uiteinde der buis bij het eerste vat, dezelfde. Uit (84) volgt dus

$$c_1 = \frac{\pi}{2} r n_1 u \left(\frac{2r}{u} + \tau\right) \dots\dots\dots (89)$$

en uit (81), (86), (89) en (82)

$$X = Kt \cdot \psi\left(\frac{t}{\vartheta}\right) = K\vartheta \cdot \chi\left(\frac{t}{\vartheta}\right),$$

waarin

$$\psi\left(\frac{t}{\vartheta}\right) = 1 - \frac{2\vartheta}{t} \left\{ \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta}}\right) - \frac{1}{4} \left(1 - e^{-\frac{4t}{\vartheta}}\right) + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-\frac{9t}{\vartheta}}\right) - \dots \right\} \dots (90)$$

en

$$\chi\left(\frac{t}{\vartheta}\right) = \frac{t}{\vartheta} \cdot \psi\left(\frac{t}{\vartheta}\right).$$

Voor zeer groote t vindt men dus

$$X = Kt \left(1 - \frac{2\vartheta}{t} \left\{1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \dots\right\}\right) = Kt \left(1 - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{\vartheta}{t}\right), \dots (91)$$

welke uitdrukking bij benadering = Kt is. Dit wil dus zeggen, dat na voldoende langen tijd de stationnaire strooming intreedt, die onafhankelijk van ϑ en dus van τ blijkt; (91) is de asymptoot van (90).

In de figuren 16 en 17 hebben wij ψ en χ als functies van haar argument geteekend. In fig. 16 nadert de kromme asymptotisch

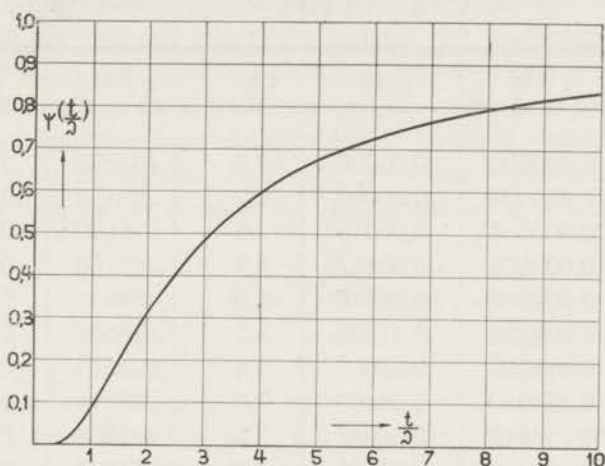


FIG. 16.

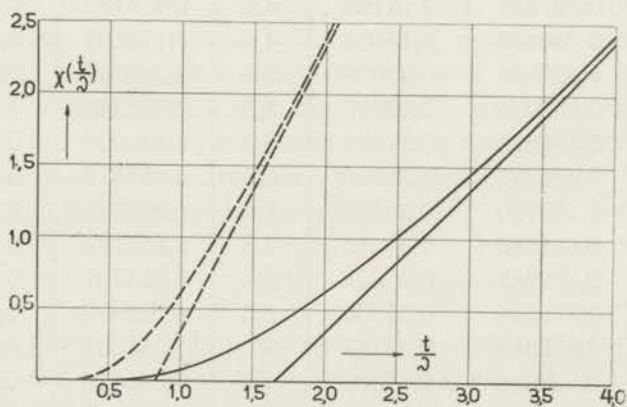


FIG. 17.

tot de lijn $\psi = 1$. In fig. 17 hebben wij de asymptoot van χ bijgeteekend. Bovendien zijn χ en haar asymptoot gestippeld uitgezet op een schaal, waarbij de abscissen twee keer verkleind zijn ten opzichte van de oorspronkelijke schaal.

In tabel V hebben wij de numerieke waarden van χ en ψ ingezet.

TABEL V

t/ϑ	$\chi(t/\vartheta)$	$\psi(t/\vartheta)$	t/ϑ	$\chi(t/\vartheta)$	$\psi(t/\vartheta)$
0,1	0,000000	0,00000	2,6	1,103598	0,42446
0,2	0,000000	0,00000	2,7	1,189468	0,44054
0,3	0,000054	0,00018	2,8	1,276680	0,45595
0,4	0,000626	0,00157	2,9	1,365108	0,47073
0,5	0,002888	0,00578	3,0	1,454637	0,48488
0,6	0,008326	0,01388	3,2	1,636589	0,51143
0,7	0,018220	0,02603	3,4	1,821812	0,53583
0,8	0,033510	0,04189	3,6	2,009714	0,55825
0,9	0,054612	0,06068	3,8	2,199808	0,57890
1,0	0,081694	0,08169	4,0	2,391697	0,59792
1,1	0,114681	0,10426	4,2	2,585057	0,61549
1,2	0,153344	0,12779	4,4	2,779621	0,63173
1,3	0,197373	0,15183	4,6	2,975170	0,64678
1,4	0,246410	0,17601	4,8	3,171525	0,66073
1,5	0,300086	0,20006	5,0	3,368542	0,67371
1,6	0,358030	0,22377	5,5	3,863240	0,70241
1,7	0,419878	0,24699	6,0	4,360024	0,72667
1,8	0,485290	0,26961	6,5	4,858072	0,74740
1,9	0,553970	0,29156	7,0	5,356890	0,76527
2,0	0,625568	0,31278	7,5	5,856172	0,78082
2,1	0,699865	0,33327	8,0	6,355737	0,79447
2,2	0,776596	0,35300	8,5	6,855472	0,80653
2,3	0,855534	0,37197	9,0	7,355313	0,81726
2,4	0,936468	0,39020	9,5	7,855216	0,82686
2,5	1,019214	0,40769	10,0	8,355157	0,83552

$$\text{voor groote } t/\vartheta \text{ is } \chi(t/\vartheta) = (t/\vartheta - 2) + 0,355066; \psi(t/\vartheta) = \frac{(t/\vartheta - 2) + 0,355066}{t/\vartheta}$$

Wij zullen nu de beteekenis van ϑ nagaan.

Let men op een bepaald molecule in de buis, dan voert dat, niet beïnvloed door de andere moleculen, een willekeurige zigzag-

beweging uit en wel is de bij die beweging beschreven baan onafhankelijk van de snelheid u en den verblijftijd τ . Men mag dus aannemen, dat een molecule tusschen twee botsingen met den wand gemiddeld een afstand aflegt, die slechts van r afhangt en $= pr$ is, waar p voorloopig een nog onbekende factor is. Dan is de gemiddelde tijd tusschen twee botsingen $(pr)/u + \tau$ en deze tijd zal een reciproke maat zijn voor de gemiddelde snelheid, waarmede het molecule zijn zigzagbaan beschrijft. Dit kan men ook tot uitdrukking brengen door een diffusiecoëfficiënt in te voeren van den vorm

$$D = \frac{\text{Const.}}{\frac{pr}{u} + \tau} \dots\dots\dots (92)$$

Vergelijking van (86) en (92) leert, dat $p = 2$ moet zijn.

Op het merkwaardige feit, dat wij hier zonder omslachtige integratie tot het resultaat zijn gekomen, dat een molecule gemiddeld in de buis een afstand $2r$ aflegt, zullen wij in hoofdstuk IV uitvoerig terugkomen.

Voor ons is momenteel slechts van belang, dat dus de factor $2r/u + \tau$, die in de formule voor ϑ , (87), optreedt, den gemiddelden tijd tusschen twee botsingen van een molecule met den buiswand voorstelt. ϑ is dus een bekend aantal keeren de gemiddelde tijd tusschen twee botsingen. Is τ zeer veel grooter dan $2r/u$, dan meet ϑ dus direct den verblijftijd.

In § 18 zullen wij nog aantoonen, dat

$$\vartheta = \frac{6}{\pi^2} \bar{t}, \dots\dots\dots (93)$$

als \bar{t} den gemiddelden tijd voorstelt, waarin een individueel molecule van het eerste naar het tweede vat gaat. Uit (93) en (87) volgt dus, dat een molecule gemiddeld $L^2/(8r^2)$ sprongen in de buis moet maken alvorens in het tweede vat te komen ¹⁾.

Met behulp van (93) kan men (88) en (91) respectievelijk op de vormen

¹⁾ Het is nog interessant hierbij op te merken, dat, zooals een eenvoudige integratie volgens de cosinuswet leert, een molecule gemiddeld over een afstand r in de lengterichting der buis voor- of achteruit springt.

$$\tau = 2 \left(\frac{2r}{L} \right)^2 \cdot \bar{t} - \frac{2r}{u} \dots \dots \dots (94)$$

en

$$X = K (t - \bar{t}) \dots \dots \dots (95)$$

brengen. Men mag uit (95) besluiten, dat deze soort van stroomingsproeven ons dus direct den gemiddelden doorlooptijd \bar{t} der moleculen leert kennen.

Registreert men X met behulp van een lineairen, traagheidsloozen manometer, dan zal men een zekeren uitslag $y = qX$ als functie van t verkrijgen, die volgens (90) bepaald is door

$$\frac{y}{qK\vartheta} = \chi \left(\frac{t}{\vartheta} \right) \dots \dots \dots (96)$$

Deze vergelijking zegt, dat alle stroomingsproeven, die men kan nemen, registratieresultaten zullen geven, die door samendrukken of uitrekken in richtingen, evenwijdig aan de y - en de t -as, met elkaar tot dekking kunnen gebracht worden en in het bijzonder met de in fig. 17 geteekende kromme. Was b.v. de gestippelde kromme in fig. 17 toevallig het resultaat van een stroomingsproef, zoodat de getallen langs de abscissenas voor die kromme de tijden, die langs de ordinatenas de uitslagen aangaven, dan zou men uit de figuur aflezen $\vartheta = 1/2$ en $qK = 2$ en uit deze ϑ zou volgens (88) de τ te berekenen zijn.

§ 14 — Inrichting van de stroomingsproeven

Het is duidelijk, dat de niet-stationnaire stroomingsproeven alleen dan mogelijk zullen zijn, indien wij er in slagen de X (dus den druk in het tweede vat) momentaan te registreren. De eenige manometer, die zich hiertoe leent, is de ionisatiemanometer ¹⁾. Deze bestaat uit een triode, waarin een constante electronenstroom i_a van de gloeikathode naar de boven de ionisatiespanning geladen anode gaat, terwijl de door de electronen gevormde ionen opgevangen worden door een negatief geladen collector. De collectorstroom i_c is een directe maat voor den gasdruk.

¹⁾ Zie b.v. S. DUSHMAN: High vacuum, blz. 118 (Schenectady, 1922).

Wij zullen nu eerst de gebezigde apparatuur bespreken om in de volgende § op het meten van X uitvoerig terug te komen.

In fig. 18 ziet men een stel pipetten, P_{12} ,, P_{45} , een gasreservoir Q en een kwikmanometer U , die het mogelijk maakten in de buis H — R gas van zeer kleine bekende drukken toe te laten. In de buis H was (in de figuur loodrecht op het vlak van teekening) met behulp van insmeltdraden een dunne wolframdraad W ingesmolten. Op dezen draad rustte een ijzeren knikker Y . Werd de draad plotseling doorgebrand, dan viel Y op het dun-

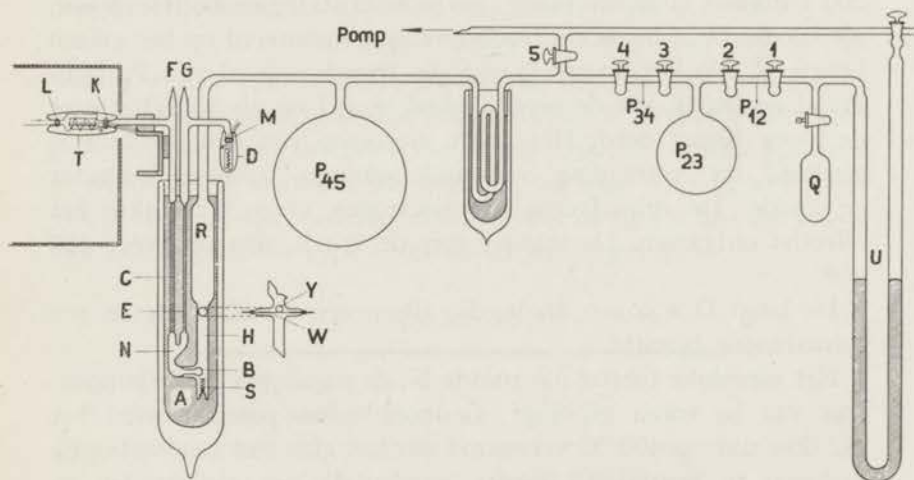


FIG. 18.

wandig glazen bolletje B , dat geheel verbrijzeld werd ¹⁾. Een metalen spiraal S ving Y ten slotte op. Na het verbrijzelen van B trad het gas plotseling in de ledige ruimte N , die door de capillairen C en E met de lampen T en D verbonden was. T stelt de ionisatiemanometer voor en C de capillair, waarin wij de strooming bestudeerden. De capillair E , die ca. 10 keer zoo wijd was als de capillair C en ca. 10 keer zoo nauw als de buis H , en de lamp D waren alleen aangebracht om het evacueeren van de ruimte N te vereenvoudigen. De buizen, die N samenstelden, waren zoodanig

¹⁾ Van belang was, dat B niet te ver binnen H reikte, zoodat de knikker zich tusschen B en den wand van H kon in wringen. Dit kwam aan de bedrijfszekerheid zeer ten goede.

gedimensioneerd, dat de gasdruk aan het begin van C ongeveer 1/40 seconde na het verbrijzelen van B al 90 % bedroeg van den druk in de groote pipet P_{45} .

Om de capillairen werd een vacuumglas geplaatst, teneinde de stroomingsproeven bij lage temperaturen te kunnen nemen. Deze temperaturen zijn steeds bepaald met den aan het einde van § 9 beschreven platinaweerstandsthermometer.

De triode T bevatte een gespannen wolframdraad van 100 μ dik als gloeikathode. Er om heen was geplaatst een spiraal van 300 μ dikken „Pintschdraad” (een monokristallijnen wolframdraad) als anode. Deze beide electroden waren gemonteerd op het glazen brugje K. Op het brugje L was een tweede spiraal van Pintschdraad geplaatst, die de eerste geheel omgaf en als collector voor de ionen dienst deed. Het apart uitvoeren van den collector is geschied ter vermindering van isolatiefouten tusschen collector en anode. De spiraalvorm der electroden vergemakkelijkte het effectief ontgassen. De inhoud van de triode was ongeveer 100 cm^3 .

De lamp D was een diode, die alleen een gloeikathode en een spiraalanode bevatte.

Het eigenlijke toestel (de ruimte N, de capillairen en de lampen) was van te voren gepompt. Gedurende het pompen werd het ca. drie uur op 400 °C verwarmd om het glas van geadsorbeerde gaslagen te bevrijden. Daarna werden de spiraalelectroden en gloeikathoden respectievelijk op 2200 en 2400 °K gedurende ca. twee uur gegloeid. Het toestel werd ten slotte op de plaatsen F en G van de pomp afgesmolten. Steeds zijn de beide lampen na het pompen minstens 16 uur verouderd door een voortdurende electronenemissie van ca. 5 mA naar de op 150 V gebrachte spiraalelectroden te onderhouden. Deze ontlading bewerkte een steeds beter worden van het vacuum, doordat de aanwezige gasresten hierbij door het glas van de lampen werden gesorbeerd ¹⁾.

¹⁾ Onder sorptie zullen wij hier verstaan het verdwijnen van gas uit de gasphase door andere oorzaken dan door klaarblijkelijke adsorptie, b.v. ten gevolge van electriche ontladingen. De desbetreffende verschijnselen zijn zeer gecompliceerd en voor een groot deel nog onopgehelderd. Een overzicht van deze verschijnselen is gegeven door E. PIETSCH: *Ergebn. Exakt. Naturw.*, 5, blz. 213 (1926).

De afmetingen der capillairen zijn bepaald door herhaald uitwegen met kwik en door meten onder den microscoop.

§ 15 — *De ionisatiemanometer. Invloed der sorptie. Inrichting van den versterker*

In het begin van de vorige § hebben wij er reeds op gewezen, hoe de ionenstroom i_c een maat voor den gasdruk is. In het algemeen vindt men, indien de druk niet te groot is (b.v. < 1 barye), met voldoende benadering

$$i_c = \gamma \cdot i_a p, \dots\dots\dots (97)$$

waarin γ voor een bepaalde triode, een bepaald gas en bepaalde anode- en collectorspanningen een constante is. Wordt p in baryen gemeten, dan is γ in den regel van de orde 0,001. Naarmate p kleiner is, wordt des te nauwkeuriger aan (97) voldaan. Als voorbeeld hiervan hebben wij de resultaten van één onzer metingen met een triode van het beschreven type in tabel VI weergegeven.

TABEL VI

argondruk in baryen	$\gamma = i_c/(i_a p)$
0,160	$0,734 \cdot 10^{-3}$
0,277	$0,737 \cdot 10^{-3}$
0,395	$0,750 \cdot 10^{-3}$

Al ziet men echter van (97) af, dan zullen toch aan de zeer kleine drukveranderingen van de orde van 0,001 barye, die bij de eigenlijke stroomingsproeven gemeten worden, evenredige variaties in i_c beantwoorden, omdat het zeer kleine deel der $i_c - p$ -kromme, waarover de meting zich uitstrekt, zeker als recht beschouwd mag worden.

Uit fig. 18 is het duidelijk, dat de deelen van den manometer op verschillende temperaturen zullen zijn. Ondanks hieraan beantwoordende verschillen in den druk ¹⁾ en in de adsorptie op de verschil-

¹⁾ Deze drukverschillen corresponderen met den thermischen moleculairdruk. Zie M. Knudsen: Ann. d. Physik, **31**, blz. 205 en 633 (1910), **83**, blz. 797 (1927).

lende deelen van den wand is het gemakkelijk in te zien, dat in ieder deel de druk steeds evenredig zal zijn aan het totale aantal moleculen X , dat in den manometer aanwezig is.

Maakt men dus gebruik van een lineairen galvanometer, aan welken eisch practisch ieder instrument voor niet te groote uitslagen voldoet, dan krijgt men een lineair verband tusschen den uitslag y en de functie $X = K \int \chi (t/\vartheta)$ (verg. (96)).

Deze lineaire afhankelijkheid houdt echter op te bestaan, indien het gas als zoodanig in den ionisatiemanometer verdwijnt, hetzij dat het chemisch gebonden wordt door het wolfram, hetzij dat het dank zij de ontlading door het glas of door metaaldeelen gesorbeerd wordt (zie noot 1 op blz. 72). Immers, het aantal verdwenen moleculen zal eerder met $\int X dt$ dan met X evenredig zijn. Zelfs de edelgassen worden onder invloed der ontlading snel gesorbeerd en wij zullen hebben te onderzoeken, in hoeverre onze proeven van dien invloed vrij zijn.

Wij hebben hiertoe de sorptie gemeten van argon in een triode van het beschreven type, maar van kleinen inhoud (ca. 10 cm³). De lamp was door een koeler en een kwikkraan verbonden aan een pompstel. Nadat de lamp op hooge temperatuur gepompt was en de electroden waren ontgast, werd om den koeler vloeibare zuurstof geplaatst, werd langzaam ongeveer 1/3 barye argon ingelaten en de kwikkraan gesloten. (De inhoud van koeler en verdere verbindingsbuizen van de lamp met de kwikkraan was niet grooter dan ca. 1 cm³.) Nadat de spanningen aan de electroden waren aangelegd (anodespanning = + 100 V, collectorspanning = - 10 V) en een electronenstroom van ca. 1 mA was ingesteld, werd de ionenstroom met een gevoelige galvanometer in afhankelijkheid van den tijd gemeten. Hierbij werd om de twee minuten gecommuteerd om het resultaat onafhankelijk van nulpuntvariaties te maken. Nadat het meeste gas verdwenen was, werd opnieuw argon ingelaten en een nieuwe kromme opgenomen. Na uitzetten der waarnemingen in een graphiek was het met behulp van de ijk-kromme der triode mogelijk, voor ieder oogenblik den druk te bepalen. Eenige van deze bepalingen hebben wij in tabel VII vereenigd.

TABEL VII

bepaling	tijd in sec na het aanleggen der spanningen	p = argondruk in baryen
a	0	0,281
b	480	0,133
c	1380	0,040
d	0	0,286
e	600	0,118

Aangezien het voor de hand ligt, dat het aantal per sec verdwijnende moleculen evenredig is met het aantal der aanwezigen, hebben wij nagegaan of de waarnemingen zijn voor te stellen door

$$p = p_0 e^{-A(t-t_0)}, \dots\dots\dots (98)$$

den integraal van

$$\frac{dp}{dt} = -Ap.$$

Berekent men met (98) de A uit de paren bepalingen a en b, b en c, d en e, dan vindt men respectievelijk

$$A = 1,56 \cdot 10^{-3}; 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ en } 1,46 \cdot 10^{-3} \dots\dots\dots (99)$$

Men ziet hieruit, dat in eerste benadering aan (98) voldaan wordt.

Wij zullen nu onderzoeken, hoe de X van de constante A afhankelijk is. Noemen wij het aantal moleculen, dat niet gesorbeerd is en dat wij dus meten, X' , dan moeten wij hiertoe de vergelijking

$$dX' + AX' dt = dX \dots\dots\dots (100)$$

integreeren. Het resultaat wordt zeer onoverzichtelijk, indien wij voor X de juiste waarde (90) substitueeren. Qualitatief echter zal de uitkomst dezelfde worden, indien men (90) vervangt door

$$X = Kt \left\{ 1 - \frac{\vartheta}{t} \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta}} \right) \right\} \dots\dots\dots (101)$$

De oplossing van (100) en (101) laat zich op den vorm brengen

$$\frac{X - X'}{X} = At \frac{\frac{1}{6} - \frac{1 + A\vartheta}{24} \cdot \frac{t}{\vartheta} + \frac{1 + A\vartheta + A^2\vartheta^2}{120} \cdot \left(\frac{t}{\vartheta}\right)^2 - \dots}{\frac{1}{2} - \frac{1}{6} \cdot \frac{t}{\vartheta} + \frac{1}{24} \left(\frac{t}{\vartheta}\right)^2 - \frac{1}{120} \left(\frac{t}{\vartheta}\right)^3 + \dots} \quad (102)$$

Uit (102) blijkt, dat de relatieve afwijking van X' van X in eerste instantie evenredig met den tijd toeneemt, zoodat X' niet evenredig met X is. Dat de afwijking voor onze proeven echter niet al te nadeelig wordt kan uit het volgende getallenvoorbeeld blijken.

Neemt men $A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (verg. (99)) en $\vartheta = 30 \text{ sec}$, welke waarde met eenvoudig te nemen stroomingsproeven correspondeert, dan is volgens (102) na 60 sec $(X - X')/X$ ongeveer = 0,05.

Het is duidelijk, dat de sorptie relatief minder invloed heeft, naarmate het volume van de triode grooter is. Tijdens het ijken b.v. van een ionisatiemanometer, waarbij de triode aan de groote pipet P_{45} (zie fig. 18) verbonden was, was de invloed er van geheel onmerkbaar. Aangezien onze manometers in den regel een ongeveer 10 keer grooteren inhoud hadden dan de lamp, waaraan wij tabel VII hebben opgemeten, mochten wij dus in het geval van argon den invloed der sorptie gerust buiten beschouwing laten, ook indien wij met een ongeveer drie keer grooteren electronenstroom i_a werkten, dus met $i_a = 3 \text{ mA}$.

Hebben wij tot dusver alle aandacht geschonken aan het lineair zijn der $i_c - X$ -afhankelijkheid, thans komt het er op aan de i_c , die traagheidsloos de X volgt, ook zelf traagheidsloos te registreren.

In voorloopige proeven hebben wij gebruik gemaakt van een zeer gevoeligen galvanometer van HARTMANN en BRAUN. Onze opstelling was zoodanig, dat met 1 cm uitslag een stroom van ongeveer $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ correspondeerde. Deze meter had echter een halven slingertijd van 15,7 sec en volgde slechts zeer langzaam den stroom. Wel is het mogelijk met behulp van de galvanometerconstanten de experimenteel gevonden krommen te corrigeren, maar deze zeer omslachtig te berekenen correcties kunnen alleen dan eenigszins betrouwbare resultaten geven, indien de ϑ betrekkelijk groot is. Deze voorloopige proeven wezen echter reeds uit, dat argon bij de temperatuur van vloeibare

zuurstof op glas een verblijftijd bezit van een orde van grootte als in tabel IV uit de proeven van LANGMUIR berekend is, dat de verblijftijd van neon bij die temperatuur veel kleiner is en dat beide gassen bij kamertemperatuur waarschijnlijk zeer korte verblijftijden bezitten.

Bij de latere proeven hebben wij gebruik gemaakt van een zeer snellen torsiesnaargalvanometer ¹⁾ met een trillingstijd van 1/50 sec. Deze galvanometer heeft geen groote stroomgevoeligheid, zoodat wij de te meten i_e een groot aantal malen hebben moeten versterken om uitslagen van de gewenschte grootte te verkrijgen.

In fig. 19 hebben wij de schakeling voor het meten van i_e weergegeven. T stelt den ionisatiemanometer voor, waarvan de anode-

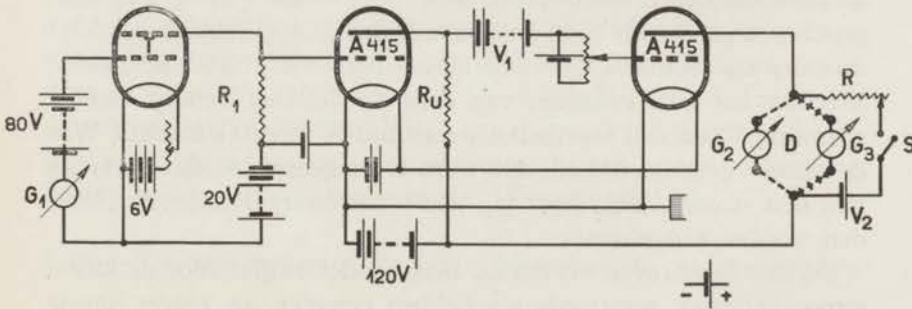


FIG. 19.

stroom op den milliampèremeter G_1 kon worden afgelezen. De ionenstroom ging door een grooten weerstand R_1 , die het rooster van de eerste lamp van den versterker met de kathode van die lamp over een negatieve spanning van ca. 1,5 V verbond. Voor beide trappen van den versterker werden PHILIPS-lampen van het type A 415 ²⁾ gebruikt. Aan een verandering Δi_e van i_e beantwoordde een spanningsvariatie $R_1 \Delta i_e$ aan de uiteinden van R_1 en dus

¹⁾ W. J. D. v. DIJK: Ztsch. Instr., **46**, blz. 378 (1926). De galvanometer (gebouwd door de firma KIPP te Delft) heeft een weerstand van 10 Ω en geeft voor 0,3 μA op een afstand van 1 m 1 mm uitslag. Het spiegelkje heeft een oppervlak van ca. 1mm². De magneet moet bekrachtigd worden.

²⁾ De oxydekathoden in deze lampen worden gegloeid op 4 V en hebben ongeveer 60 mA gloeistroom noodig. De versterkingsfactor g is 15 en de steilheid S bedraagt ca. $2 \cdot 10^{-3}$ A/V. De inwendige weerstand R_i ($= g/S$) bedraagt dus ongeveer 7500 Ω .

aan het rooster van de eerste lamp. Het is gemakkelijk aan te toonen, dat met deze spanningsvariatie een spanningsverandering $-gR_1 \Delta i_c / (1 + R_i/R_u)$ aan den weerstand R_u en dus aan het rooster van de tweede lamp correspondeerde. Hieraan beantwoordde ten slotte een stroomvariatie $\Delta i_{av} = -SgR_1 \Delta i_c / (1 + R_i/R_u)$ in den anodekring van de laatste lamp. Voor $R_1 = 3 \cdot 10^6 \Omega$, $R_u = 2 \cdot 10^5 \Omega$ en de waarden van g , S en R_i uit de noot vindt men $\Delta i_{av} \approx -90000 \Delta i_c$.

Het rooster van de tweede lamp A 415 kon op de juiste spanning gebracht worden door de regelbare batterij V_1 , die met het oog op nauwkeurig instellen in serie met een kleinen potentiometer was geschakeld. D stelt een dubbelpolige omschakelaar voor, waarvan de twee standen respectievelijk door $---$ en $+++$ zijn aangegeven. G_2 is een milliampèremeter, die als de schakelaar S geopend was, den anodestroom i_{av} van de laatste lamp mat, bij ingeschakelde S echter het compenseeren van dien stroom met behulp van de spanning V_2 en den regelbaren weerstand R mogelijk maakte. Was de stroom gecompenseerd, dan werd D omgelegd, zoodat variaties van den stroom, Δi_{av} , door G_3 , den torsiesnaargalvanometer, konden worden aangetoond.

De hier beschreven versterker mag zonder twijfel voor de kleine stroomvariaties, waarmede wij hebben gewerkt, als zuiver linear beschouwd worden ¹⁾.

Onze opstelling was zoodanig, dat aan $\Delta i_c = 0,7 \cdot 10^{-10}$ A een uitslag van 1 cm beantwoordde. Dank zij deze groote gevoeligheid en den korten insteltijd reageerde de schakeling op alle mogelijke storingen. Het was daarom noodzakelijk, de geheele schakeling af te schermen en zoo goed mogelijk trillingsvrij op te stellen. Dit hebben wij bereikt door alles in een zware ijzeren kist (5 mm wanddikte) te monteeren en deze kist te plaatsen op een laag rubber sponzen op een zware ijzeren tafel ²⁾. Ondanks deze kist, die slechts eenige kleine openingen bezat voor het aflezen der meters en het bedienen der weerstanden, enz., volgde de galvanometer op enkele

¹⁾ De raadgevingen van Ir. Y. B. F. J. GROENEVELD bij den bouw van den versterker zijn ons van veel nut geweest.

²⁾ Een kwikspiegel toonde echter aan, dat deze opstelling lang niet zoo trillingsvrij was als een opstelling op een in een vloeistof drijvende plaat zou geweest zijn. Verg. W. EINTHOVEN: Ann. d. Physik, **56**, blz. 161 (1895).

dagen met een amplitude tot eenige centimeters toe de 50-periodenwisselspanning, die steeds op een ringleiding door het geheele laboratorium aanwezig was. In den regel hebben wij hier echter geen hinder van ondervonden.

Een tweede soort van storingen, waarmede wij vooral in den aanvang te kampen hadden, bestond uit een kleine voortdurende onregelmatige trilling, veelal met een amplitude van eenige millimeters. Deze storingen hebben wij kunnen elimineeren door zoo veel mogelijk de verbindingen in de schakeling te soldeeren en slechts gebruik te maken van twee groote, zorgvuldig uitgezochte schuifweerstand.

In onze eerste proeven begon bij het verbrijzelen van het bolletje B (zie fig. 18) de lamp T steeds te trillen, hetgeen aanleiding gaf tot groote storingen in de registratie bij het begin van de strooming. Wij hebben deze storingen voldoende kunnen uitschakelen door de valhoogte van Y (zie fig. 18) betrekkelijk klein te kiezen, de opvangspiraal S door een kluwen van metaaldraad te vervangen en den ionisatiemanometer te monteeren op een statief van zware ijzeren balken (in doorsnede in fig. 18 aangeduid).

§ 16 — *De registratiemethode. Het uitwerken der photographieën*

Eén van de bolletjes van een wolframbooglampje hebben wij met behulp van een lens afgebeeld op het spiegeltje van den galvanometer. Onmiddellijk achter deze lens was een scherm opgesteld met twee kleine gaatjes, waarvan het eene schuin onder het andere was geplaatst. Voor het spiegeltje stond een tweede lens, die de beide gaatjes afbeeldde in het vlak, waarin de photographische plaat bewoog. Voordat de eigenlijke proef werd genomen, werd de lichtbundel, die het onderste gaatje afbeeldde, tusschen het spiegeltje en de photographische plaat onderschept door een scherm, dat aan een dunnen wolframdraad was opgehangen. Op het scherm was een stel evenwijdige lijnen op witten achtergrond geteekend, die het mogelijk maakten ook in een donker gemaakte kamer de bewegingen van het lichtpunt gemakkelijk te volgen. De afstand van het lichtpunt op het scherm tot den bovenkant van het scherm was ongeveer gelijk aan den afstand van Y tot B (zie fig. 18).

De photographische plaat (formaat 18 × 24 cm) werd in zijn

lengterichting verticaal omhoog getrokken door een kleinen motor. De snelheid v van de plaat kon binnen wijde grenzen worden gevarieerd en kon gemakkelijk zoowel onmiddellijk voor als na de proef gemeten worden. Zoodra de plaat hoog genoeg kwam, teekende

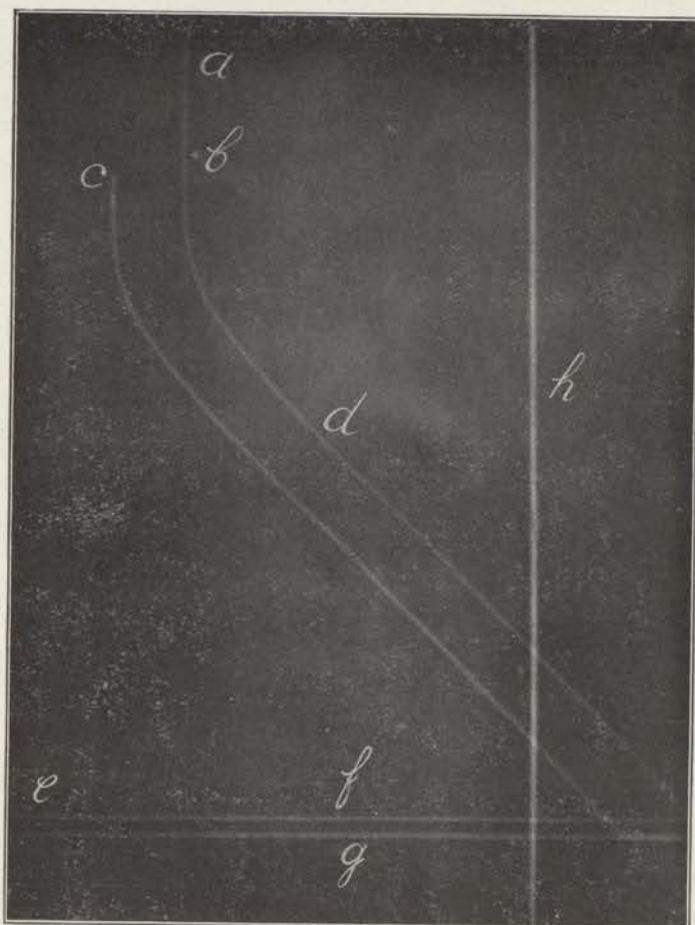


FIG. 20.

de niet onderschepte bundel den stand van den galvanometer op de plaat aan, ter controle, dat vòòr de eigenlijke proef geen storingen aanwezig waren, en ter registratie van een mogelijken kleinen gang van den galvanometer. In fig. 20, waarin wij een geregis-

treerde photo als voorbeeld hebben weergegeven, correspondeert hiermede de lijn a tot aan het punt b. Nadat de plaat over een afstand van eenige centimeters den lichtbundel was gepasseerd, werd automatisch een stroomkring gesloten, tengevolge waarvan tegelijkertijd het wolframdraadje, waaraan het scherm hing, en het draadje, waarop de knikker Y rustte, doorbrandden. De tweede lichtbundel trof dus plotseling de plaat (in het punt c in fig. 20), juist op het oogenblik, dat het gas in de capillair C (zie fig. 18) begon in te stroomen. Het vallende scherm was zoodanig gevormd en opgesteld, dat het in zijn val ook den voortdurend op de plaat invallenden lichtbundel nog even (in het punt b in fig. 20) onderbrak, zoodat ook in de met dezen bundel corresponderende kromme (d in fig. 20) het begin van de strooming werd aangeteekend. Zoodra het grootste deel van de plaat gepasseerd was, werd de motor uitgeschakeld en de compensatie met behulp van den weerstand R (zie fig. 19) zoodanig hersteld, dat de lichtpunten weer links op de plaat kwamen (bij e in fig. 20). Door alles even aan zich zelf over te laten beschreven beide punten op de plaat horizontale lijnen f en g, die beantwoordden aan het voortdurend toestroomen van het gas in de triode T en die de uitslagrichting van den galvanometer ten opzichte van de plaat vastlegden. Om te controleren, dat deze richting precies loodrecht stond op de bewegingsrichting van de plaat, lieten wij gedurende de geheele proef een vast derde lichtpunt op de plaat invallen. Dit lichtpunt beschreef op de plaat een rechte lijn h, die bij juiste opstelling loodrecht moest staan op de uitslagrichting van den galvanometer. De lijnen f (of g) en h vormden dus de assen van het coördinatensysteem, waarin wij den uitslag y in afhankelijkheid van het product vt (van plaatsnelheid en tijd) moesten aflezen.

De langs dezen weg verkregen photo's hebben wij als volgt uitgewerkt. Het negatief werd op millimeterpapier gelegd en y als functie van vt afgelezen. Daarna werden de quotiënten y/t bepaald. Volgens (96) en (90) is

$$\frac{y}{t} = q K \psi \left(\frac{t}{\vartheta} \right) = Q \psi \left(\frac{t}{\vartheta} \right), \dots\dots\dots (103)$$

zoodat bij bekende Q voor iedere aflezing (y, vt) een waarde van ψ

berekend kon worden. Voor deze waarden van ψ zijn aan de graphiek van fig. 16 de corresponderende waarden van t/ϑ ontleend, die gedeeld op de bijbehorende t 's, waarden voor ϑ gaven. Indien wij de juiste waarde van Q hadden gebruikt, zouden wij dus voor alle aflezingsen dezelfde ϑ hebben moeten vinden. De q en dus ook de Q was echter maar bij benadering bekend en wij zijn daarom te werk gegaan op een wijze, die het eenvoudigst aan een voorbeeld (zie tabel VIII) is duidelijk te maken.

In deze tabel hebben wij de uitwerking weergegeven van fig. 20, die betrekking heeft op de strooming van argon door een capillair met $L = 16,0$ cm en $2r = 0,0159$ cm bij een temperatuur van $84,3$ °K (bad van ongeveer gelijke volumens vloeibare stikstof en vloeibare zuurstof). Voor verschillende op vrij willekeurige wijze aangenomen waarden van Q is voor alle aflezingsen (y, vt) de ϑ op de boven beschreven wijze bepaald. Voor iedere Q is de gemiddelde waarde $\bar{\vartheta}$ van ϑ en de som der absolute waarden van $(\bar{\vartheta} - \vartheta)$ opgemaakt. Deze som hebben wij bovendien van het + of - teekenen voorzien, al naargelang voor toenemende ψ een toe- of afnemende ϑ werd gevonden.

TABEL VIII

$v = 0,552$ cm/sec; $p_1 = 0,61$ barye; $i_a = 3,60$ mA.						
t	$\frac{y}{t} = Q\psi$	ϑ voor				
		$Q = 0,5$	$Q = 1$	$Q = 2,5$	$Q = 5$	$Q = 10$
7,2	0,104	4,7	6,5	9,0	10,9	12,8
9,1	0,165	4,3	6,7	9,8	12,2	14,5
10,9	0,214	4,2	7,0	10,7	13,5	16,3
12,7	0,260	3,9	7,2	11,5	15,0	18,2
14,5	0,298	3,6	7,5	12,5	16,2	20,0
16,3	0,327	3,5	7,9	13,5	17,7	21,9
$\bar{\vartheta}$		4,0	7,1	11,2	14,2	17,3
$\pm \Sigma \bar{\vartheta} - \vartheta $		- 2,2	+ 2,4	+ 8,0	+ 12,3	+ 16,5

In fig. 21 hebben wij deze som, die een maat is voor de fout in de keuze van Q , tegen $\bar{\vartheta}$ uitgezet en door interpolatie de waarde

$\vartheta = 5,5$ bepaald, waarvoor deze som $= 0$ is. Deze ϑ hebben wij beschouwd als de gezochte grootheid. De interpolatie is vrij betrouwbaar, omdat het is gebleken, dat met groote benadering de punten $(\bar{\vartheta}, \pm \Sigma|\bar{\vartheta} - \vartheta|)$ steeds op een rechte lijn liggen, zooals b.v. in fig. 21 te zien is. Het was hierbij wenschelijk de Q 's niet te kiezen in de onmiddellijke nabijheid van de juiste Q , omdat dan de systematische afwijkingen, die tot het lineaire verloop in fig. 21 aanleiding geven, relatief te sterk door de toevallige afwijkingen beïnvloed zouden zijn.

Uit de gevonden ϑ en de hierboven genoemde waarden van L , $2r$ en T volgt met behulp van vergelijking (88) $\tau = 1,70 \cdot 10^{-5}$ sec voor argon op glas bij de genoemde temperatuur.

Ook de waarden van Q hebben wij in fig. 21 in afhankelijkheid van $\bar{\vartheta}$ uitgezet. Voor $\vartheta = 5,5$ blijkt bij benadering $Q = 0,7$ te zijn. Met deze waarde van Q en een geschatte waarde van q hebben wij (dus „uit de photo“) bij benadering $K = 3,3 \cdot 10^{10}$ gevonden, in voldoende overeenstemming met de direct uit (82) berekende $K = 3,9 \cdot 10^{10}$.

Nog een andere methode van uitwerken der photo's lag zeer voor de hand. Indien men namelijk een photographische kromme en een op willekeurige schaal geteekende theoretische kromme (verg. fig. 17) op geschikte wijze ten opzichte van elkaar draait, moet het volgens § 13 steeds mogelijk zijn den onderlingen stand zoo te regelen, dat bij bezien vanaf een ver gelegen punt (met behulp van een verrekijker) de beide krommen samenvallen. Deze methode hebben wij ook inderdaad toegepast. Zij is echter in de praktijk zeer veel bewerklijker dan zij lijkt en levert zeker minder nauwkeurige resultaten dan de andere methode. Wij hebben daarom op alle photo's de eerste methode toegepast en de resultaten hiervan als maatgevend beschouwd.

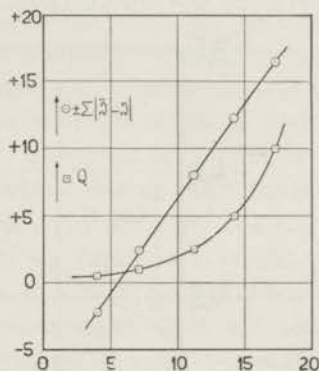


FIG. 21.

§ 17 — *Resultaten der stroomingsproeven. De verblijftijden van argon, neon en stikstof op glas. Nabetrachting*

In tabel IX hebben wij alle geslaagde metingen van de verblijftijden van argon, neon en stikstof op glas samengevat.

Beschouwen wij eerst de stroomingsproeven met argon. In fig. 22 hebben wij voor deze proeven $\log \tau$ tegen $10^5/T$ uitgezet. Bij deze wijze van uitzetten is het namelijk hoogst waarschijnlijk (verg. (41) in § 6, (74) in § 12 en de beteekenis van τ , die uit (16) in § 4 voortvloeit), dat men een lineair verband moet

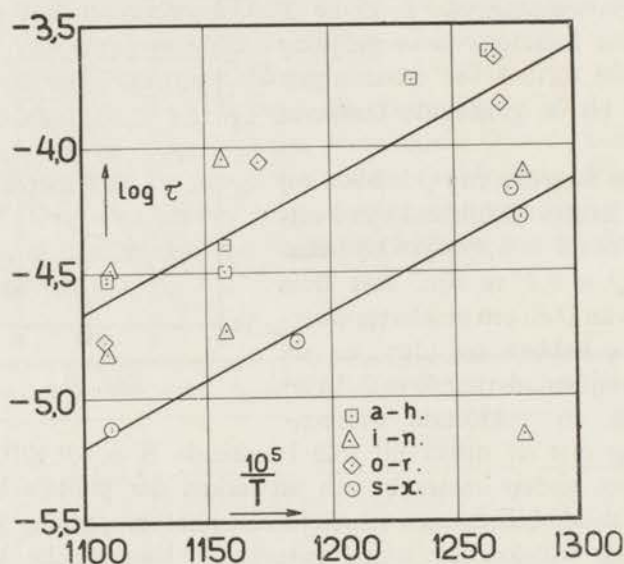


FIG. 22.

vinden. De invloed van één of andere kleine macht van T (b.v. $-\frac{1}{2}$ in (74), § 12) kan hierbij wegens zijn kleinheid, in verband met de nauwkeurigheid der metingen, voorloopig althans geheel buiten beschouwing blijven. Uit fig. 22 blijkt, dat de proeven in twee groepen uiteenvallen, te weten een groep van onreproduceerbare, a—r, en één van reproduceerbare proeven, s—x. Deze groepeerings hangt samen met de groote moeilijkheid het inwendige oppervlak van de capillairen reproduceerbaar te reinigen.

Bij de proeven a—h zijn de capillairen niet gereinigd.

Bij de proeven i—n zijn ze schoongemaakt door ze gedurende ongeveer een uur te spoelen met verdund salpeterzuur bij een temperatuur van ca. 100° C en na afloop hiervan met twee keer gedistilleerd water.

Voor de proeven o—r hebben wij een nog veel effectievere methode gebruikt. Om te beginnen werd gedurende eenige minuten onder een drukverschil van een atmosfeer een 3 % fluorwaterstofoplossing door de capillairen gezogen. Het is ons gebleken uit wegingsproeven met glazen ballonnetjes, geblazen uit het glas van één der capillairen, dat door deze behandeling zeker een laag van ongeveer 1000 moleculen dik van het glas werd weggenomen. De resten van het zuur zijn zeer zorgvuldig weggespoeld met drie keer gedistilleerd water, dat voor de laatste keer onder bijmenging van een weinig kaliumpermanganaat gedistilleerd was met behulp van een opzet, koeler en opvangballon uit kwarts¹⁾. Ook nu bleek reproduceerbaar meten niet mogelijk. Wij hebben de oorzaak hiervan gezocht in het feit, dat na het reinigen bij het tusschensmelten van de capillairen steeds condensatieproducten van de blaasvlam in de capillairen kwam.

Dit laatste bezwaar hebben wij ondervangen door het toestel zoo te bouwen, dat het reinigen geheel op dezelfde wijze als bij de proeven o—r kon geschieden nadat het toestel, klaar voor het pompen en ontgassen, reeds aan de pomp was aangesmolten. Bij deze montage was de capillair (tijdens het reinigen en pompen) horizontaal opgesteld. In de ruimte N (verg. fig. 18) mondde nu een trechterbuisje uit, terwijl zoowel bij het begin als bij het einde van de capillair C een afvoerbuisje was aangebracht. Met behulp van deze drie buisjes viel het gemakkelijk de vloeistoffen onder een drukverschil van een atmosfeer van uit de ruimte N door de capillair C en vandaar uit het toestel te zuigen. (Hiertoe was het

¹⁾ Uit vergelijkende indampproeven, eenige malen genomen in een kwartsballon met het zuivere water en met dit water, waaraan een zeer klein korreltje zout van bekend gewicht was toegevoegd, is ons gebleken, dat de hoeveelheid vaste stof, die per cm³ in ons water was opgelost, zeer waarschijnlijk minder dan $2 \cdot 10^{-7}$ g bedragen zal hebben. Een eenvoudige schatting leert, dat wij water van deze zuiverheid in de bij onze proeven gebruikte capillairen op mochten laten drogen zonder gevaar te loopen het oppervlak met een vreemde stof te bedekken.

TABEL IX

stroomingsproef.	datum.	nummer van de capillair.	L , lengte van de capillair in cm.	$2r$, diameter van de capillair, in μ .	i_a , anodestroom in den ionisatiemeter, in mA.	p_i , druk aan het begin van de capillair, in baryen.
argon						
a	13— 9—27	29	23,0	159	5	2,3
b	24—11—27	29	21,6	159	2,91	1,63
c	1—12—27	23	19,9	148	3,00	1,49
d	10—12—27	29	21,6	159	2,86	1,68
e	14—12—27	32	10,0	151	2,60	1,45
f	16—12—27	32	10,0	151	3,00	1,49
g	19—12—27	29	21,6	159	3,35	1,49
h	23—12—27	32	10,0	151	3,26	1,13
i	29—12—27	29	17,3	159	2,70	1,31
j	5— 1—28	28	17,4	155	3,18	1,08
k	5— 1—28	19	17,9	109	2,45	1,04
l	6— 1—28	29	16,7	159	2,70	1,49
m	11— 1—28	32	7,6	151	2,38	1,31
n	12— 1—28	29	16,7	159	3,94	1,5
o	6— 2—28	29	16,7	159	3,60	1,35
p	13— 2—28	29	16,7	159	3,01	1,04
q	14— 2—28	24a	9,7	140	2,79	1,18
r	15— 2—28	28	16,3	155	3,00	0,38
s	24— 2—28	28	15,7	155	3,20	0,55
t	25— 2—28	29	16,0	159	2,61	0,53
u	29— 2—28	24a	6,5	140	2,85	0,50
v	1— 3—28	19	16,5	109	5,70	1,21
w	3— 3—28	29	16,0	159	3,60	0,61
x	5— 3—28	28	15,7	155	3,47	0,56
neon						
aa	15—12—27	29	21,6	159	2,80	1,45
ab	6— 3—28	16	8,7	67	3,20	12,4
stikstof						
ba	18— 1—28	29	16,7	159	3,42	1,12
bb	26— 1—28	19	17,9	109	3,08	2,71
bc	27— 1—28	29	16,7	159	2,91	2,60
bd	28— 1—28	28	17,4	155	2,82	1,27
be	7— 3—28	19	16,5	109	4,64	1,43
bg	14— 3—28	35	9,9	210	1,36	0,94
bh	16— 3—28	38	10,0	325	1,34	0,50
bi	17— 3—28	35	9,9	210	1,58	0,56
bj	19— 3—28	34	10,1	209	1,41	0,53
bk	20— 3—28	39	14,9	323	0,64	0,50
bl	22— 3—28	34	10,1	209	1,14	0,44

TABEL IX

stroomingsproef.	v , snelheid van de photographische plaat, in cm./sec.	nummer van photo (en figuur).	T , temperatuur van de capillair, in °K.	$10^5/T$.	$\bar{t} = (\pi^2/6) \cdot \Phi$, gemiddelde doorlooptijd in sec.	τ , verblijftijd in 10^{-5} sec.	$\log \tau + 5$.
argon							
a	0,47	32	90	1111	31,3	2,91	0,464
b	0,647	37	90	1111	28,4	3,00	0,477
c	0,654	39 (fig. 23)	178	562	ca. 0,6	0,02	—
d	0,698	41	152	658	ca. 0,6	0,02	—
e	0,704	42	79,1	1264	53,1	24,1	1,382
f	0,700	44	86,4	1157	7,28	3,24	0,511
g	0,700	45	86,4	1157	37,9	4,10	0,613
h	0,705	46	80,3	1245	41	18,6	1,270
i	0,685	48	90,1	1110	9,48	1,52	0,182
j	0,380	50	86,5	1156	58,7	9,13	0,960
k	0,611	51	90,0	1111	45,3	3,29	0,517
l	0,390	52	86,3	1159	11,0	1,87	0,272
m	0,612	53	78,2	1279	ca. 1,0	ca. 0,7	—
n	0,618	54	78,1	1280	44,4	8,0	0,903
o	0,700	60	90,2	1109	9,4	1,7	0,230
p	0,152	62	78,9	1267	12,8	23,0	1,362
q	0,323	63	78,8	1269	35,4	14,8	1,170
r	0,155	64	85,4	1171	50,0	8,8	0,944
s	0,151	65	78,2	1279	28,0	5,3	0,724
t	0,153	66	78,5	1274	34,6	6,8	0,833
u	0,775	67	78,2	1279	5,8	5,3	0,724
v	0,41	68	90,0	1111	9,4	0,77	—0,114
w	0,552	69 (fig. 20)	84,3	1186	9,1	1,70	0,230
x	0,78	70	90,0	1111	4,3	0,76	—0,119
neon							
aa	0,706	43 (fig. 24)	90,0	1111	ca. 0,2	0,02	—
ab	2,92	71	78,0	1282	ca. 0,3	0,01	—
stikstof							
ba	0,0946	56	90,1	1110	88*	16*	1,20*
bb	0,092	57	78,2	1279	815*	60*	1,78*
bc	0,097	58	87,3	1145	35*	5,8*	0,76*
bd	0,0947	59	90,0	1111	115*	18*	1,26*
be	0,0956	72 (fig. 25)	89,9	1112	136*	12*	1,08*
bg	0,830	76	90,0	1111	1,13	0,94	—0,027
bh	0,594	77	79,0	1266	7,4	15,5	1,190
bi	2,60	78	90,0	1111	2,98	2,60	0,415
bj	0,83	79	85,2	1174	47*	40*	1,60*
bk	0,389	80 (fig. 26)	85,3	1172	19,6	18,3	1,262
bl	0,856	81 (fig. 27)	89,8	1114	39,8	34,0	1,531

nog noodig den weg van N via E naar G te onderbreken door een dunwandig glazen bolletje (in den zin van B), dat na afloop van het reinigen stuk geslagen kon worden.) Na het reinigen werden de drie nauwe buisjes in de blaasvlam afgesmolten, zonder dat hierbij geblazen behoefde te worden en zonder dat condensatie-producten van de vlam in de buisjes en dus in het toestel konden intreden.

Om te voorkomen, dat bij het overeind plaatsen van het toestel (na het pompen, om de eigenlijke proef te nemen) eenige verontreiniging in de monding van C zou vallen, hebben wij C aan het boveinde voorzien van een kort, bij verticalen stand van de capillair naar boven nauw toeloopend buisje. De weerstand van dit buisje was zoo gering in vergelijking met dien van de capillair C, dat de invloed op de stroomingsverschijnselen geheel onmerkbaar was.

Zoodra de drie voormelde buisjes afgesmolten waren, werd het toestel bij kamertemperatuur droog gepompt. (Voor de verdere behandeling zie § 14.)

Uit tabel IX blijkt nu, dat de proeven s—x, waarbij deze laatste methode van reinigen gevolgd is, inderdaad reproduceerbaar zijn geworden. De desbetreffende zes punten in fig. 22, die met capillairen van zeer uiteenlopende afmetingen zijn bepaald, laten zich niet alleen zeer behoorlijk door een rechte lijn verbinden, maar zijn bovendien als het ware uit de wolk der vroegere punten systematisch uitgetreden¹⁾. Dit alles is voor ons een aanwijzing, dat de toevalligheden, die tot schijnbaar langere verblijftijden aanleiding gaven, geheel zijn geëlimineerd.

Met behulp van de methode der kleinste kwadraten hebben wij uit de metingen s—x afgeleid

$$\tau = 0,93 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{2430}{RT}} \dots\dots\dots (104)$$

of, zoo men liever wil,

$$\tau = \frac{1,30 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{T}} \cdot e^{\frac{2360}{RT}}, \dots\dots\dots (105)$$

waarbij R in cal/°K en τ in sec gedacht is. Deze formules achten

¹⁾ Hierbij hebben wij de proef m (zie tabel IX en het corresponderende punt rechts onderaan in fig. 22) buiten beschouwing gelaten.

wij te gelden voor den verblijftijd van argon op glas (volgens een analyse achteraf samengesteld uit ongeveer 68,6 % SiO_2 , 4,3 % Al_2O_3 , 0,2 % Fe_2O_3 , 8,6 % CaO , 0,8 % K_2O en 17,5 % Na_2O), dat volgens de laatst beschreven methode gereinigd is.

Zonder hieraan veel beteekenis te willen hechten, vermelden wij nog even de formule, die men met behulp van de methode der kleinste kwadraten kan afleiden uit de wolk, gevormd door de 15 onreproduceerbare punten a, b, e—l, n—r. Deze luidt

$$\tau = 2,91 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{2450}{RT}} \dots\dots\dots (106)$$

en is merkwaardig, omdat zij bijna dezelfde waarde voor de adsorptiewarmte geeft als (104).

De buitengewoon groote invloed van verontreinigingen op den verblijftijd, zooals die uit onze metingen volgt, is zeer verrassend, zoo verrassend, dat het aanvankelijk voor de hand lag naar andere oorzaken van de slechte overeenstemming te zoeken. Zoo hebben wij veel aandacht besteed aan het verkrijgen van een zeer geringen gasdruk in den ionisatiemanometer alvorens de eigenlijke proeven begonnen. Bij de metingen o—x hebben wij hiertoe gebruik gemaakt van kleine koelers, die aan de diode en de triode waren verbonden. Nadat de lampen waren verouderd, werden de capillairen C (en E, zie fig. 18 in § 14) in een oven op 200° C gedurende een half uur opnieuw ontgast, terwijl de koelers in vloeibare stikstof waren geplaatst om den nog vrij komenden waterdamp te adsorbeeren. De koelers bleven vanaf dat oogenblik voortdurend gekoeld en maakten het mogelijk te werken met een druk van het resteerende gas, dikwijls kleiner dan 10^{-8} mm Hg. Het lijkt ons beter, op verdere detailkwesties hier niet in te gaan, aangezien wij ze voor het al of niet slagen der proeven niet essentieel achten.

Als typisch voorbeeld van de photographieën is photo 69 (behoorende bij proef w, zie fig. 20 in § 16) te beschouwen. Dat voor argon b.v. bij 178° K de verblijftijd op glas zeer kort is (zie proef c), demonstreert photo 39 (fig. 23) in verband met de gegevens voor deze proef. In beide photo's is een geringe invloed der in § 15 beschreven sorptie waar te nemen.

Over de proeven met neon kunnen wij kort zijn. Uit tabel IX blijkt, dat bij 78° K de verblijftijd van neon op glas zeker nog

kleiner dan 10^{-7} sec is. Photo 43 (fig. 24, behoorende bij de proef aa) geeft hier een idee van.

Beschouwen wij ten slotte de stroomingsproeven met stikstof (zie tabel IX). Bij de proeven ba—bd zijn de capillairen op dezelfde wijze gereinigd als bij de argon-proeven i—n (namelijk met



FIG. 23.



FIG. 24.

salpeterzuur en twee keer gedistilleerd water). Voor de proeven be—bl is echter op dezelfde wijze te werk gegaan als voor de proeven s—x (spoelen met fluorwaterstofoplossing en drie keer gedistilleerd water nadat niet meer aan het toestel geblazen behoefde te worden; extra verhitten van de capillair op 200° C, adsorbeeren van hierbij vrijgekomen waterdamp in kleine koelers).

Bij de eerste vijf stikstofproeven is de invloed van de sorptie zeer groot geweest. Het was daarom niet mogelijk de verkregen photo's, waarvan wij in fig. 25 (behoorende bij proef be) een tyisch voorbeeld hebben gegeven, volgens de in § 16 beschreven me-

thode uit te werken. Wij hebben alleen schattingen van \bar{t} en τ kunnen maken door den tijd t_u te bepalen, waarop de galvanometer merkbaar begon uit te slaan. Uit een twaalftal proeven, waarbij de methode van § 16 wel toegepast kon worden (o—x, bg en bh), hebben wij gezien, dat de verhouding van t en t_u in het algemeen waarden tusschen 2 en 3 bezit, zoodat wij geen al te groote fouten zullen maken door

$$\bar{t} \approx 2,6 t_u \dots\dots (107)$$

te stellen. De met behulp van (107) berekende waarden van \bar{t} en de hieruit voortvloeiende waarden van τ en $\log \tau$ hebben wij in tabel IX van * voorzien om op de veel kleinere nauwkeurigheid de aandacht te vestigen (bij de proef bj maakte niet de sorptie, maar de plaatsnelheid in verband met den onverwacht grooten verblijftijd toepassing van (107) noodzakelijk).

De proeven bg—bl zijn met wijdere capillairen genomen om den invloed der sorptie bij het begin van de strooming beter te elimineeren. Immers, de einduitslag van den galvanometer wordt bepaald door het evenwicht, dat zich onder hiertoe gunstige omstandigheden kan instellen tusschen de per sec gesorbeerde en de per sec toegestroomde hoeveelheid gas ($A \cdot X'_{t=\infty} = K$, verg. § 15) en deze laatste hoeveelheid is evenredig met de derde macht van den diameter van de capillair. Dat inderdaad bij deze proeven de invloed der sorptie geen beletsel meer was, het begin der krommen in de photo's volgens § 16 uit te werken, kan blijken uit fig. 26 (behoorende bij proef bk). In fig. 27 hebben wij ten slotte als voorbeeld van een mooi geslaagde photo het resultaat van proef bl gereproduceerd.

Mag de registratie der stikstof-metingen dus bevredigend heeten,



FIG. 25.

met de numerieke resultaten is dit echter geenszins het geval, zooals reeds een vluchtige blik op de kolommen voor T en τ in tabel IX kan leeren. Laten wij de proeven ba—bd, waar-
 bij, zooals uit onze argon-metingen is gebleken, niet voldoende
 schoongemaakte capillairen zijn gebruikt, verder buiten beschou-
 wing, dan blijft een stel

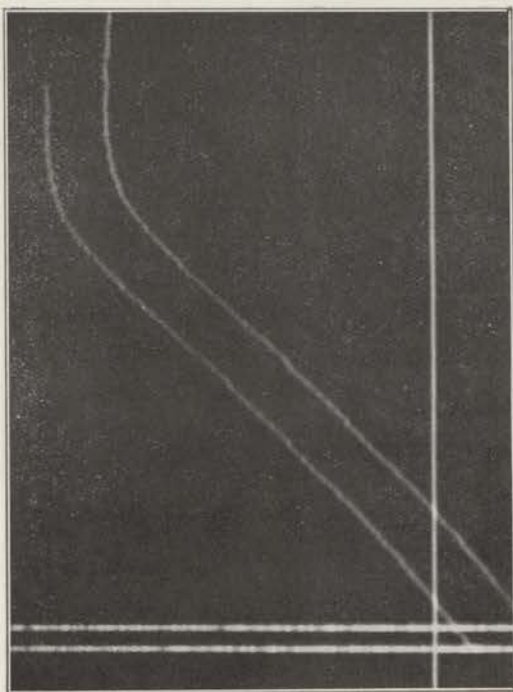


FIG. 26.

van zeven metingen
 over, die onderling in
 het geheel niet over-
 eenstemmen. De me-
 thode van behande-
 len van de capillairen,
 die de argon-proeven
 reproduceerbaar maake-
 te, blijkt voor de stik-
 stof-metingen nog on-
 geschikt te zijn.

Op twee van deze
 zeven metingen zijn
 aanmerkingen te ma-
 ken. Bij de proef bg
 had de afsmeltplaats
 van de diode een zeer
 klein sprongetje, dat
 met piceïne gedicht
 was, echter niet zoo, of
 een relatief groote gas-
 druk (ca. 10^{-5} mm Hg)

bleef ondanks sorbeeren in de diode en triode in het toestel bestaan. Bij de proef bl is bij het afsmelten van de buisjes, die voor het spoelen dienst deden, de capillair over ca. 15% van de lengte door de warmte van de vlam droog geworden.

Wij hebben deze aanmerkingen volledigheidshalve gemaakt, zijn er echter niet in geslaagd te begrijpen, hoe de zeer kleine en de zeer groote gevonden verblijftijd (respectievelijk $0,94 \cdot 10^{-5}$ en $34,0 \cdot 10^{-5}$ bij practisch dezelfde temperatuur) in verband moeten worden gebracht met de genoemde afwijkende omstandigheden.

Wij moeten ons voorloopig op het onbevredigende standpunt stellen, dat het met het beschreven toestel niet mogelijk schijnt te zijn, den verblijftijd van stikstof reproduceerbaar te meten. Het ligt in de bedoeling de gebezigde apparatuur zoo te wijzigen, dat een aantal stroomingsproeven achter elkaar genomen kunnen worden, zonder dat tusschentijds het toestel gedemonteerd, de capillair aan beïnvloeding van buiten af blootgesteld behoeft te worden. Ook zullen andere reinigingsmethoden (b.v. met een warme oplossing van zwavelzuur en kaliumbichromaat) eventueel onderzocht dienen te worden.

Vatten wij de resultaten van onze stroomingsproeven samen, dan leert een vergelijking van de tabellen IV (zie § 12) en IX (zie deze §), dat de door ons bepaalde verblijftijden van argon en stikstof op glas van dezelfde orde van grootte zijn als de corresponderende tijden, door LANGMUIR gevonden.

Wat betreft de interpretatie van de door ons bepaalde tijden moeten wij nog een enkele opmerking maken. Wij hebben in het voorgaande namelijk steeds stilzwijgend aangenomen, dat alle op den vrijen wand invallende moleculen steeds geadsorbeerd worden, m. a. w. wij hebben steeds den reflectiecoëfficiënt $\varepsilon = 0$ ondersteld. Deze onderstelling is plausibel, omdat de accommodatiecoëfficiënten voor de energie (verg. de conclusie in § 11) van de zwaardere gassen dan helium reeds bij temperaturen boven 0°C bij benadering gelijk aan de eenheid zijn en omdat in het

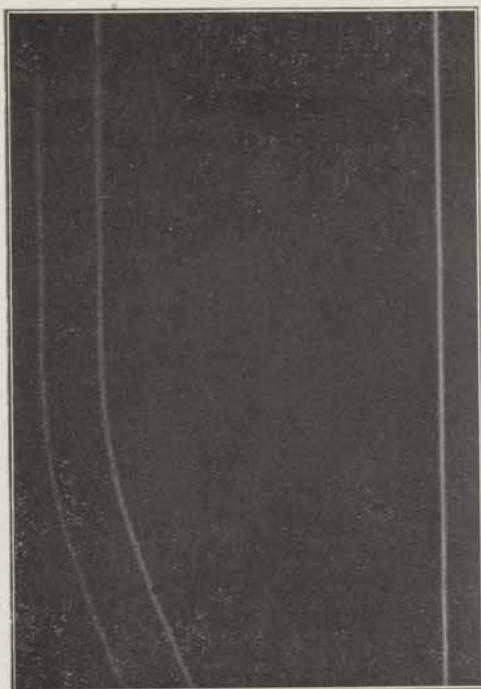


FIG. 27.

geval, waarin de temperatuurafhankelijkheid van dezen coëfficiënt is bepaald (bij waterstof), de coëfficiënt met dalende temperatuur bleek toe te nemen¹⁾.

Wij zullen in het volgende kort aangeven, welke proeven wij nog mogelijk achten volgens het in dit hoofdstuk beschreven principe.

In de eerste plaats is het natuurlijk voor de hand liggend, de metingen uit te strekken over een groot aantal gassen, waaronder b.v. dipoolgassen als H_2O en CO_2 met het oog op theoretische beschouwingen de bijzondere aandacht zouden verdienen. Ook de strooming van kwikdamp lijkt ons zeer interessant in verband met de beschouwingen, die wij aan het einde van § 8 aan de proeven van WERTENSTEIN hebben vastgeknoopt.

De bestudeering van de strooming van gasmengsels zal zeer waarschijnlijk geen nieuwe gezichtspunten opleveren, aangezien de omstandigheden zoo zijn, dat onderlinge botsingen niet voorkomen, dat dus de gassen onafhankelijk van elkaar door de capillairen stroomen. Een paar photo's, die in andere opzichten niet fraai zijn uitgevallen, gaven ons een duidelijke aanwijzing, hoe inderdaad bij een argon-stikstof-mengsel eerst het argon en pas later de stikstof den ionisatiemanometer binnenstroomde.

Dat al deze metingen nog kunnen geschieden met verschillende glassoorten, spreekt wel van zelf, lijkt ons echter minder interessant wegens de gecompliceerde structuur van het glas.

In de tweede plaats openen deze proeven de mogelijkheid den verblijftijd te meten van willekeurige gassen op onderlagen van materialen, die in draadvorm zijn te brengen. Wij denken hier b.v. aan een 100μ dikken wolframdraad (hetzij poly- of monokristallijn), die in een glazen capillair met een diameter van ca. 150μ is gelegen. Het is duidelijk, dat, indien de verblijftijd op

¹⁾ Wij zullen hier niet verder op ingaan en volstaan met te verwijzen naar het proefschrift van J. TER HEERDT: Overzicht van de theorie en de toepassingen van gassen, waarin de onderlinge botsingen der moleculen kunnen verwaarloosd worden (Utrecht, 1923), waarin men o. a. het accommodatieprobleem zeer uitvoerig besproken vindt.

glas bekend is, uit dergelijke proeven gemakkelijk de verblijftijd op wolfram afgeleid moet kunnen worden en wel des te nauwkeuriger, naarmate de verblijftijd op wolfram groter is dan op glas. Vele combinaties van verschillende metalen (of b.v. ook kwarts) met willekeurige gassen zouden volgens deze methode te onderzoeken zijn.

Zoo bleek ons reeds uit eenige voorloopige proeven, dat de verblijftijd van argon op wolfram bij 90° K ca. 1000 keer groter is dan op glas.

Het belang van deze proeven (eventueel geïnterpreteerd als metingen van adsorptie-isothermen, verg. (23) in § 4) zou gelegen zijn in de scherpe gedefinieerdheid en in onze bekendheid met de eenvoudige structuur van het adsorbeerende oppervlak. Dergelijke metingen zouden een fraaien grondslag kunnen leveren voor theoretische bespiegelingen.

In de derde plaats lijkt ons dit soort van metingen bij uitstek geschikt om de stroomingsformule van KNUDSEN of liever de hypothesen, die aan haar ten grondslag liggen, aan een nauwkeurig onderzoek te onderwerpen. Immers, let men b.v. op argon, dan is het uit de door ons bepaalde temperatuurafhankelijkheid van den verblijftijd van argon op glas duidelijk (zie fig. 22 en de meting d in tabel IX), dat de τ bij kamertemperatuur zoo klein is ten opzichte van $2r/u$, dat de gemiddelde doorlooptijd der moleculen bepaald is door

$$\bar{t} = \frac{L^2}{4ru}, \quad \dots\dots\dots (108)$$

in overeenstemming met (94) in § 13). Deze methode heeft het voordeel, dat alleen \bar{t} bepaald behoeft te worden, als wij L , r en u als bekend onderstellen, terwijl bij de methode van KNUDSEN met den tijd veranderlijke kleine drukken in absolute maat gemeten moeten worden, hetgeen zeer moeilijk is.

Wij hopen later verschillende punten van dit programma experimenteel nog nader toe te lichten.

§ 18 — *De gemiddelde doorlooptijd der moleculen*

In § 13 hebben wij in vergelijking (93) het verband gegeven tusschen ϑ en \bar{t} , den gemiddelden tijd, waarin een molecule van het eerste naar het tweede vat gaat. Wij zijn het bewijs hiervan aanvankelijk voorbijgegaan om er in deze § uitvoerig op terug te komen.

Een eerste bewijs kunnen wij geven door uit te gaan van de stationnaire strooming, die wij gedurende een zeer langen tijd t_∞ denken plaats te hebben. De concentratieverdeling in de buis is dan bepaald door

$$c = \frac{L-x}{L} \cdot c_1 \dots\dots\dots (109)$$

Vatten wij een element dx van de buis in het oog, dan botsen in dit element gedurende den tijd t_∞

$$cdx \cdot \frac{t_\infty}{\frac{2r}{u} + \tau} \dots\dots\dots (110)$$

keeren moleculen met den wand. De moleculen, die zich ter plaatse x in de buis bevinden, hebben een waarschijnlijkheid x/L om in het tweede vat te komen (zie § 24, hoofdstuk III). Dus een fractie x/L van de botsingen (110) heeft plaats met de moleculen, die in het tweede vat uitkomen.

Het totaal der botsingen met den wand van alle moleculen, die in het tweede vat terecht komen, is dus

$$\int_0^L cdx \cdot \frac{t_\infty}{\frac{2r}{u} + \tau} \cdot \frac{x}{L} \dots\dots\dots (111)$$

en de totale tijd, dien alle uitgestroomde moleculen gezamenlijk in de buis verloren hebben,

$$\int_0^L cdx \cdot \frac{t_\infty}{\frac{2r}{u} + \tau} \cdot \frac{x}{L} \cdot \left(\frac{2r}{u} + \tau \right) = \frac{c_1 t_\infty}{L^2} \int_0^L x(L-x) dx = \frac{c_1 t_\infty L}{6} \dots\dots\dots (112)$$

Het aantal moleculen, dat uitgestroomd is, is bepaald door

— $D(dc/dx) \cdot t_x$ of volgens (109) door $Dc_1 t_x/L$, zoodat per molecule een tijd

$$\bar{t} = \frac{c_1 t_x L}{6} : \frac{Dc_1 t_x}{L} = \frac{L^2}{6D}, \dots\dots\dots (113)$$

den gemiddelden doorlooptijd, besteed is. Met behulp van (80) gaat (113) over in de vergelijking (93), die wij wenschten te bewijzen ¹⁾.

Een tweede bewijs zullen wij geven door uit te gaan van het volgende niet-stationnaire diffusieprobleem.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t}$$

met de beginvoorwaarde

$$\text{voor } t = 0 \text{ is } c = e^{-\frac{a\pi x}{L}} \cdot \sin \frac{\pi x}{L} \dots\dots\dots (114)$$

en de randvoorwaarden

$$\text{voor } x = 0 \text{ is } c = 0$$

en

$$\text{voor } x = L \text{ is } c = 0.$$

De beginvoorwaarde geeft een concentratieverdeling door de buis, die voor groote a willekeurig nadert tot een verdeling, waarbij practisch alleen in het begin van de buis moleculen aanwezig zijn. In fig. 28 hebben wij voor $a = 20$ het quotient van c en de maximale waarde van c ²⁾ tegen $\pi x/L$ uitgezet. Deze figuur illustreert op overtuigende wijze, dat voor zeer groote a in het tweede vat practisch geen andere moleculen zullen komen dan uit het begin van de buis. Rekenen wij dus den

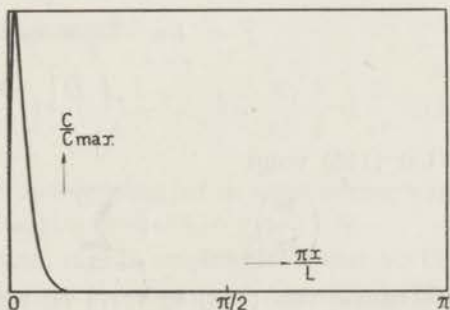


FIG. 28.

¹⁾ Dit elegante bewijs is ons aan de hand gedaan door DR. W. DE GROOT.

²⁾ Het is gemakkelijk aan te toonen, dat het maximum van c voor $t = 0$ gelegen is bij $\pi x/L = \text{bg tg}(1/a)$ en dus voor groote a bij $\pi x/L = 1/a$.

gemiddelden tijd uit, dien de ten slotte in het tweede vat aankomende moleculen in de buis hebben vertoefd, dan zullen wij voor $\lim a = \infty$ juist den gezochten tijd vinden.

De oplossing van (114) is

$$c = \sum_{m=1,2,3,\dots}^{m=\infty} A_m e^{-\frac{m^2}{\vartheta}} \sin \frac{m\pi x}{L} \dots \dots \dots (115)$$

met $\vartheta = L^2/(\pi^2 D)$ als in § 13 en

$$A_m = \frac{2}{L} \int_0^L e^{-\frac{a\pi x}{L}} \cdot \sin \frac{\pi x}{L} \cdot \sin \frac{m\pi x}{L} dx$$

of

$$A_m = \frac{a}{\pi} \left\{ \frac{1}{a^2 + (m-1)^2} - \frac{1}{a^2 + (m+1)^2} \right\} \left\{ 1 \pm e^{-a\pi} \right\} \dots (116)$$

waarin het + teeken voor even m en het - teeken voor oneven m geldt.

De gezochte \bar{t} is bepaald door

$$\bar{t} = \lim_{a=\infty} \frac{\int_0^{\infty} D \left(-\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} t dt}{\int_0^{\infty} D \left(-\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} dt} \dots \dots \dots (117)$$

Uit (115) volgt

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = \sum_{m=1,2,3,\dots}^{m=\infty} (-1)^m A_m \cdot \frac{m\pi}{L} \cdot e^{-\frac{m^2}{\vartheta}} \dots (118)$$

Substitutie van (118) in (117) en integratie geeft

$$\bar{t} = \vartheta \cdot \lim_{a=\infty} \frac{\sum_{m=1,2,3,\dots}^{m=\infty} (-1)^{m+1} \frac{A_m}{m^3}}{\sum_{m=1,2,3,\dots}^{m=\infty} (-1)^{m+1} \frac{A_m}{m}} \dots \dots \dots (119)$$

In de eerste plaats is het duidelijk, dat voor zeer groote a in

(116) de macht $\pm e^{-a\pi}$ tegen 1 steeds mag verwaarloosd worden, waardoor de coëfficiënten A_m een veel eenvoudiger gedaante krijgen. Verder bevatten alle coëfficiënten den factor a/π , zoodat teller en noemer hierdoor gedeeld kunnen worden. Dit geeft

$$\frac{l}{\theta} = \lim_{a=\infty} \frac{\sum_{m=1,2,3,\dots}^{m=\infty} (-1)^{m+1} \cdot \frac{1}{m^3} \left\{ \frac{1}{a^2 + (m-1)^2} - \frac{1}{a^2 + (m+1)^2} \right\}}{\sum_{m=1,2,3,\dots}^{m=\infty} (-1)^{m+1} \cdot \frac{1}{m} \left\{ \frac{1}{a^2 + (m-1)^2} - \frac{1}{a^2 + (m+1)^2} \right\}} = \lim_{a=\infty} \frac{\sum_1}{\sum_2} \quad (120)$$

Beide reeksen zijn voor groote a gemakkelijk te sommeren. Brengt men den algemeenen term van Σ_1 op den vorm

$$\frac{(-1)^{m+1}}{m^2} \cdot \frac{4}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + (m+1)^2\}}$$

dan is het duidelijk, dat voor zeer groote a met willekeurige benadering

$$\sum_1 = \frac{4}{a^4} - \frac{1}{4} \cdot \frac{4}{a^4} + \frac{1}{9} \cdot \frac{4}{a^4} - \dots = \frac{4}{a^4} \left(1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \dots \right) = \frac{4}{a^4} \cdot \frac{\pi^2}{12} = \frac{\pi^2}{3a^4} \quad (121)$$

is. Voor Σ_2 vindt men op analoge wijze

$$\sum_2 = \frac{4}{a^4} - \frac{4}{a^4} + \frac{4}{a^4} - \dots = \frac{4}{a^4} (1 - 1 + 1 - \dots) = \frac{4}{a^4} \cdot \frac{1}{2} = \frac{2}{a^4} \quad (122)$$

Het is echter wel noodig te onderzoeken, of de sommering van Σ_2 op deze wijze geoorloofd is. De reeks $1 - 1/4 + 1/9 - \dots$ convergeert zoo snel, dat de som van Σ_1 ongetwijfeld juist is. De reeks $1 - 1 + 1 - \dots$ daarentegen convergeert eigenlijk in het geheel niet; het is alleen gebleken, dat in vele gevallen het goede antwoord van het desbetreffende probleem verkregen wordt, indien men de reeks door $1/2$ vervangt. Of dat hier ook het geval is, staat a priori niet vast, vooral niet, indien men bedenkt, dat de a in de reeks wel zeer groot, maar eindig is, zoodat er ten slotte zeker termen op zullen treden, die willekeurig klein zijn ten opzichte van $4/a^4$.

Wij brengen nu Σ_2 op den vorm

$$\Sigma_2 = \sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} \left\{ \frac{4}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + (m+1)^2\}} - \frac{4}{\{a^2 + m^2\} \{a^2 + (m+2)^2\}} \right\} \quad (123)$$

of

$$\Sigma_2 = \sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} \frac{4(2m+1)(2a^2 + 2m^2 + 2m - 1)}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + m^2\} \{a^2 + (m+1)^2\} \{a^2 + (m+2)^2\}} \dots \quad (124)$$

of

$$\Sigma_2 = \sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} z(m) \dots \dots \dots \quad (125)$$

Deze reeks bestaat uit louter positieve termen, die eerst hoe langer hoe grooter worden om daarna voortdurend af te nemen. Uit (124) ziet men namelijk, dat voor groote a en $m \ll a$

$$z(m+2) - z(m) \approx \frac{32}{a^6}$$

is, terwijl voor groote a , maar desondanks $m \gg a$

$$z(m+2) - z(m) \approx -\frac{160}{m^6}$$

is. De dubbele som der reeks (125) wordt dus kwalitatief in

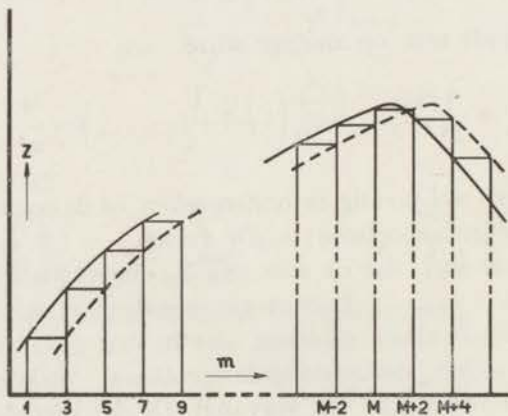


FIG. 29.

fig. 29 weergegeven door den inhoud van de trapjeskromme.

Indien de maximale waarde van $z(m)$ ligt tusschen $z(M)$ en $z(M+2)$, dan volgen uit de figuur direct de ongelijkheden

$$2 \left\{ \sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} z(m) - z(M) \right\} < \int_1^{\infty} z(m) dm \dots\dots (126)$$

en

$$2 \left\{ \sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} z(m) - z(1) + z(M) \right\} > \int_1^{\infty} z(m) dm \dots\dots (127)$$

Hieruit mag men besluiten

$$2 \sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} z(m) = \int_1^{\infty} z(m) dm + \alpha z(M), \left. \begin{array}{l} \dots\dots (128) \\ -2 < \alpha < +2. \end{array} \right\}$$

Volgens (123) is

$$\begin{aligned} \int_1^{\infty} z(m) dm &= \int_1^{\infty} \frac{4dm}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + (m+1)^2\}} - \int_1^{\infty} \frac{4dm}{\{a^2 + m^2\} \{a^2 + (m+2)^2\}} = \\ &= \int_1^{\infty} \frac{4dm}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + (m+1)^2\}} - \int_2^{\infty} \frac{4dm}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + (m+1)^2\}} = \\ &= \int_1^2 \frac{4dm}{\{a^2 + (m-1)^2\} \{a^2 + (m+1)^2\}}. \end{aligned}$$

Het is echter duidelijk, dat voor groote a deze integraal $= 4/a^4$ is, omdat de integrant in het interval (1, 2) practisch constant is. Aangezien uit (124) besloten mag worden, dat $z(M)$ hoogstens van de orde $1/a^5$ kan zijn, volgt uit (128) voor groote a

$$\sum_{m=1,3,5,\dots}^{m=\infty} z(m) = \frac{4}{2a^4},$$

in overeenstemming met (122).

Uit (120), (121) en (122) volgt ten slotte

$$\bar{t} = \frac{\pi^2}{6} \vartheta, \dots\dots\dots (129)$$

hetgeen te bewijzen was ¹⁾.

¹⁾ Ook zouden wij tot (119), (121), (122) en (129) gekomen zijn, indien wij als beginvoorwaarde gekozen hadden: voor $t = 0$ is $c = c_1$ van $x = 0$ tot $x = a$ en $c = 0$ van $x = a$ tot $x = L$, en indien wij a tot 0 hadden laten naderen. Het bewijs, dat ook nu $1 - 1 + 1 - \dots$ door $1/2$ mag vervangen worden, lijkt ons echter niet meer zoo eenvoudig.

§ 19 — *Over de stationnaire moleculaire strooming in het geval, dat de onderlinge botsingen op den wand van de buis niet verwaarloosd mogen worden*

In § 13 wezen wij er reeds op, dat stationnaire stroomingsproeven bij zulke drukken, dat de onderlinge botsingen op den buiswand niet verwaarloosd mogen worden, ook de mogelijkheid bieden den verblijftijd te leeren kennen. In dit geval mag men echter niet van de eenvoudige adsorptievergelijking (68) uitgaan, een vergelijking, die alleen zegt, dat er een eindige verblijftijd is, hetgeen wij voor de proeven van LANGMUIR door de in de vorige paragrafen beschreven experimenten als bewezen beschouwen, maar moeten wij een adsorptievergelijking ten grondslag leggen, die de afhankelijkheid van den verblijftijd der invallende moleculen van het aantal der geadsorbeerde moleculen tot uitdrukking brengt.

Neemt men de theorie van LANGMUIR (zie § 12) als juist aan, dan ziet men, dat de gemiddelde verblijftijd der invallende moleculen bepaald is door

$$\frac{\zeta v \cdot 0 + (1 - \zeta) v \cdot \tau}{v} = (1 - \zeta) \tau \quad \dots\dots\dots (130)$$

(verg. § 4, hoofdstuk I). De diffusiecoëfficiënt volgt uit (86), waarin wij slechts τ door $(1 - \zeta)\tau$ te vervangen hebben.

Dus

$$D = \frac{4}{3} \cdot \frac{r^2}{\frac{2r}{u} + (1 - \zeta)\tau} \quad \dots\dots\dots (131)$$

De concentratie is analoog aan (84) bepaald door

$$c = \frac{\pi}{2} rnu \left(\frac{2r}{u} + (1 - \zeta) \tau \right) \quad \dots\dots\dots (132)$$

of dank zij de vergelijkingen (69) en (70) (zie § 12)

$$\left. \begin{aligned} c &= \pi r^2 n \left(1 + \frac{f}{gn + h} \right), \\ \text{indien } f &= 2u\tau i, \quad g = ru\tau \quad \text{en} \quad h = 4ri \end{aligned} \right\}, \quad \dots\dots\dots (133)$$

is. Verder laat (131) zich op den overeenkomstigen vorm

$$D = \frac{2}{3} \frac{ur}{1 + \frac{f}{gn+h}} \dots\dots\dots (134)$$

brengen.

Het stationnaire probleem is nu bepaald door

$$\frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) = 0 \dots\dots\dots (135)$$

en dus

$$-D \frac{dc}{dx} = K' \dots\dots\dots (136)$$

Substitutie van (133) en (134) in (136) geeft na eenige omvorming

$$-\left(1 - \frac{fgn}{(gn+h)(gn+h+f)} \right) dn = \frac{K'dx}{\frac{2}{3}\pi r^3 u} \dots (137)$$

Integreert men (137), dan vindt men

$$-n_1 + \frac{h+f}{g} \ln(gn+h+f) - \frac{h}{g} \ln(gn+h) = \frac{K'x}{\frac{2}{3}\pi r^3 u} + C \dots\dots (138)$$

De constanten K' en C kan men op eenvoudige wijze bepalen uit de randvoorwaarden

voor $x = 0$ is $n = n_1$

en

voor $x = L$ is $n = n_2$,

waarbij men vindt

$$K' = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{4} (n_1 - n_2) u \left\{ 1 - \frac{h+f}{g(n_1-n_2)} \ln \frac{gn_1+h+f}{gn_2+h+f} + \frac{h}{g(n_1-n_2)} \ln \frac{gn_1+h}{gn_2+h} \right\} \dots (139)$$

Voor $n_2 = 0$ is dus

$$K' = K \left\{ 1 - \frac{h+f}{gn_1} \ln \frac{gn_1+h+f}{h+f} + \frac{h}{gn_1} \ln \frac{gn_1+h}{h} \right\} \dots (140)$$

of

$$K' = K \left\{ 1 - \varphi \ln \frac{1+\varphi}{\varphi} + \eta \ln \frac{1+\eta}{\eta} \right\} \dots\dots (141)$$

indien

$$\frac{h}{gn_1} = \varphi \quad \text{en} \quad \frac{h+f}{gn_1} = \eta \dots\dots\dots (142)$$

gesteld wordt. (138) laat zich nu voor $n_2 = 0$ op den vorm

$$\left(1 - \frac{n}{n_1}\right) - \varphi \ln \frac{1 + \varphi}{\frac{n}{n_1} + \varphi} + \eta \ln \frac{1 + \eta}{\frac{n}{n_1} + \eta} = \frac{K'}{K} \cdot \frac{x}{L} \dots (143)$$

brengen. Uit (143) volgt door differentieeren

$$- \frac{\left[\frac{d}{dx} \left(\frac{n}{n_1} \right) \right]}{\left[\frac{d}{dx} \left(\frac{x}{L} \right) \right]_{x=L}} = \frac{K'}{K} \dots (144)$$

Verder blijkt de kromme, die men verkrijgt door n/n_1 als functie van x/L uit te zetten, een buigpunt te bezitten voor

$$\frac{n}{n_1} = \sqrt{\eta\varphi} \dots (145)$$

Met behulp van (70) (zie § 12) en (133) valt het gemakkelijk aan te toonen, dat

$$\frac{a}{a_1} = \frac{c}{c_1} \cdot \frac{1 + \varphi}{\frac{n}{n_1} + \varphi} = \frac{n}{n_1} \cdot \frac{1 + \eta}{\frac{n}{n_1} + \eta} \dots (146)$$

In de eerste plaats merken wij nu op, dat K' niet meer evenredig is aan $n_1 - n_2$ (zie (139) en (140)).

Ook kan men zich overtuigen, dat volgens (140) steeds $K' < K$ is en dat K' voor gegeven f , g en h een minimum bezit; immers, zoowel voor groote als voor kleine n_1 wordt met groote benadering $K' = K$. Men kan dus door geschikte keuze van n_1 proeven nemen om het defect in de „streaming volgens KNUDSEN” te meten.

Verder kan men eenige capillairen van gelijken diameter door manometers verbinden, aan het begin van de eerste capillair $n = n_1$ en aan het einde der laatste $n = 0$ onderhouden. Vergelijking (143) zal dan evenveel betrekkingen tusschen η en φ (d.w.z. tusschen τ en i) geven als men manometers heeft tusschengeplaatst. Het is dus principieel mogelijk, zoowel de τ als de i door proeven van deze soort te meten.

Denkt men b.v. een proef genomen met argon bij de temperatuur van vloeibare zuurstof en met capillairen, waarvoor $r = 10^{-3}$

cm is, dan vindt men uit tabel IV (§ 12) $\tau = 1,74 \cdot 10^{-5}$ en $i = 0,151 \cdot 10^{15}$, terwijl $u = 2,18 \cdot 10^4$ is. Dan is volgens (133) $f = 1,145 \cdot 10^{14}$, $h = 0,604 \cdot 10^{12}$ en $g = 3,80 \cdot 10^{-4}$. Graphisch hebben wij voor deze waarden het minimum van K'/K uit (140) bepaald. Het bleek 0,184 te zijn en te liggen bij $n_1 = 5,64 \cdot 10^{16}$. Voor deze n_1 wordt volgens (142) $\tau_1 = 0,0282$ en $\varphi = 5,38$. Uit (143) en (146) hebben wij x/L , a/a_1 en c/c_1 in afhankelijkheid van n/n_1 berekend en in fig. 30 n/n_1 , a/a_1 en c/c_1 als functies van x/L uitgezet.

Vergelijking (144) maakt het begrijpelijk, dat aan de gecompliceerde concentratieverdeling van fig. 30 een kleine K'/K beantwoordt.

Gaat men een en ander uitvoerig na, dan blijken deze proeven echter vrij groote experimenteele moeilijkheden op te leveren, reden, waarom wij voorloopig althans van dergelijke proeven hebben moeten afzien.

Voor niet stationnaire stroomingsproeven van dezen aard (groep D van § 13) zou het noodig zijn de vergelijking

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

te integreren, waarbij c en D door (133) en (134) gegeven zijn. Afgezien van de onmogelijkheid van deze integratie zou het toch geen zin hebben dergelijke gecompliceerde proeven met bijna niet te interpreteren resultaten te nemen, indien de zooveel eenvoudigere stationnaire proeven ons reeds alles kunnen leeren, wat uit het oogpunt van adsorptie van belang is.

De bedoeling van deze § is alleen geweest, aan een voorbeeld te laten zien, hoe het, principieel althans, steeds mogelijk moet zijn door stroomingsproeven adsorptie-isothermen te controleren.

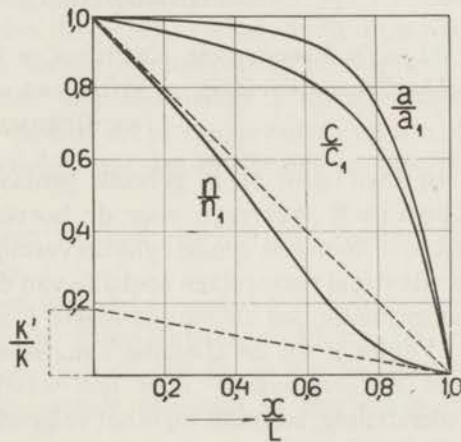


FIG. 30.

HOOFDSTUK III

OVER DE STATIONNAIRE STROOMING VAN ZEER VERDUNDE GASSEN ¹⁾

§ 20 — *De formules van KNUDSEN en v. SMOLUCHOWSKI. Wensche-
lijkheid van uitbreiding op buizen van willekeurige lengte; de formule
van DUSHMAN*

In hoofdstuk II is gebruik gemaakt van het resultaat door KNUDSEN ²⁾ verkregen voor de hoeveelheid gas, die per seconde stroomt door een ronde cilindervormige buis, in de onderstelling, dat de straal r zoowel ten opzichte van de gemiddelde vrije weglengte der gasmoleculen als van de lengte L van de buis willekeurig klein is. Verder is bij de afleiding aangenomen, dat alle moleculen volgens de „cosinuswet” door den wand worden gereflecteerd, een onderstelling, waaraan wij in het volgende steeds zullen vasthouden ³⁾.

¹⁾ P. CLAUSING: Versl. Afd. Nat. Kon. Akad. Wet. Amst., **35**, blz. 1023(1926).

²⁾ M. KNUDSEN: Ann. d. Physik, **28**, blz. 75 (1909).

³⁾ De cosinuswet zegt, dat van een willekeurig vlakke-element $d\sigma$ in een willekeurige richting, die een hoek χ met de normaal op $d\sigma$ insluit, in den ruimtehoek $d\omega$ per sec $P d\sigma \cos \chi d\omega = P d\sigma \cos \chi \sin \chi d\psi d\chi$ moleculen uitgaan. P stelt een constante voor en ψ den hoek tusschen een vast vlak door de normaal op $d\sigma$ en het loodvlak op $d\sigma$, dat door de willekeurige richting gelegd is. In totaal wordt dus in een halven bol uitgestraald een aantal moleculen

$$P d\sigma \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi/2} \cos \chi \sin \chi d\chi = \pi P d\sigma$$

Is een gas homogeen over een ruimte verdeeld, dan mag men dit aantal gelijkstellen aan het aantal moleculen $\nu d\sigma$, dat per sec op het element $d\sigma$ invalt. Dus

$$\pi P = \nu \dots \dots \dots (1')$$

Is $d\omega$ bepaald door een vlakke-element $d\sigma'$ op een afstand ρ van $d\sigma$, dan is $d\omega = (\cos \chi' d\sigma')/\rho^2$, als χ' de hoek is, die de normaal op $d\sigma'$ met de richting naar $d\sigma$ insluit. Voor het aantal moleculen, dat per sec van $d\sigma$ naar $d\sigma'$ gaat, vindt men dan

$$P \frac{\cos \chi \cos \chi' d\sigma d\sigma'}{\rho^2} \dots \dots \dots (2')$$

Dit is de mathematische formulering van de cosinuswet.

Diende ons deze uitkomst in § 13 om het tot stand komen van een stationnair stroomingstoestand te bestudeeren, in dit hoofdstuk zullen wij ons uitsluitend bezig houden met den toestand, die heerscht, nadat die stationnaire strooming zich ingesteld heeft.

Wij zullen dus alleen spreken over het geval, dat het gas reeds eenigen tijd stroomt door een buis van dergelijke afmetingen, dat de onderlinge botsingen der moleculen in de buis verwaarloosd mogen worden, en dat ondanks de strooming de drukken in de beide verbonden vaten gedurende geruimen tijd als constant beschouwd mogen worden. In de eerste plaats komt dit schijnbaar ideale geval met groote benadering meermalen in de praktijk voor, maar tevens veroorlooft een eenvoudige integratie de te verkrijgen resultaten toe te passen op al die gevallen, waarin de drukken als langzaam veranderlijk met den tijd beschouwd moeten worden.

Over de temperatuur zullen wij niet spreken; wij denken ons die steeds en overal dezelfde.

In het volgende zullen wij gemakshalve onder een *lange buis* verstaan een buis, waarbij de dwarsafmetingen klein zijn ten opzichte van L ; onder een *korte buis één*, waarbij dit niet het geval is.

KNUDSEN gaf het bovengenoemde resultaat in een eenigszins meer algemeen vorm:

$$V = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{S^2}{sL} \cdot \frac{1}{\sqrt{d}} (p_1 - p_2), \dots\dots\dots (147)$$

geldende voor een lange cylinderbuis met willekeurige doorsnede.

V = hoeveelheid van het doorgestroomde gas per sec, gemeten door het volume, dat het zou innemen bij een druk = 1 (dimensie = volume \times druk/tijd).

d = dichtheid van het gas bij een druk = 1 (dimensie = 1/(snelheid)³).

S = doorsnede van de buis.

s = omtrek van die doorsnede.

p_1 en p_2 zijn de constant gedachte drukken in de beide vaten, waarvan wij ons het eerste gemakshalve steeds links van het tweede zullen denken ¹⁾.

¹⁾ De indices 1 en 2 zullen in dit hoofdstuk steeds op de beide vaten betrekking hebben.

Voor een ronde cylinderbuis gaat (147) over in

$$V = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \cdot \frac{r^3}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{d}} (p_1 - p_2). \quad \dots\dots\dots (148)$$

Voor een opening in een oneindig dunnen wand heeft KNUDSEN ¹⁾ de betrekking afgeleid

$$V = \frac{S}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{d}} (p_1 - p_2). \quad \dots\dots\dots (149)$$

die voor een ronde opening overgaat in

$$V = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot r^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{d}} (p_1 - p_2). \quad \dots\dots\dots (150)$$

Het zijn de formules (148) en (149), die door KNUDSEN aan het experiment getoetst zijn in een serie fraaie onderzoekingen ²⁾. Met opzet schrijven wij „de formules (148) en (149)”. Immers, waren de gebruikte openingen van volstrekt willekeurigen vorm, de buizen, die KNUDSEN bezigde, hadden cirkelvormige doorsneden en alleen dank zij deze omstandigheid vond hij overeenstemming tusschen theorie en experiment. v. SMOLUCHOWSKI ³⁾ heeft namelijk aangetoond, dat (147) onjuist is, maar dat (148) toevallig goed is. Bij de afleiding van (147) zijn eenige foutieve onderstellingen gemaakt, die elkaar, indien de buis rond is, wel, in het algemeen echter niet compenseeren. De strenge theorie van v. SMOLUCHOWSKI geeft in plaats van (147) voor een lange buis

$$V = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{A}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{d}} (p_1 - p_2) \quad \left. \vphantom{\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}} \right\} \dots\dots\dots (151)$$

met

$$A = \int_0^{2\pi} \int_S \rho' d\varphi dS.$$

ρ' = de voerstraal, gerekend van een oppervlakte-element dS van de doorsnede tot een willekeurig punt van den omtrek van die doorsnede.

¹⁾ M. KNUDSEN: Ann. d. Physik, **28**, blz. 999 (1909).

²⁾ M. KNUDSEN: Ann. d. Physik, **28**, blz. 75 en 999 (1909).

Overzichten vindt men bij:

H. A. LORENTZ: Lessen over theoretische natuurkunde V, kinetische problemen (Leiden 1921).

J. TER HEERDT: Proefschrift (Utrecht, 1923).

³⁾ M. v. SMOLUCHOWSKI: Ann. d. Physik, **33**, blz. 1559 (1910).

$d\varphi$ = de hoek, die twee zulke oneindig dicht bij elkaar gelegen voorstralen insluiten.

Het is nu interessant en voor de numerieke berekening van belang op te merken, dat men den oppervlakte-integraal in A vervangen kan door een lijnintegraal en wel op de volgende wijze.

$$\rho' d\varphi = \cos \vartheta ds,$$

als ds een element van den omtrek en ϑ de hoek is, die de normaal van ds met ρ' insluit. Stelt men twee ρ' 's, die in elkaars verlengde liggen, samen tot een koorde ρ van de doorsnede, dan mag men $dS = \rho^2 d\vartheta/2$ nemen en men krijgt

$$A = \int_s \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \rho^2 \cos \vartheta d\vartheta ds^1) \dots \dots \dots (152)$$

Voor een ronde buis heeft A de waarde $(16/3) \cdot \pi r^3$ en (151) gaat dus over in (148), de formule van KNUDSEN, maar voor een vierkante buis is

$$A = 4a^3 \left\{ \ln(1 + \sqrt{2}) - \frac{\sqrt{2}-1}{3} \right\} = 2,973 a^3,$$

als a^2 de doorsnede van de buis is, en deze waarde van A voert tot

$$V = 0,593 \frac{a^3}{L} \cdot \frac{1}{\sqrt{d}} (p_1 - p_2), \dots \dots \dots (153)$$

terwijl (147) zou leveren den getallenfactor 0,532.

Als een tweede toepassing van formule (152) hebben wij de grootheid A berekend voor een ronde buis, waarin coaxiaal een massieve as met straal r_a is geplaatst. De uitkomst van deze berekening is

$$A = 4\pi r^3 \left\{ \frac{4}{3} - \varepsilon + \varepsilon^3 - \frac{2}{3} (1 + \varepsilon^2) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 \varphi} d\varphi + \frac{2}{3} (1 - \varepsilon^2) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 \varphi}} \right\}, \dots \dots \dots (154)$$

¹⁾ Denzelfden gedachtengang vindt men bij TER HEERDT (l. c.), echter alleen toegepast op het geval van den cirkel.

De gelijkheid van den oppervlakte- en den lijnintegraal is in het algemeen zonder meer evident, indien men let op het gedrag van een systeem willekeurige rechte lijnen in het vlak der doorsnede.

waarin ε de verhouding r_a/r voorstelt. De grootheid $A/(2rS)$, die wij (zooals in § 21 zal blijken) gelijk mogen stellen aan $W.L/r$, hebben wij in tabel X voor verschillende waarden van $bg \sin \varepsilon$ weergegeven.

TABEL X

$bg \sin \varepsilon$	$\varepsilon = r_a/r$	$W.L/r = \omega$
0°	0	8/3
5°	0,0872	2,489
10°	0,1736	2,305
15°	0,2588	2,117
20°	0,3420	1,926
25°	0,4226	1,734
30°	0,5	1,542
35°	0,5736	1,353
40°	0,6428	1,168
45°	0,7071	0,989
50°	0,7660	0,818
55°	0,8192	0,655
60°	0,8660	0,506
65°	0,9063	0,370
70°	0,9397	0,250
90°	1	0

Volgens de formule (147) van KNUDSEN had men b.v. voor $\varepsilon = 0,5$ in plaats van 1,542 de kleinere waarde $4/3$ moeten vinden.

Men ziet, dat hier dus het verschil tusschen de resultaten van KNUDSEN en v. SMOLUCHOWSKI aan het licht treedt. Een uitvoerige bespreking van de beide afleidingen vindt men bij TER HEERDT (l.c.), terwijl LORENTZ (l.c.) zich tot de strenge theorie van v. SMOLUCHOWSKI bepaalt.

Dat de formule (147) in het algemeen onjuist moet zijn, kan veel eenvoudiger dan uit theoretische beschouwingen begrepen worden door b.v. de stroomingen te vergelijken door de beide even lang gedachte buizen, waarvan wij in fig. 31 de doorsneden hebben weergegeven. Immers, V en S zijn ceteris paribus

voor beide buizen bijna gelijk, terwijl s daarentegen zeer verschillend is.

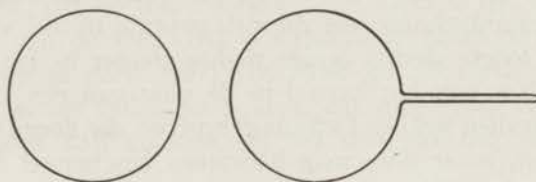


FIG. 31.

Vergelijkt men de formules (149) en (151), dan blijkt, dat deze niet bij elkaar aansluiten, dat wil zeggen, indien in (151) L tot 0 nadert, vindt men niet (149), maar $V = \infty$, een uitkomst zonder beteekenis. Het is nu een vraag van direct praktisch belang deze kloof, die tusschen de resultaten bestaat, te overbruggen om aldus te komen tot een V , die past bij een cylinderbuis van willekeurige lengte en doorsnede, een zoogenaamde korte buis. Dat er behoefte bestaat aan formules, die de bedoelde aansluiting tot stand brengen, blijkt uit verschillende verhandelingen.

In een mededeeling over kanaalstralen past WIEN ¹⁾ de formule (147) toe op een rechthoekige buis van de volgende afmetingen: $L = 0,1$; de zijden van de rechthoekige doorsnede zijn 0,3 en 0,025. Hij krijgt dan voor de hoeveelheid gas, die per sec doorstroomt, een uitkomst, die ongeveer de helft te groot is, een resultaat, dat gelukkig slechts diende om de orde van grootte vast te stellen.

STERN en KNAUER en STERN ²⁾ moeten voor hun proeven met moleculestralen gebruik maken van ovens met nauwe spleten, waaruit b.v. een metaaldampstraal treedt. De intensiteit van dezen straal kan niet met behulp van (149) of (151) berekend worden. Men moet de analoge formule voor een korte buis kennen.

Van nog meer belang dan voor de meeste proeven van STERN is deze kennis voor ESTERMANN (zie § 7, hoofdstuk I), die de critische condensatietemperatuur in afhankelijkheid van de inten-

¹⁾ W. WIEN: Ann. d. Physik, **60**, blz. 601 (1919).

²⁾ O. STERN: Ztschr. f. Phys., **39**, blz. 751 (1926).

F. KNAUER en O. STERN: Ztsch. f. Phys., **39**, blz. 764 (1926).

siteit van den dampstraal meet. Ook deze straal treedt uit een oven met spleetvormige opening, een bij uitstek korte buis dus.

Direct belang bij formules voor buizen van willekeurige lengte heeft de vacuümtechniek, die dikwijls gebruik maakt van buizen, waarvan de lengte slechts eenige malen grooter is dan de straal. Men denke b.v. aan het kanaal in de plug van een kraan. Men kan in die gevallen wel een formule gebruiken, die door DUSHMAN ¹⁾ is aangegeven, maar deze mag hoogstens beschouwd worden als een voor vele gevallen bruikbare benadering. Dat de benadering vrij goed is, staat a priori in het geheel niet vast, zal in den loop van dit hoofdstuk pas blijken. De procedure, die DUSHMAN toepast om zich in het geval van de ronde buis uit de moeilijkheid te redden, komt op het volgende neer.

Men kan (148) en (150) schrijven in de volgende gedaanten:

$$V = \frac{p_1 - p_2}{\Omega' \cdot \sqrt{d}}; \quad \Omega' = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{L}{r^3} \quad \dots\dots\dots (155)$$

$$V = \frac{p_1 - p_2}{\Omega'' \cdot \sqrt{d}}; \quad \Omega'' = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{r^2} \quad \dots\dots\dots (156)$$

De Ω 's zijn te beschouwen als een soort weerstanden, die zich tegen de strooming verzetten. "Hence where we have a tube of diameter $2r$ and length L connecting two vessels at low pressures, the total resistance to flow, of this tubing, is

$$\Omega = \Omega' + \Omega''."$$

En dus

$$V = \frac{p_1 - p_2}{(\Omega' + \Omega'') \sqrt{d}} \quad \dots\dots\dots (157)$$

Deze conclusie van DUSHMAN is zonder twijfel verkeerd. In de eerste plaats mag men zich afvragen, waarom men na de buis in aanmerking genomen te hebben nog eens apart de beginopening mee moeten tellen, terwijl het bovendien zeker niet geoorloofd is een resultaat, dat voor een relatief zeer lange buis is afgeleid, zoo maar toe te passen op een willekeurig korte.

Bij KNUDSEN (l.c.) komt ook een formule voor, die de gedaante heeft van (157). Zij slaat daar echter op het geval van een buis,

¹⁾ S. DUSHMAN: Production and measurement of high vacuum, blz. 32 (Schenectady, 1922); Int. Crit. Tabl., I, blz. 91 (New York, 1926).

J. TER HEERDT: Proefschrift, blz. 260 (Utrecht, 1923).

waarin een doorboorde plaat is aangebracht, zoodat de r 's in Ω' en Ω'' verschillende waarden bezitten en wel onderstelt KNUDSEN nadrukkelijk, dat de straal van het gat klein is ten opzichte van den straal van de buis. Dit is natuurlijk geheel correct.

Zooals gezegd geeft (157) voor vele gevallen echter bruikbare resultaten en wij zullen laten zien, dat men (157) zelfs plausibel uit de theorie kan afleiden, zij het dan ook niet streng.

§ 21 — *Transformatie der formules op kinetische veranderlijken; doorloopwaarschijnlijkheid*

Hiertoe zullen wij beginnen de tot dusver vermelde formules op andere veranderlijken te transformeeren, die ons in staat zullen stellen het werkelijk gebeuren bij de strooming beter te overzien. De thermodynamische grootheden V , d en p gaan wij vervangen door de kinetische grootheden K , n en u met behulp van de volgende formules, die wij aan de kinetische gastheorie ontleenen.

$$p = \frac{\pi}{8} \cdot nm u^2; \quad d = \frac{8}{\pi u^2}; \quad V = \frac{\pi}{8} \cdot mu^2 K \dots\dots (158)$$

m = massa van een molecule.

K = aantal moleculen, dat per sec in het tweede vat stroomt.

Met behulp van (158) en (3) vinden wij respectievelijk voor (148) (151)

$$K = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 v_1 \dots\dots\dots (159)$$

$$K = 1 \cdot S v_1 \dots\dots\dots (160)$$

$$K = 1 \cdot \pi r^2 v_1 \dots\dots\dots (161)$$

$$K = \frac{A}{2LS} \cdot S v_1 \dots\dots\dots (162)$$

Hierbij hebben wij ons ter vereenvoudiging $p_2 = 0$ gedacht. Aan de algemeenheid doet dit niets af. Immers, men zal, indien p_2 niet = 0 is, de verlangde uitkomst verkrijgen door twee stroomingen te superponeeren, ten eerste een stroom van links naar rechts, gedreven door een drukverschil p_1 , en ten tweede een stroom van rechts naar links onder den invloed van een drukverschil p_2 . Dat deze superpositie geoorloofd is, volgt uit de onder-

stelling, dat de moleculen onderling niet botsen. De twee gesuperponeerde stroomingen „weten niets van elkaars bestaan af.” In het volgende zullen wij in den regel p_2 en dus n_2 en v_2 blijvend = 0 denken.

Wij geven nu aan de formules (159) (162) de volgende interpretatie. Het tweede deel van de rechter leden van die vergelijkingen stelt voor het aantal moleculen, dat per sec de intree-opening van de buis van links af treft. Er voor staat dus de fractie, die aangeeft welk gedeelte van die invallende moleculen inderdaad in het tweede vat terecht komt. Men kan dit ook anders uitdrukken. Het eerste deel van de rechter leden stelt voor de over de intree-opening gemiddelde waarschijnlijkheid, dat een molecule, dat het eerste vat verlaat, in het tweede vat terecht komt zonder in het eerste vat terug geweest te zijn. Deze waarschijnlijkheid zullen wij de *doorloopwaarschijnlijkheid* noemen en door W voorstellen. Algemeen zullen wij schrijven

$$K = W \cdot S v_1 \dots\dots\dots (163)$$

of volgens (3)

$$K = W \cdot S \cdot \frac{1}{4} n_1 u \dots\dots\dots (164)$$

Bedenkt men, dat W een getal zonder dimensie is en alleen van de afmetingen van de buizen afhangt, dan ziet men, dat (163) als eenige physische veranderlijke de v_1 bevat. Nu geldt vergelijking (163) dank zij de beteekenis der grootheden W , S en v_1 vanzelfsprekend voor iedere snelheidsverdeeling der moleculen en aangezien ook de betrekking (3) daarvan onafhankelijk is, geldt ook (164) voor alle mogelijke distributies der snelheden. Toch is aan de formules (147) (151) de snelheidsverdeeling volgens MAXWELL ten grondslag gelegd, maar met behulp van (158), waarin de factor $\pi/8$ aan die snelheidsverdeeling herinnert, hebben wij den invloed van die verdeeling geëlimineerd.

§ 22 — Afleiding van de formule van DUSHMAN

Wij zullen nu laten zien, hoe men de formule van DUSHMAN, (157), kan afleiden. Wij geven hiertoe eerst de kern van het bewijs, dat KNUDSEN voor een lange buis heeft gegeven van de formule (147), die wij met behulp van (158) en (3) op den vorm brengen

$$K = \frac{16S}{3sL} \cdot S v_1 \dots\dots\dots (165)$$

KNUDSEN kent aan het gas in de buis een zekere snelheid c toe, die echter niet over de geheele lengte van de buis constant gedacht wordt. In dt sec passeeren dan Kdt of $Scdt.n$ moleculen een willekeurige doorsnede (n is ook langs de buis veranderlijk) en dus $c = K/(nS)$.

Voor de hoeveelheid van beweging B , die per sec aan een cm^2 van den wand wordt overgedragen, vindt hij langs een weg, die wij hier niet zullen aangeven,

$$B = \frac{3\pi}{32} \cdot nmuc \dots\dots\dots (166)$$

Aan een ringvormig buiselement sdx (x varieert langs de buis van 0 tot L) wordt dus per sec afgegeven

$$\frac{3\pi}{32} \cdot nmu \cdot \frac{K}{nS} \cdot s dx$$

en aan de geheele buis

$$\frac{3\pi}{32} \cdot mu K \cdot \frac{sL}{S} \dots\dots\dots (167)$$

Dit bedrag wordt nu gelijk gesteld aan den druk $p_1S = (\pi/8) \cdot n_1mu^2 \cdot S$ links op de buis, met het resultaat (165).

Deze gelijkstelling moet nu echter een kleine correctie ondergaan, die KNUDSEN verzuimd heeft aan te brengen.

De druk aan den linker kant is gelijk aan de hoeveelheid van beweging, die per sec links aan de buis wordt afgegeven. Deze hoeveelheid bestaat uit twee deelen, 1° de hoeveelheid, die de in de buis invallende moleculen, ten getale van Sv_1 , aan de buis afgeven en 2° de hoeveelheid afkomstig van de uit de buis terugkeerende moleculen, ten getale van $Sv_1 - K$. Beide hoeveelheden van beweging zijn naar rechts gericht. Ware $K = 0$, dan hadden $2Sv_1$ moleculen met hun hoeveelheid van beweging tot den druk bijgedragen, nu echter K niet verwaarloosd mag worden, doen het er dus slechts $2Sv_1 - K$. Het is dus duidelijk, dat links niet de volle druk p_1S op de buis werkt, doch slechts de fractie

$$\frac{2Sv_1 - K}{2Sv_1} \cdot p_1S,$$

naar rechts gericht. Evenzoo is de druk aan het rechter uiteinde van de buis gegeven door

$$- \frac{K}{2Sv_1} \cdot p_1 S,$$

naar rechts gericht. Den totalen druk op de buis weer gelijk stellende aan de uitdrukking (167), vindt men met behulp van $p_1 = (\pi/8) \cdot n_1 \mu u^2 = (\pi/2) \cdot v_1 \mu u$ de volgende vergelijking om K te bepalen:

$$\frac{3\pi}{32} \cdot \mu u K \cdot \frac{sL}{S} = \frac{2Sv_1 - 2K}{2Sv_1} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot v_1 \mu u S.$$

Oplossing hiervan geeft

$$K = \frac{\frac{16S}{3s}}{L + \frac{16S}{3s}} \cdot Sv_1 \dots\dots\dots (168)$$

De formule (157) van DUSHMAN gaat met behulp van $p_2 = 0$, (155), (156), (158) en (3) over in

$$K = \frac{\frac{8}{3}r}{L + \frac{8}{3}r} \cdot Sv_1, \dots\dots\dots (169)$$

dezelfde waarde voor K gevende als de formule (168), indien men $S = \pi r^2$ en $s = 2\pi r$ substitueert.

De fout in de bewijsvoering schuilt in de afleiding van (166)¹⁾. Denkt men bij het bewijs, dat wij hier gegeven hebben, aan een lange buis, dan blijkt dus, dat KNUDSEN in plaats van (165) de betrekking (168) had moeten vinden, een vergelijking, die voor een lange buis practisch met (165) overeenstemt, maar bij toepassing op het geval $L = 0$ niet $W = \infty$ zooals (165), maar behoorlijk $W = 1$ geeft.

Wij willen niet zeggen, dat de physische beteekenis van het optellen der weerstanden, zooals aangegeven in (157), ons duidelijk is geworden; wel echter, dat wij een numeriek gelijkwaardig resultaat meenen plausibel te hebben gemaakt.

Met welke benadering (169) goede waarden voor de W geeft, kan blijken uit tabel XIII op blz. 130 en 131.

¹⁾ Zie J. TER HEERDT: Proefschrift, blz. 43. e. v. (Utrecht, 1923).

§ 23 — *Het probleem van de korte ronde cylinderbuis;
verschillende waarschijnlijkheden*

Wij zetten ons nu aan de strenge oplossing van het probleem van de korte ronde cylinderbuis. Uit § 21 volgt, dat dit vraagstuk slechts neerkomt op het bepalen van W , de doorloopwaarschijnlijkheid, en wel zal W een dusdanige functie van r en L moeten zijn, dat zij voor de lange buis in $8r/3L$ en voor de ronde opening ($L = 0$) in 1 overgaat.

Wij zullen een ringvormig element van den buiswand kortweg ring noemen; onder schijf verstaan wij een loodrechte doorsnede van de buis.

Voor het berekenen van W moet men nu kennen de volgende waarschijnlijkheden:

1°. $w_{rr}(v) \delta v$ = de waarschijnlijkheid, dat een molecule, volgens de cosinuswet een ring $2\pi r dv$ verlatende, direct (d.i. zonder tusschen-tijdsche botsing tegen den wand) gaat naar een anderen ring $2\pi r \delta v$, op een afstand v van den eersten gelegen.

2°. $w_{rs}(v)$ = de waarschijnlijkheid, dat een molecule, een ring $2\pi r dv$ verlatende, direct gaat door een schijf πr^2 op een afstand v van den ring.

3°. $w_{sr}(v) dv$ = de over een schijf πr^2 gemiddelde waarschijnlijkheid, dat een molecule, die schijf verlatende, direct valt op een ring $2\pi r dv$ op een afstand v .

4°. $w_{ss}(v)$ = de over een schijf πr^2 gemiddelde waarschijnlijkheid, dat een molecule, die schijf verlatende, direct valt op een tweede schijf πr^2 op een afstand v .

Voor het berekenen van deze waarschijnlijkheden mag men zich de buis en de beide vaten homogeen met moleculen gevuld denken. Over streaming zullen wij het in deze § namelijk niet verder hebben, alleen over de kans, dat een molecule, dat zich op een plaats X bevindt, zich naar een andere plaats Y in de buis zal begeven. Deze kan men vinden door te letten op een groot aantal moleculen, dat X volgens de cosinuswet in alle mogelijke richtingen verlaat. De fractie van dit aantal, dat Y direct bereikt, is de gezochte waarschijnlijkheid.

Wij zullen nu de verschillende waarschijnlijkheden berekenen. Laat bij A een ring, bij E een schijf gelegen zijn (zie fig. 32).

Differentieert men $Q_{ss}(v)$ naar v , dan vindt men het verschil van de aantallen moleculen, die op twee oneindig dicht achter elkaar staande schijven invallen, en dit verschil moet juist op den tusschen gelegen ring vallen. Dus

$$Q_{rs}(v) = -\frac{dQ_{ss}(v)}{dv}$$

Evenzoo wordt het aantal moleculen $Q_{rr}(v)dv\delta v$, dat een ring dv bij A per sec toestuurt aan een ring δv bij E, verkregen door nog eens te differentieeren naar v , en wel is

$$Q_{rr}(v) = -\frac{\delta Q_{rs}(v)}{\delta v} = \frac{\delta dQ_{ss}(v)}{\delta v \cdot dv} \dots\dots\dots (171)$$

Door genoemde integraties naar v , φ en R komt men tot de uitkomst

$$Q_{ss}(v) = \frac{\pi^2 P}{2} \left\{ v^2 - v\sqrt{v^2 + 4r^2} + 2r^2 \right\} = \frac{\pi^2 P}{2} \cdot y(v) \dots\dots\dots (172)$$

Gebruik makende van (171) vindt men nu direct

$$\begin{aligned} Q_{sr}(v)dv = Q_{rs}(v)dv &= \frac{\pi^2 P}{2} \left\{ \sqrt{v^2 + 4r^2} + \frac{v^2}{\sqrt{v^2 + 4r^2}} - 2v \right\} dv = \\ &= -\frac{\pi^2 P}{2} \cdot y'(v)dv \dots\dots\dots (173) \end{aligned}$$

en

$$\begin{aligned} Q_{rr}(v)dv\delta v &= \frac{\pi^2 P}{2} \left\{ 2 + \frac{v^3}{\sqrt{v^2 + 4r^2}^3} - \frac{3v}{\sqrt{v^2 + 4r^2}} \right\} dv\delta v = \\ &= \frac{\pi^2 P}{2} \cdot y''(v)dv\delta v \dots\dots\dots (174) \end{aligned}$$

Ontwikkelt men $y/(4r^2)$, $-y'/(2r)$ en y'' in reeksen naar opklimmende machten van $\eta = 2r/v$ ($v > 2r$ gedacht), dan krijgt men

$$\frac{y}{4r^2} = \frac{1}{8}\eta^2 - \frac{1}{16}\eta^4 + \frac{5}{128}\eta^6 - \dots\dots\dots (175)$$

$$-\frac{y'}{2r} = \frac{1}{4}\eta^3 - \frac{1}{4}\eta^5 + \frac{15}{64}\eta^7 - \dots\dots\dots (176)$$

$$y'' = \frac{3}{4}\eta^4 - \frac{5}{4}\eta^6 + \frac{105}{64}\eta^8 - \dots\dots\dots (177)$$

Men ziet hieruit, hoe snel deze functies naar 0 convergeeren. In fig. 33 zijn y'' , $-y'/(2r)$ en $y/(4r^2)$ uitgezet tegen $v/(2r)$. Aan de hand van deze graphiek kan men het verloop der verschillende functies volgen.

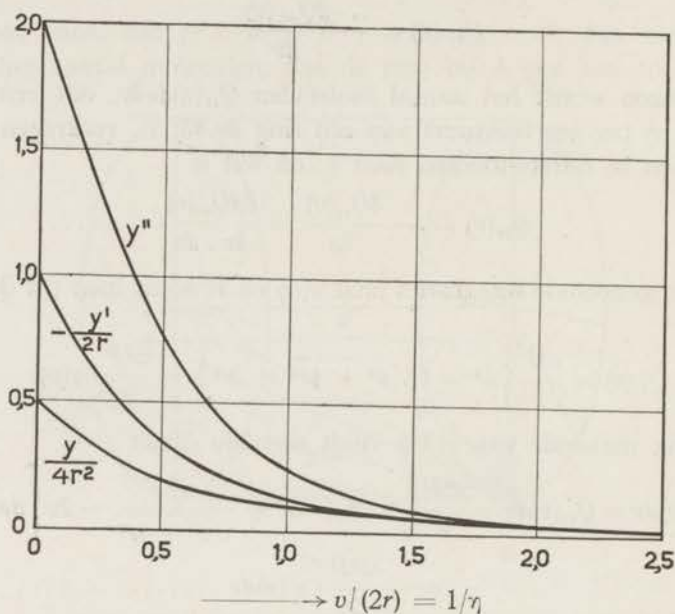


FIG. 33.

Tot de formule (174) kan men ook direct geraken en wel vindt men (zie fig. 32), als $d\sigma''$ een ringelement bij H is, voor het aantal moleculen, dat $d\sigma$ bij A aan $d\sigma''$ per sec. toestuurt,

$$P \frac{\cos \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot d\sigma \cdot d\sigma''}{\lambda^2} = P \frac{r^2(1 + \cos \varphi)^2 \cdot rd\zeta \cdot dv \cdot rd\varphi \cdot \delta v}{\lambda^2 \cdot \lambda^2}$$

Aangezien $\lambda^2 = v^2 + 2r^2(1 + \cos \varphi)$ is, wordt het aantal moleculen, dat de ring bij A toestuurt aan den ring bij E

$$Q_{rr}(v)dv\delta v = Pr^4 dv\delta v \int_0^{2\pi} d\zeta \int_0^{2\pi} \frac{(1 + \cos \varphi)^2 d\varphi}{\{v^2 + 2r^2(1 + \cos \varphi)\}^2} \dots \quad (178)$$

Werkt men dezen integraal met behulp van de substitutie $\tan \frac{1}{2}\varphi = t$ uit, dan komt (174) weer voor den dag.

Voor de gezochte waarschijnlijkheden vindt men ten slotte

$$w_{rr}(v) \delta v = \frac{Q_{rr} dv \delta v}{\pi P \cdot 2\pi r dv} = \frac{1}{4r} \cdot y'' \delta v, \dots\dots\dots (179)$$

$$w_{rs}(v) = \frac{Q_{rs} dv}{\pi P \cdot 2\pi r dv} = -\frac{1}{4r} \cdot y', \dots\dots\dots (180)$$

$$w_{sr}(v) dv = \frac{Q_{rs} dv}{\pi P \cdot \pi r^2} = -\frac{1}{2r^2} \cdot y' dv, \dots\dots\dots (181)$$

$$w_{ss}(v) = \frac{Q_{ss}}{\pi P \cdot \pi r^2} = \frac{1}{2r^2} \cdot y. \dots\dots\dots (182)$$

Het is van belang te bedenken, dat in deze § de v steeds een positieve grootheid is geweest. Wil men de afgeleide formules ook toepassen op negatieve waarden van v , dan moet men afspreken, dat voor zulke waarden de optredende wortels steeds het negatieve teeken zullen krijgen. Immers, dan zal $y(-v) = y(v)$ en $y''(-v) = y''(v)$ zijn, zooals wegens de physische beteekenis van Q_{ss} , w_{ss} , Q_{rr} en w_{rr} wenschelijk is. Men zal zien, dat deze afspraak het in het volgende mogelijk maakt, verschillende uitkomsten op meer overzichtelijke wijze neer te schrijven dan anders het geval zou zijn (zie b.v. de formule (184) en het bewijs van de stelling $h(x) \equiv w(L-x)$ in § 26). Men vindt echter, aldus te werk gaande, $y'(-v) = -y'(v)$, hetgeen voor b.v. $w_{rs}(v)$ negatieve waarden mee kan brengen. Het zal evenwel blijken, dat men bij het optreden van een dergelijke negatieve waarde te doen heeft met een waarschijnlijkheid, die dank zij den aard van het vraagstuk met het negatieve teeken in rekening gebracht moet worden (zie b.v. de formule (208) in § 25).

§ 24 — *De uittreewaarschijnlijkheid $w(x)$; de integraalvergelijking voor $w(x)$; twee benaderingsoplossingen*

Men denke zich nu een x -as zoodanig langs de buis gelegd, dat x van links naar rechts van 0 tot L toeneemt, en beschouwe een molecule, dat juist op de plaats x aankomt. De waarschijnlijkheid, dat dat molecule ooit in het tweede vat zal komen zonder in het

eerste terug geweest te zijn, zullen wij de *uittreewaarschijnlijkheid* noemen en door $w(x)$ aanduiden. Men ziet dan, dat

$$W = \int_0^L w_{sr}(x) \cdot w(x) dx + w_{ss}(L) \dots \dots \dots (183)$$

volgens de theorema's van vermenigvuldiging en optelling van waarschijnlijkheden. Volgens diezelfde theorema's volgt voor $w(x)$ de integraalvergelijking

$$w(x) = \int_0^L w_{rr}(\xi - x) d\xi \cdot w(\xi) + w_{rs}(L - x) \dots \dots (184)$$

of, gedeeltelijk uitschrijvende,

$$w(x) = \frac{1}{4r} \int_0^L \left\{ 2 + \frac{(\xi - x)^3}{\sqrt{(\xi - x)^2 + 4r^2}} - \frac{3(\xi - x)}{\sqrt{(\xi - x)^2 + 4r^2}} \right\} w(\xi) d\xi + w_{rs}(L - x), (185)$$

waarbij in het oog dient gehouden, dat voor $\xi < x$ de wortels het negatieve teeken moeten aannemen in overeenstemming met de opmerking aan het einde van § 23.

Wat de strenge oplossing van de integraalvergelijking (185) betreft ¹⁾, kan men gemakkelijk aantoonen, dat dit niet mogelijk is met behulp van een reeks van NEUMANN, aangezien noch aan het door NEUMANN, noch aan het door SCHMIDT gegeven convergentie criterium is voldaan. Toepassing van de methode van FREDHOLM stuit direct op groote integratie-moeilijkheden.

Van de functie $w(x)$ weten wij, dat

$$w(x) + w(L - x) = 1 \quad \text{en} \quad w\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{1}{2}, \dots \dots \dots (186)$$

omdat, als het molecule op de plaats x is, $w(L - x)$ de waarschijnlijkheid is, dat het molecule in het eerste vat terugkeert. Hieruit volgt, dat de kromme $w(x)$ als functie van x symmetrisch moet zijn ten opzichte van het punt ($x = L/2$, $w = 1/2$) en in dat punt een buigpunt moet bezitten.

Wij zullen nu laten zien, dat voor een lange buis over een groot deel in het midden $w(x) = x/L$ is.

¹⁾ Zie b.v. RIEMANN-WEBERS Differentialgleichungen der Physik, I, 12de hoofdstuk (Braunschweig, 1925).

Een molecule, dat zich ergens in de buis bevindt, zal zigzagsgewijze door de buis bewegen en hierbij telkens sprongen maken voor- of achteruit in de lengterichting van de buis. Het aantal van die sprongen zal zeer groot zijn (verg. § 13, blz. 69). Alleen doordat sommige moleculen op den langen duur meer sprongen naar rechts hebben gemaakt dan naar links, zullen er rechts moleculen uit de buis treden. Wij noemen de gemiddelde lengte van deze sprongen voor- of achteruit l^1) en onderstellen eens, dat de moleculen steeds over een lengte l voor- of achteruit springen. Het is duidelijk, dat op afstanden ver genoeg van de openingen af het effect van een dergelijke genormaliseerde beweging hetzelfde is als van de werkelijke beweging, waarbij wel is waar soms in één sprong een grooten afstand b.v. naar rechts wordt afgelegd, maar gemiddeld op den duur de invloed van dezen grooten sprong door meerdere kleinen wordt gecompenseerd. Dicht bij de openingen komt dit echter niet op hetzelfde neer, omdat het aantal sprongen, dat het molecule nog moet maken om uit de opening te treden, klein is. Dit is echter geen bezwaar, aangezien de waarschijnlijkheid, dat een molecule, dat bij de linker opening is, links uit de buis in het eerste vat terugkeert, behoudens een kleine correctie, $= 1$ is en wel onafhankelijk van de sprongen, die het molecule nog in de buis zal maken, zoodat $w(0) = 0$ gesteld mag worden. Evenzoo is $w(L) = 1$.

Men denke dus de buis in $k = L/l$ vakken verdeeld en vrage naar de waarschijnlijkheid w_i , dat een molecule, dat zich in het i^{de} vak van links af bevindt, in het tweede vat terecht zal komen zonder in het eerste terug geweest te zijn. Dit vraagstuk is een bekend probleem der waarschijnlijkheidsrekening ²⁾, waarvan de oplossing als volgt gevonden wordt.

De gezochte w_i voldoet aan de differentievergelijking

$$w_i = \frac{1}{2} w_{i-1} + \frac{1}{2} w_{i+1}$$

met de grenscondities

$$w_0 = 0 \quad \text{en} \quad w_{k+1} = 1$$

¹⁾ Berekening volgens de cosinuswet leert, dat voor de ronde buis $l = r$ is.

²⁾ A. MARKOFF: Wahrscheinlichkeitsrechnung, blz. 116 e.v. (Leipzig, 1912).

De oplossing hiervan is

$$w_i = \frac{i}{k+1},$$

hetgeen men gemakkelijk verifieert. Ligt het i^{de} vak op de plaats x , dan mag men dus zeggen

$$w(x) \approx w_i = \frac{i}{k+1} \approx \frac{i}{k} = \frac{il}{kl} \approx \frac{x}{L}, \dots \dots \dots (187)$$

omdat k zoo groot ten opzichte van 1 ondersteld is.

Dit bewijs mag zeker niet als zeer streng gelden. Verder op in deze § zal het echter duidelijk worden, waarom wij voorloopig liever de differentievergelijking met hare grenscondities dan de integraalvergelijking (185) voor ons bewijs gebruiken.

Het is nu interessant om na te gaan, wat de functie $w(x) = x/L$ voor W bij een lange buis geeft. Substitueerende in (183) vindt men $w = 4r/(3L)$. Men ziet dus, dat, waar voor een lange buis $w_{ss}(L)$ verwaarloosd mag worden, $w(x) = 2x/L$ tot het antwoord van KNUDSEN, $8r/(3L)$, zou voeren, maar $w(x) = 2x/L$ is in strijd met (186) en dus onbruikbaar.

$w_{sr}(x)$ is een met toenemende x snel afnemende functie, zoodat bij toepassing van (183) op het geval van een lange buis alleen $w(x)$ aan het begin van de buis ons behoeft te interesseeren. Voor een lange buis bleek de substitutie $w(x) = \sqrt{x^2 + 4r^2}/L$ in (183) juist $W = 8r/3L$ te geven, zoodat de mogelijkheid bestond, dat de werkelijke $w(x)$ aan het begin van de buis zich aan den wortelvorm aansloot. Een numerieke berekening leerde echter, dat van een dergelijk aansluiten geen sprake is.

Ook bleek het onmogelijk met een derdegraadsvorm aan (185) te voldoen.

Het karakter van de kromme moet, als men de lengte-eenheid $= L$ en de eenheden op de w -en de x -as even lang kiest, zoo zijn, dat voor een lange buis de kromme in het midden aan de 45° -lijn aansluit, terwijl alleen aan de uiteinden een kleine afwijking bestaat, die er juist voor zorgt, dat (183) $W = 8r/(3L)$ in plaats van $W = 4r/(3L)$ oplevert.

Om een denkbeeld er van te krijgen, hoe de functie $w(x)$ in het algemeen verloopt, zullen wij voor een bijzonder korte buis $w(x)$

numeriek berekenen door de integraalvergelijking te vervangen door een stel lineaire vergelijkingen.

Laten wij beschouwen een buis, waarvoor $r = L$ is (gemakshalve stellen wij beiden = 10). Wij verdeelen haar door vlakken loodrecht op de as op de plaatsen $x = 0,5$; $x = 1,5$; $x = 2,5$; ... $x = 9,5$ in breede ringen en stellen ons daarbij voor, dat de functie $w(x)$ over de geheele lengte van zoo'n ring die waarde bezit, die haar in het midden van den ring in werkelijkheid toekomt, met deze beperking, dat wij haar in de ringen van $0 - 0,5$ en $9,5 - 10$ respectievelijk de waarden $w(0)$ en $w(10)$ toekennen. De bedoelde vergelijkingen nemen dan den volgenden vorm aan:

$$w(x) = \frac{1}{2} w_{rr}(0-x) \cdot w(0) + w_{rr}(1-x) \cdot w(1) + \left. \begin{aligned} &+ w_{rr}(2-x) \cdot w(2) + \dots + w_{rr}(9-x) \cdot w(9) + \\ &+ \frac{1}{2} w_{rr}(10-x) \cdot w(10) + w_{rs}(10-x). \end{aligned} \right\} \dots (188)$$

(188), waarin x respectievelijk de waarden $0, 1, 2, \dots, 10$ doorloopt, is dus een stel van 11 vergelijkingen ter bepaling van $w(0), w(1), \dots, w(10)$. Bedenkt men nu, dat volgens (186) $w(10) = 1 - w(0)$, $w(9) = 1 - w(1)$ is, enz., terwijl $w(5) = 1/2$ is, dan kan men het stel (188) reduceeren op een stel van 5 vergelijkingen van het type

$$w(x) = \frac{1}{2} \{ w_{rr}(0-x) - w_{rr}(10-x) \} \cdot w(0) + \left. \begin{aligned} &+ \{ w_{rr}(1-x) - w_{rr}(9-x) \} \cdot w(1) + \dots + \{ w_{rr}(4-x) - \\ &- w_{rr}(6-x) \} \cdot w(4) + \{ \frac{1}{2} w_{rr}(5-x) + w_{rr}(6-x) + \\ &+ \dots + w_{rr}(9-x) + \frac{1}{2} w_{rr}(10-x) + w_{rs}(10-x) \}, \end{aligned} \right\} \dots (189)$$

waarin dus nu x slechts de waarden $0, 1, \dots, 4$ doorloopt. De oplossing van deze vergelijkingen hebben wij in tabel XI vereenigd.

Wij denken ons nu de gevonden waarden voor $w(0), w(1), \dots, w(10)$ in een graphiek als ordinaten boven de plaatsen $x = 0, x = 1, \dots, x = 10$ uitgezet, verbinden de aldus gevonden punten door een vloeiende kromme en nemen aan, dat wij aldus een eerste benadering van de strenge oplossing van de integraalvergelijking (185) voor $r = L$ gevonden hebben. Een tweede benadering vindt men volgens de theorie der integraalvergelijkingen door b.v. de buis in 21 ringen verdeeld te denken en de daaruit volgende 10 vergelijkingen op te lossen.

TABEL XI

x	$w(x)$	$\Delta w(x)$
0	0,32607	0,03414
1	0,36021	0,03458
2	0,39479	0,03491
3	0,42970	0,03512
4	0,46482	0,03518
5	0,50000	

Uit tabel XI ziet men, dat de gezochte kromme nauw aansluit bij de rechte lijn, die door

$$w = 0,326 + 0,0348x \dots\dots\dots (190)$$

wordt voorgesteld.

Het ligt nu voor de hand om na te gaan of een functie

$$w(x) = \alpha + \frac{1 - 2\alpha}{L} \cdot x \dots\dots\dots (191)$$

soms aan de integraalvergelijking voldoet. (191) substitueerende in (185), krijgt men na integratie een vergelijking, waaruit men α kan oplossen. Zal (191) werkelijk de algemeene oplossing zijn, dan moet α onafhankelijk van x blijken. De uitvoering der genoemde bewerkingen geeft

$$\alpha = \frac{\{(L-x)\sqrt{L(-x)^2+4r^2}-(L-x)^2\} - \{x\sqrt{x^2+4r^2}-x^2\}}{Lx^2 - \{2x-L\}\{x^2+4r^2\} - \frac{L(L-x)^2 - \{2(L-x)-L\}\{(L-x)^2+4r^2\}}{\sqrt{x^2+4r^2}} - \frac{L(L-x)^2 - \{2(L-x)-L\}\{(L-x)^2+4r^2\}}{\sqrt{(L-x)^2+4r^2}}} \quad (192)$$

Men ziet dus, dat α niet onafhankelijk van x is, hetgeen wij zullen uitdrukken door

$$\alpha = \alpha\left(\frac{r}{L}, \frac{x}{L}\right).$$

Het is verder duidelijk, dat

$$\alpha\left(\frac{r}{L}, \frac{x}{L}\right) = \alpha\left(\frac{r}{L}, \frac{L-x}{L}\right),$$

zooals daaruit blijkt, dat bij verwisselen van x en $(L - x)$ (192) ongewijzigd blijft. Voor $x/L = (L - x)/L = 1/2$ is de uitdrukking (192) in eerste instantie onbepaald. Toepassing van den regel van L'HOSPITAL geeft

$$\alpha \left(\frac{r}{L}, \frac{1}{2} \right) = \frac{(L^2 + 16r^2) (L^2 + 8r^2 - L \sqrt{L^2 + 16r^2})}{256r^4} \quad (193)$$

Ten slotte vindt men voor $r/L \approx 0$

$$\alpha \left(0, \frac{x}{L} \right) = \frac{x(L - x)}{2L^2}, \quad \dots\dots\dots (194)$$

in de onderstelling, dat x ook groot is ten opzichte van r .

Met behulp van deze formules hebben wij tabel XII berekend.

TABEL XII

$\alpha \left(\frac{r}{L}, \frac{x}{L} \right)$					
$r/L \backslash x/L$	10	2	1	0,25	0
0	0,4759091	0,3963046	0,3262380	0,1631190	0
0,2	0,4759167	0,3959445	0,3247135	0,1649489	$\frac{2}{25}$
0,4	0,4759141	0,3957635	0,3239510	0,1705989	$\frac{3}{25}$
0,5	0,4759143	0,3957406	0,3238563	0,171574	$\frac{1}{8}$

Men ziet dus, dat hoewel α niet onafhankelijk van x is, α bijna onafhankelijk is, zoolang $L < r$ of van dezelfde orde van grootte als r is. Men mag dus voor relatief korte buizen (191) beschouwen als de

oplossing van (185) en wel kan men dan b.v. voor α de waarde nemen, die (192) aanneemt voor $x = 0$ ¹⁾ en deze waarde is

$$\alpha\left(\frac{r}{L}, 0\right) = \frac{\sqrt{L^2 + 4r^2} - L}{2r + \frac{4r^2}{\sqrt{L^2 + 4r^2}}} \dots\dots\dots (195)$$

Nadert r/L tot ∞ , dan nadert $\alpha(r/L, 0)$ tot $1/2$; voor r zeer klein ten opzichte van L vindt men $\alpha(0,0) = r/L$.

Samenvattend komen wij nu tot een verloop van de „ $w(x)$ -kromme” bij verandering van de verhouding r/L , die weergegeven is in fig. 34, waarin L steeds = 1 en r van 0 tot ∞ gevarieerd gedacht is.

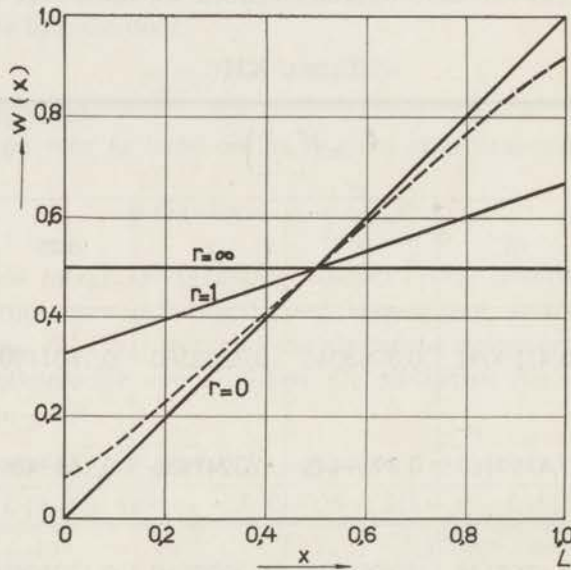


FIG. 34.

De gestippelde lijn geeft aan, hoe men zich kwalitatief voor b.v. $r = 0,05$ de kromme kan voorstellen.

¹⁾ Deze procedure hebben wij toegepast (zie Versl. Afd. Nat. Kon. Akad. Wet. Amst., 35, blz. 1023 (1926)), voordat ons de formules (193) en (194) met de hieruit volgende waarden van α bekend waren.

Substitueert men nu (191) in (183), dan vindt men

$$W = \frac{1-2\alpha}{3r^2L} \{4r^3 + (L^2 - 2r^2) \sqrt{L^2 + 4r^2} - L^3\} + \alpha + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1-\alpha}{2r^2} \{L^2 - L \sqrt{L^2 + 4r^2} + 2r^2\} \\ &\dots \end{aligned} \right\} \dots (196)$$

Vervangt men in (196) α door $\alpha(r/L, 0)$ volgens (195), dan komt er

$$W = \frac{128r^6 + 64r^5L + 48r^4L^2 + 14r^3L^3 - 2r^2L^4 - rL^5 - L^6}{6r^3L^3} \left. \begin{aligned} & \\ & \frac{(64r^5 + 32r^4L + 16r^3L^2 - rL^4 - L^5) \sqrt{L^2 + 4r^2}}{6r^3L^3} \end{aligned} \right\} (197)$$

Wij zullen nu nagaan, in hoeverre (197) een beeld geeft van de werkelijkheid. Hiertoe bepalen wij de waarde van W voor $r/L \approx \infty$, $r/L = 1$ en $r/L \approx 0$. Voor $r/L \approx \infty$ vinden wij $W = 1$ en dit is inderdaad het goede antwoord voor de ronde opening in den oneindig dunnen wand (zie (161)). Voor $r/L = 1$ volgt uit (197) $W = 0,6721$ en dat dit met groote benadering goed is, ziet men in door met behulp van tabel XI de W te berekenen uit de vergelijking

$$W = \frac{1}{2} w_{sr}(0) \cdot w(0) + w_{sr}(1) \cdot w(1) + \dots \left. \begin{aligned} & \dots + w_{sr}(9) \cdot w(9) + \frac{1}{2} w_{sr}(10) \cdot w(10) + w_{ss}(10), \end{aligned} \right\} \dots (198)$$

welke betrekking met (183) overeenstemt. Op deze wijze hebben wij $W = 0,67185$ gevonden, een waarde, die zeer weinig van de boven gevonden $W = 0,6721$ verschilt en dus laat zien met welke groote benadering (197) de oplossing van het probleem van de korte ronde buis voorstelt. Ten slotte toont men gemakkelijk aan, dat (197) voor $r/L \approx 0$ $W = 7r/(3L)$ geeft, hetgeen wil zeggen, dat zelfs voor de zeer lange buis de formule (197) een resultaat levert, dat slechts 12% afwijkt van de goede uitkomst.

In tabel XIII is in de tweede kolom W volgens (197) in afhankelijkheid van L/r berekend. De derde kolom geeft een goede benadering van de werkelijke W , die gevonden is door graphisch te interpoleren tusschen de twee „asymptoten” van het algemeene probleem:

$$\begin{aligned} & \log \{W \text{ volgens (197)}\} \text{ als functie van } \log(L/r) \\ \text{en} & \log \{8r/(3L)\} \text{ als functie van } \log(L/r). \end{aligned}$$

TABEL XIII

L/r	W uit (197)	W , interpol.	W uit (203)	W uit (169)
0	1	1	1	1
0,1	0,9524	0,952	0,9524	0,965
0,2	0,9092	0,909	0,9092	0,931
0,3	0,8699	0,870	0,8699	0,899
0,4	0,8341	0,834	0,8341	0,870
0,5	0,8013	0,801	0,8013	0,842
0,6	0,7712	0,771	0,7711	0,816
0,7	0,7435	0,743	0,7434	0,792
0,8	0,7179	0,718	0,7177	0,769
0,9	0,6941	0,694	0,6940	0,747
1,0	0,6721	0,672	0,6720	0,727
1,1	0,6516	0,652	0,6514	0,708
1,2	0,6324	0,632	0,6320	0,690
1,3	0,6145	0,614	0,6139	0,672
1,4	0,5976	0,598	0,5970	0,656
1,5	0,5818	0,582	0,5810	0,640
1,6	0,5669	0,567	0,5659	0,625
1,7	0,5528	0,553	0,5518	0,611
1,8	0,5394	0,540	0,5384	0,597
1,9	0,5267	0,527	0,5256	0,584
2,0	0,5147	0,516	0,5136	0,572
2,2	0,4924	0,493	0,4914	0,548
2,4	0,4720	0,473	0,4711	0,526
2,6	0,4534	0,454	0,4527	0,506
2,8	0,4363	0,437	0,4359	0,488
3,0	0,4204	0,421	0,4205	0,470
3,2	0,4058	0,407	0,4062	0,454
3,4	0,3921	0,394	0,3931	0,439
3,6	0,3794	0,381	0,3809	0,426
3,8	0,3675	0,370	0,3695	0,412
4,0	0,3563	0,359	0,3589	0,400
5		0,317	0,3146	0,348
6		0,283	0,2807	0,307
7		0,256	0,2537	0,276

TABEL XIII (vervolg)

L/r	W uit (197)	W , interpol.	W uit (203)	W uit (169)
8		0,234	0,2316	0,250
9		0,216	0,2131	0,229
10	0,1866	0,202	0,1973	0,210
12		0,175	0,1719	0,182
14		0,154	0,1523	0,160
16		0,138	0,1367	0,143
18		0,127	0,1240	0,129
20		0,117	0,1135	0,117
30		0,0817	0,0797	0,0817
40		0,0625	0,0613	0,0625
50		0,0506	0,0499	0,0506
60		0,0425	0,0420	0,0425
70		0,0367	0,0363	0,0367
80		0,0322	0,0319	0,0322
90		0,0288	0,0285	0,0288
100	0,02278	0,0260	0,0258	0,0260
(7/300 =	0,02333)	(8/300 =	0,02667)	
1000			0,002658	0,002660
(7/3000 =	0,002333)	(8/3000 =	0,002667)	
∞	$7r/(3L)$		$8r/(3L)$	$8r/(3L)$

De vierde kolom hebben wij als volgt berekend. Nadat ons de waarden (194) voor α bekend waren, waaruit bleek, dat α voor zeer kleine waarden van r/L zeer wel grooter dan r/L kon worden, indien wij maar niet vasthielden aan $x/L = 0$ (vergl. (195)), lag het voor de hand naar een dergelijke x/L te zoeken, dat voor zeer kleine r/L de W volgens (196) niet $7r/(3L)$, maar $8r/(3L)$ oplevert. Het is gemakkelijk aan te toonen, dat daarvoor noodig is

$$\alpha \left(0, \frac{x}{L} \right) = \frac{4r}{3L} \dots\dots\dots (199)$$

Substitueert men, al probeerende,

$$\frac{x}{L} = \frac{\beta r}{\beta r + L} \dots\dots\dots (200)$$

in (192) en laat men r/L tot 0 naderen, dan vindt men

$$\alpha \left(0, \frac{\beta r}{\beta r + L} \right) = \frac{\sqrt{\beta^2 + 4}}{2} \cdot \frac{r}{L} \dots\dots\dots (201)$$

Gelijkstelling van (199) en (201) geeft

$$\beta = \frac{2}{3} \sqrt{7} = 1,76383 \dots\dots\dots (202)$$

Als beste, „dubbel-asymptotische” oplossing van het probleem van de ronde buis nemen wij nu aan

$$W \text{ volgens (196), met } \alpha = \alpha \left(\frac{r}{L}, \frac{1,76383r}{1,76383r + L} \right) \dots (203)$$

Met behulp van (203) is de vierde kolom berekend. Men ziet, dat deze W zeer goed overeenstemt met de W , die door interpolatie verkregen is.

Wij blijven ons zeer wel bewust, dat (203) niet de oplossing van de vergelijkingen (183) en (185) is, en dat men in plaats van (200) wel andere functies voor x/L had kunnen nemen eveneens met een dubbel-asymptotisch eindresultaat. Nochtans gelooven wij, de waarheid door (203) en de vierde kolom in tabel XIII goed benaderd te hebben. Tot deze opinie draagt zonder twijfel de zeer goede overeenstemming tusschen de waarden $W = 0,67185$ (verkregen uit (198)), en $W = 0,6720$ (verkregen uit (203)) voor $r = L$ het hare bij.

Wij willen nog opmerken, dat de geïnterpoleerde W bepaald is, voordat aan een oplossing in den zin van (203) gedacht werd.

In de vijfde kolom van tabel XIII geven wij ten slotte de W volgens DUSHMAN (zie de vergelijkingen (163) en (169)). Men ziet, hoe deze W vrij groote afwijkingen van de door ons berekende vertoont. Als ruwe benadering kan echter in vele gevallen met (169) gerekend worden.

Alvorens deze § te besluiten, willen wij nog even strenger bewijzen, dat voor lange buizen met groote benadering $w(x) = x/L$ is. Gaat men van de integraalvergelijking (185) uit, dan behoeft men hiertoe slechts aan te toonen, dat (191), indien $r/L \approx 0$ is, goed aan (185) voldoet en wel zoo goed mogelijk, indien men $\alpha = 0$ neemt.

Men substitueere dus (191) in (185), integreere uit en ontwikkel de in het integratieresultaat optredende wortelvormen. Indien

men alle machten hooger dan 4 van r/x en $r/(L-x)$, die in deze ontwikkelingen optreden, verwaarloost, krijgt men de vergelijking

$$\alpha + \frac{1-2\alpha}{L} x = \alpha + \frac{1-2\alpha}{L} x + \alpha \left(\frac{r^3}{(L-x)^3} - \frac{r^3}{x^3} \right) + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1-2\alpha}{2L} \left(\frac{r^3}{x^2} - \frac{r^3}{(L-x)^2} \right), \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (204)$$

waaraan door een bepaalde keuze van α zoo goed mogelijk moet worden voldaan voor alle waarden van x . Is

$$r \ll x \ll L \text{ of } r \ll (L-x) \ll L,$$

dan gaat (204) over in

$$0 = -\alpha \frac{r^3}{x^3} + \frac{1-2\alpha}{2L} \cdot \frac{r^3}{x^2} \text{ of } 0 = \alpha \frac{r^3}{(L-x)^3} - \frac{1-2\alpha}{2L} \cdot \frac{r^3}{(L-x)^2} \quad (205), (206)$$

Aan (205) en (206) is zoo goed mogelijk *tegelijk* voldaan, indien men $\alpha = 0$ kiest. Immers, in beide vergelijkingen is de eerste term van het rechter lid zeer groot ten opzichte van den tweeden. Hiermede is inderdaad $w(x) = x/L$ voor lange buizen bewezen.

Wij prefereerden aan het begin van deze § het andere bewijs om de geleidelijke ontwikkeling van onze benaderingsoplossing niet door een vroegtijdig opstellen van (191) te verstoren. Bovendien zal het bewijs aan de hand der genormaliseerde beweging nog later te pas komen.

§ 25 — Afleiding van de formule van KNUDSEN voor de lange ronde buis

Men kan met de in § 23 verkregen formules gemakkelijk de formule van KNUDSEN, (159), afleiden. Men neme een willekeurige doorsnede van de practisch oneindig lange ronde buis en ga na hoeveel moleculen meer naar rechts door de doorsnede gaan dan naar links. Dit overschot per sec zal het gevraagde antwoord zijn. Om deze berekening uit te voeren moet men het aantal moleculen $2\pi r dx \cdot g(x)$ kennen, dat per sec den ring dx op de plaats x in de buis verlaat.

Beschouwt men eerst een ronde buis van *willekeurige* lengte en neemt men aan, dat $g(x)$ lineair verandert van een waarde v_1 , die overeenstemt met de dichtheid van het gas in het eerste vat, tot

een waarde 0, corresponderende met den stationnairen druk $p_2 = 0$ in het tweede vat, dan is

$$g(x) = \left(1 - \frac{x}{L}\right) v_1 \dots \dots \dots (207)$$

Neemt men de willekeurige doorsnede op de plaats x , dan kan men het overschot K uit de vergelijking

$$K = \pi r^2 \cdot g(0) \cdot w_{ss}(x) - \int_0^L 2\pi r d\xi \cdot g(\xi) \cdot w_{rs}(\xi - x) \dots (208)$$

of dank zij (207) uit

$$K = \pi v_1 \left\{ r^2 w_{ss}(x) - 2r \int_0^L \left(1 - \frac{\xi}{L}\right) w_{rs}(\xi - x) d\xi \right\} \dots (209)$$

berekenen. Deze betrekking hebben wij verkregen door te sommeren over de bijdragen van de schijf, gelegen aan de beginopening, en van alle elementaire ringen van de buis. Hierbij hebben wij gelet op de afspraak, die wij aan het einde van § 23 gemaakt hebben. De uitwerking van (209) geeft

$$K = \frac{\pi v_1}{6L} \left\{ x^3 + (L-x)^3 - \sqrt{x^2 + 4r^2}^3 - \sqrt{(L-x)^2 + 4r^2}^3 + \right. \\ \left. + 6r^2L + 16r^3 \right\}, (210)$$

een uitdrukking, die afhankelijk van x blijkt. Dit wil zeggen: de strooming kan niet stationnair zijn, er is plaatselijke ophooping van moleculen. Maar dan kan het niet anders of de onderstelling „ $g(x)$ is lineair” is foutief.

Neemt men nu echter weer aan, dat r zeer klein is ten opzichte van x en $(L-x)$, zoodat men alle machten van r/x en $r/(L-x)$ hooger dan de derden, optredende in de ontwikkeling der in (210) staande wortels, mag verwaarloozen, dan vereenvoudigt zich (210) direct tot

$$K = \frac{\pi v_1}{6L} \cdot 16r^3 = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 v_1,$$

het antwoord, dat wij zochten.

§ 26 — *Verband tusschen relatieve invaldichtheid en uitreewaarschijnlijkheid*

Het is nog interessant na te gaan, als zij niet lineair verloopt, hoe de functie $g(x)$ zich dan in het algemeen (d. w. z. voor een buis van willekeurige lengte) wel gedraagt.

In de eerste plaats kan men als volgt aantonen, dat $g(x)$ als functie van x uitgezet ook een middelpunt heeft. Men denke namelijk de twee zeer groote vaten, verbonden door de nauwe buis, alles tot denzelfden druk met moleculen gevuld. Plotseling „verft” men alle moleculen in het linker vat rood, in de buis wit en in het rechter vat blauw, maar laat het gas verder aan zich zelf over. Met verloop van den tijd verdwijnen alle witte moleculen in de twee oneindig groote vaten, het roode gas stroomt naar rechts, het blauwe naar links en wel onafhankelijk van elkaar, omdat in de buis geen onderlinge botsingen plaats hebben. De totale druk verandert echter nergens en dus is op de plaats x , als men overal in totaal n_1 moleculen per cm^3 denkt,

$$g_{\text{rood}}(x) + g_{\text{blauw}}(L - x) = \nu_1,$$

dank zij (3) en de definitie van $g(x)$ in § 25. Daar de roode en de blauwe stroom in niets verschillen dan in richting, heeft men dus algemeen

$$g(x) + g(L - x) = \nu_1,$$

of als men

$$\frac{g(x)}{\nu_1} = h(x) \dots\dots\dots (211)$$

schrijft,

$$h(x) + h(L - x) = 1; h\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{1}{2} \dots\dots\dots (212)$$

Ten slotte toonen wij aan, dat

$$h(x) \equiv w(L - x), \dots\dots\dots (213)$$

zoodat men alle resultaten van § 24 op de functie $h(x)$, die wij *relatieve invaldichtheid* zullen noemen, mag overbrengen.

Om te beginnen kan men (213) gemakkelijk langs streng mathematischen weg bewijzen en wel als volgt. De functie $g(x)$ voldoet aan de betrekking

$$2\pi r dx \cdot g(x) = \int_0^L 2\pi r d\xi \cdot g(\xi) \cdot w_{rr}(\xi - x) dx + \pi r^2 \nu_1 \cdot w_{sr}(x) dx \dots (214)$$

Immers, deze vergelijking zegt niets anders dan dat het aantal moleculen, dat per sec den ring $2\pi r dx$ verlaat, gelijk is aan het aantal, dat de ring van elders in denzelfden tijd ontvangt. Bedenkt men, dat volgens (180) en (181) $w_{sr}(v) = w_{rs}(v)$ is, en neemt men (211) in aanmerking, dan gaat (214) over in

$$h(x) = \int_0^L w_{rr}(\xi - x) \cdot h(\xi) d\xi + w_{rs}(x) \cdot \dots \dots \dots (215)$$

En dus is

$$h(L-x) = \int_0^L w_{rr}(\xi - (L-x)) \cdot h(\xi) d\xi + w_{rs}(L-x).$$

Met behulp van de substitutie $\xi = L - \eta$ vindt men

$$h(L-x) = - \int_L^0 w_{rr}(x - \eta) \cdot h(L - \eta) d\eta + w_{rs}(L-x)$$

of

$$h(L-x) = \int_0^L w_{rr}(\eta - x) \cdot h(L - \eta) d\eta + w_{rs}(L-x) \dots \dots (216)$$

Vergelijkt men (184) en (216), dan blijkt $h(L-x)$, opgevat als functie van x , aan dezelfde integraalvergelijking te voldoen als $w(x)$, waarmede dus (213) bewezen is.

Een meer algemeen bewijs van (213) kan men geven door over te gaan op een analogo probleem, dat men in de stralingstheorie kan stellen. Men denke de buis aan den linker kant afgesloten door een volkomen zwart stralende schijf, de wanden van de buis totaal diffuus reflecteerend behalve op de plaats x , waar één elementaire ring zwart straalt. Ten slotte zij de buis aan het rechter uiteinde geopend. Wij vragen naar de energie, die de schijf per sec aan den ring en die de ring aan de schijf toestuurt, niet alleen direct, maar langs alle mogelijke wegen. De reciprociteitsstelling van KIRCHHOFF ¹⁾ leert, dat die energieën gelijk zijn. Stralen ring en schijf beiden per sec een energie ν_1 per cm^2 uit, dan weten wij, dat de ring per cm^2 een bedrag $w(x)$. ν_1 aan het open uiteinde en dus een hoeveelheid

$$\{1 - \bar{w}(x)\} \cdot \nu_1 = \bar{w}(L-x) \cdot \nu_1$$

¹⁾ Zie b.v. H. A. LORENTZ: *Lessen over theoretische natuurkunde I. stralingstheorie* (Leiden, 1909).

aan de schijf toestuurt. Omgekeerd stuurt de schijf aan den ring per cm^2 dus ook een bedrag

$$w(L-x) \cdot v_1$$

toe en *dit* blijft gelden ook als de ring niet zwart, maar met een geringere intensiteit $g(x)$ straalt. Aangezien de ring per sec evenveel ontvangt als afgeeft, moet

$$w(L-x) \cdot v_1 = g(x)$$

of

$$w(L-x) = h(x)$$

zijn.

Verder is zonder meer duidelijk, waar in het bewijs nergens geometrische eigenschappen op den voorgrond treden, dat de stelling als volgt mag uitgebreid worden.

De waarschijnlijkheid, dat een molecule, zich bevindende op een of ander wandelement van een buis van willekeurige gedaante, ooit in het linker vat terugkeert zonder in het rechter geweest te zijn, is gelijk aan de relatieve invaldichtheid op dat element. Geheel algemeen geldt dus

$$h(x) \equiv w(L-x) \dots\dots\dots (213)$$

Het spreekt vanzelf, dat men (213) in deze algemeenheid ook kan bewijzen zonder van stralingstheorie te spreken, door het opstellen van een paar integraalvergelijkingen analoog aan (184) en (215).

Keeren wij tot onze ronde buis terug, dan leert (213), hoe spiegeling van de vier lijnen in fig. 34 ten opzichte van de loodlijn op de x -as door het punt $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de graphische voorstelling levert van de relatieve invaldichtheid, die een idee geeft van de verdeling van de moleculen in de buis.

§ 27 — De uittreewaarschijnlijkheid bij buizen van willekeurige doorsnede

Wij hebben in § 24 het probleem van de korte ronde buis ten naaste bij opgelost en het ligt voor de hand te vragen, in hoeverre het mogelijk is, de gevolgde methode toe te passen op buizen van andere doorsnede. Deze mogelijkheid hangt ten nauwste samen

met de opmerking, dat wij in het voorgaande nergens hebben behoeven te spreken van een bepaald punt van een elementairen ring der buis. Alle punten van zoo'n ring zijn namelijk volkomen gelijkwaardig en de waarschijnlijkheid voor een molecule om in het tweede vat te geraken hangt er niet van af, of het zich op een plaats A of een plaats B van zoo'n ring bevindt.

Anders is dit bij een buis met willekeurige doorsnede, hetgeen wij, dank zij onze ervaringen bij de ronde buis opgedaan, gemakkelijk aan het volgende bijzondere voorbeeld kunnen laten zien.

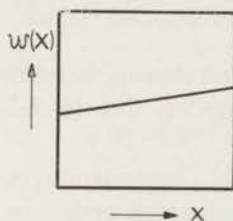


FIG. 36.

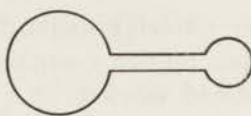


FIG. 35.

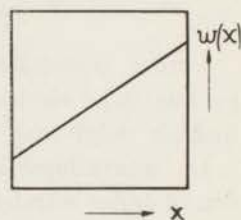


FIG. 37.

Laat fig. 35 de doorsnede van een korte buis weergeven. Deze bestaat dus uit een wijde en een nauwe ronde buis, over de geheele lengte verbonden door een nauwe spleetvormige ruimte. Is deze spleetvormige ruimte maar nauw genoeg, dan ziet men direct in, dat in het wijde ronde buisdeel $w(x)$ verloopt zooals in fig. 36, in het nauwe ronde zooals in fig. 37. Voor een bepaalde x vindt men dus op verschillende plaatsen van den omtrek verschillende waarden van $w(x)$ en het zal noodig zijn door een nieuwe veranderlijke de verschillende punten van den omtrek te fixeeren. Men krijgt ook dan weer een integraalvergelijking, die het probleem bepaalt, maar nu één met twee onafhankelijk veranderlijken, een probleem, dat in den regel bij de toepassing op bepaalde gevallen wel op onoverkomelijke moeilijkheden zal stuiten.

Door deze overwegingen geleid, ziet men gemakkelijk in, dat naast dat van de ronde buis slechts het vraagstuk van de vlakke buis volgens de beschreven eenvoudige methode te onderzoeken is.

Onder een *vlakke buis* zullen wij verstaan een buis met rechtehoekige doorsnede, waarvan de eene zijde a zoowel zeer groot is ten opzichte van de andere zijde b als ten opzichte van de lengte L

der buis. Dus

$$b \ll a \text{ en } L \ll a \dots\dots\dots (217)$$

(217) geeft de noodzakelijke voorwaarden, dat men inderdaad over den geheelen omtrek van de doorsnede met gelijkwaardige punten te maken heeft. Immers, het aantal moleculen, dat ooit botst tegen de smalle zijvlakken van de buis, moet willekeurig klein zijn ten opzichte van het totale aantal moleculen, dat in het tweede vat uitstroomt, en daarvoor is niet alleen noodig, dat b zeer klein is ten opzichte van a , maar bovendien, dat L zoo klein is in vergelijking met a , dat een op een willekeurige plaats intredend molecule naast zijn zigzagbeweging in de lengterichting van de buis tegelijkertijd zijwaarts kan bewegen over afstanden, vergelijkbaar met L , zonder de smalle zijvlakken van de buis ooit te bereiken.

Het probleem van deze vlakke buis zullen wij in § 28 naar het voorbeeld van de ronde buis behandelen.

Naast de buizen, waarbij oneindig veel punten van den omtrek van de doorsnede onderling niet gelijkwaardig zijn, en de twee genoemde typen, waarbij al die punten wel equivalent zijn, beschouwen wij nog een geval, waar die punten in twee groepen uiteenvallen, zoodanig, dat in elke groep de punten onderling gelijkwaardig zijn. De bedoelde buis is een ronde, waarin coaxiaal een massieve ronde as is geplaatst. (Voor de oneindig lange buis van dit type hebben wij in § 20 (zie formule (154) en tabel X) de W reeds bepaald.)

Het is interessant om aan deze buis quantitatief te laten zien, wat wij aan de hand van de figuren 35, 36 en 37 kwalitatief plausibel hebben gemaakt. De berekening verloopt namelijk zeer eenvoudig, als wij een korte ronde buis (met straal r) beschouwen, waarin over dezelfde lengte een as is geplaatst met een straal r_a , die zeer klein is ten opzichte van r . Dan toch zal een molecule, dat den buiswand verlaat, bijna geen kans hebben om op de as in te vallen en men kan voor $w(x)$ de uitdrukking (191) nemen. Evenzoo zal een molecule, dat de as verlaat, er nooit meer op terugkeeren, zoodat men direct kan schrijven

$$w_a(x) = \int_0^L w_{arr}(\xi - x) d\xi \cdot w(\xi) + w_{ars}(L - x) \dots (218)$$

$w_a(x)$ = de waarschijnlijkheid, dat een molecule op de plaats x van de as, ooit in het tweede vat zal komen zonder in het eerste terug geweest te zijn.

$w_{arr}(v) \delta v$ = de waarschijnlijkheid, dat een molecule, volgens de cosinuswet een ring $2\pi r_a dv$ van de as verlatende, direct gaat naar een ring $2\pi r \delta v$ van de buis, op een afstand v van den as-ring gelegen.

$w_{ars}(v)$ = de waarschijnlijkheid, dat een molecule, een ring $2\pi r_a dv$ van de as verlatende, direct gaat door een schijf

$\pi(r^2 - r_a^2)$ op een afstand v van den ring.

Wij berekenen nu eerst $w_{arr}(v)$ en $w_{ars}(v)$ om daarna met behulp van (218) $w_a(x)$ te bepalen. Het element $d\sigma$ van den as-ring bij A met normaal AC (zie fig. 38) stuurt aan het element $d\sigma'$ van den buisring bij

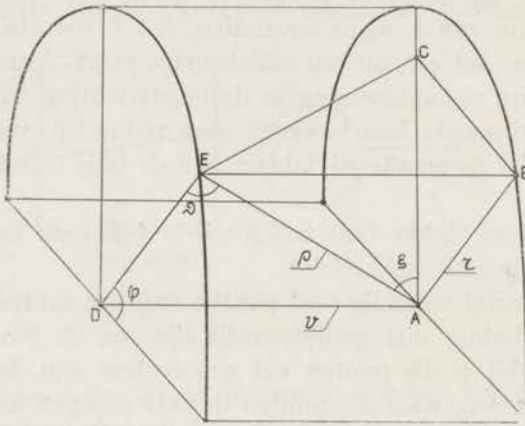


FIG. 38.

E per sec toe een aantal moleculeen

$$P \frac{\cos \zeta \cdot \cos \vartheta \cdot d\sigma \cdot d\sigma'}{\rho^2} = P \frac{r \sin \varphi \cdot r \cdot d\sigma \cdot r d\varphi \delta v}{\rho \cdot \rho \cdot \rho^2},$$

indien men aanneemt, dat $r_a \ll r$ is. En dus, aangezien $\rho^2 = r^2 + v^2$,

$$w_{arr}(v) \delta v = \frac{Pr^3 \delta v d\sigma}{\pi P d\sigma (r^2 + v^2)^2} \int_0^\pi \sin \varphi d\varphi = \frac{2r^3 \delta v}{\pi(r^2 + v^2)^2} \quad (219)$$

en

$$w_{ars}(v) = \int_v^\infty w_{arr}(v) \delta v = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} - \text{bg} \text{tg} \frac{v}{r} - \frac{rv}{r^2 + v^2} \right\} \dots \quad (220)$$

Substitutie van (219), (191) en (220) in (218) geeft

$$w_a(x) = \frac{1}{2} + \frac{w(x)}{\pi} \left\{ bg \operatorname{tg} \frac{x}{r} + \frac{rx}{r^2 + x^2} \right\} + \frac{(1 - 2\alpha)r^3}{\pi L \{r^2 + x^2\}} - \frac{w(L-x)}{\pi} \left\{ bg \operatorname{tg} \frac{L-x}{r} + \frac{r(L-x)}{r^2 + (L-x)^2} \right\} - \frac{(1 - 2\alpha)r^3}{\pi L \{r^2 + (L-x)^2\}} \quad (221)$$

Uit (221) volgt b.v. voor $r = L$ en $x = 0$, indien men van (190) gebruik maakt, naast

$$w(0) = 0,326 \qquad w_a(0) = 0,280.$$

Men ziet dus, hoe voor niet gelijkwaardige punten van den omtrek der doorsnede $w(x)$ verschillende waarden bezit.

De ronde buis met as verbindt als het ware de beide problemen der ronde en der vlakke buis, met dien verstande, dat voor $r_a/r \approx 0$ het vraagstuk der buis met as in dat der ronde, voor $r_a/r \approx 1$ in dat der vlakke buis overgaat.

Van belang is nog op te merken, dat voor lange buizen van willekeurige doorsnede op voldoende afstand van de openingen $w(x)$ wel over alle punten van den omtrek eenzelfde waarde bezit, omdat langs iedere beschrijvende lijn van den cylinder $w(x) = x/L$ is. Immers, beschouwt men een smalle strook van de buis, begrensd door twee dicht bij elkaar gelegen beschrijvende lijnen van den cylinder, dan kan men spreken van den gemiddelden afstand l , die een molecule, dat die strook verlaat, in de lengterichting van de buis voor- of achteruit beweegt alvorens op diezelfde strook terug te keeren. Het bewijs aan het begin van § 24 kan men onveranderd overnemen en men vindt $w(x) = x/L$ voor iedere strook apart en dus ook voor alle strooken samen. Dank zij deze eigenschap van $w(x)$ kon v. SMOLUCHOWSKI de formule (151) afleiden.

§ 28 — *Het probleem van de korte vlakke buis (spleet)*

Wij behandelen in deze § het probleem van de korte vlakke buis, die wij in § 27 hebben gedefinieerd en die dus voldoet aan de voorwaarden (217). Wij schrijven direct volgens (163) de uitkomst in den vorm

$$K = W.ab.v_1, \dots \dots \dots (222)$$

waarin W alleen een functie van b en L kan zijn, zooals men ge-

makkelijk uit de condities (217) besluit. Immers, deze bepalen, dat de doorgestroomde hoeveelheid gas evenredig met a is en dit is in (222) reeds expliciet uitgedrukt.

Wij zullen weer spreken van ringen en schijven. Een schijf is ook nu een doorsnede loodrecht op de lengterichting van de buis, terwijl door twee dicht bij elkaar gelegen schijven op den buiswand een ring is begrensd. De ring bestaat dus hier uit twee smalle reepen van een lengte a op een afstand b tegenover elkaar. Volgt men getrouw den gedachtengang van § 23 en § 24, dan komt men ook nu direct tot bruikbare uitkomsten.

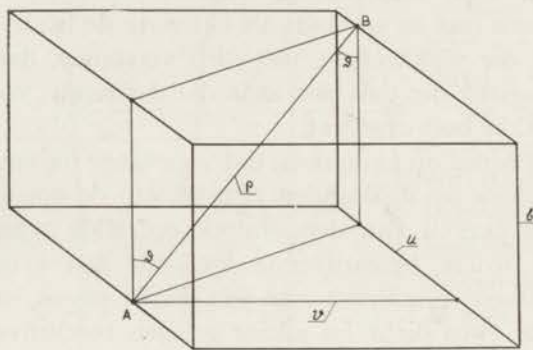


FIG. 39.

$d\sigma$ bij A (zie fig. 39) stuurt aan $d\sigma'$ bij B per sec toe

$$P \frac{\cos^2 \vartheta \cdot d\sigma \cdot d\sigma'}{\rho^2} = P \frac{b^2 \cdot dv du \cdot \delta v \delta u}{\rho^2 \cdot \rho^2}$$

Neemt men in aanmerking, dat $\rho^2 = v^2 + u^2 + b^2$, dan vindt men

$$Q_{rr}(v) dv \delta v = 2Pb^2 dv \delta v \int_{-\varepsilon a}^{(1-\varepsilon)a} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta u}{(v^2 + u^2 + b^2)^2} \quad (223)$$

waarin ε een willekeurig getal < 1 is en de factor 2 er aan herinnert, dat de ring uit twee reepen is samengesteld. Werkt men (223) uit, dan komt er

$$Q_{rr}(v) dv \delta v = \pi Pa \frac{b^2}{\sqrt{v^2 + b^2}} dv \delta v = \pi Pa \cdot y''(v) dv \delta v \quad (224)$$

Op de bekende wijze vindt men verder

$$Q_{rs}(v)dv = \pi Pa \left(1 - \frac{v}{\sqrt{v^2 + b^2}} \right) dv = -\pi Pa \cdot y'(v)dv, \quad (225)$$

$$Q_{ss}(v) = \pi Pa (\sqrt{v^2 + b^2} - v) = \pi Pa \cdot y(v), \quad \dots\dots\dots (226)$$

$$w_{rr}(v) \delta v = \frac{Q_{rr}(v) dv \delta v}{\pi P \cdot 2adv} = \frac{1}{2} \cdot y''(v) \delta v, \quad \dots\dots\dots (227)$$

$$w_{rs}(v) = \frac{Q_{rs}(v) dv}{\pi P \cdot 2adv} = -\frac{1}{2} \cdot y'(v), \quad \dots\dots\dots (228)$$

$$w_{sr}(v) dv = \frac{Q_{rs}(v) dv}{\pi P \cdot ab} = -\frac{1}{b} \cdot y'(v) dv, \quad \dots\dots\dots (229)$$

$$w_{ss}(v) = \frac{Q_{ss}(v)}{\pi P \cdot ab} = \frac{1}{b} \cdot y(v) \quad \dots\dots\dots (230)$$

Evenals aan het einde van § 23 zullen wij ook thans een afspraak maken over de functie y voor negatieve waarden van v . Weer kennen wij aan den wortelvorm voor negatieve v het negatieve teeken toe, maar bovendien moeten wij nu, om in overeenstemming met § 23 te blijven, $y(v)$ voor negatieve waarden van v definiëren door

$$y(v) = -(\sqrt{v^2 + b^2} - v)$$

Ontwikkelt men y/b , $-y'$ en by'' naar opklimmende machten van $\eta = b/v$ ($v > b$ gedacht), dan komt er

$$\frac{y}{b} = \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{8}\eta^3 + \frac{1}{16}\eta^5 - \dots\dots\dots (231)$$

$$-y' = \frac{1}{2}\eta^2 - \frac{3}{8}\eta^4 + \frac{5}{16}\eta^6 - \dots\dots\dots (232)$$

$$by'' = \eta^3 - \frac{3}{2}\eta^5 + \frac{15}{8}\eta^7 - \dots\dots\dots (233)$$

In fig. 40 zijn y/b , $-y'$ en by'' graphisch weergegeven.

Ook nu is de doorloopwaarschijnlijkheid W door (183) bepaald en $w(x)$ door

$$w(x) = \frac{1}{2b} \int_0^L \frac{b^3 w(\xi) d\xi}{\sqrt{(\xi-x)^2 + b^2}} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{L-x}{\sqrt{(L-x)^2 + b^2}} \right) \dots (234)$$

Waar wij hebben gezien, dat bij de korte ronde buis een lineaire functie van x , (191), zoo goed het ware verloop van $w(x)$ weergaf,

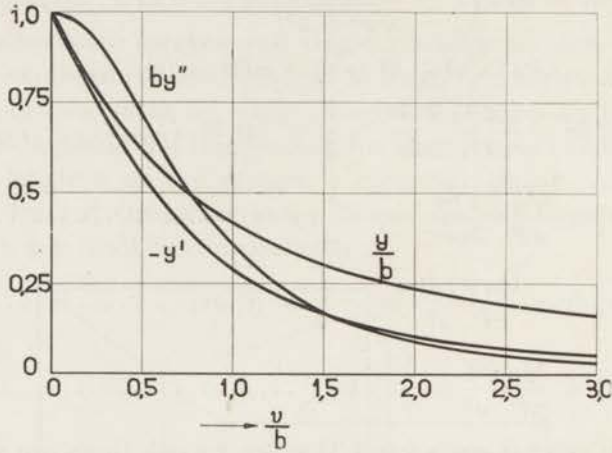


FIG. 40.

proberen wij ook nu door (191) aan (234) te voldoen. Lost men α uit het substitutieresultaat van (191) in (234) op, dan komt er

$$\alpha \left(\frac{b}{L}, \frac{x}{L} \right) = \frac{L - 2x - \sqrt{(L-x)^2 + b^2} + \sqrt{x^2 + b^2}}{2L - 4x - 2\sqrt{(L-x)^2 + b^2} + 2\sqrt{x^2 + b^2}} + \frac{L(L-x)}{\sqrt{(L-x)^2 + b^2}} - \frac{Lx}{\sqrt{x^2 + b^2}}, \quad (235)$$

dus weer een uitdrukking, die afhankelijk van x blijkt.

$$\alpha \left(\frac{b}{L}, \frac{x}{L} \right) = \alpha \left(\frac{b}{L}, \frac{L-x}{L} \right) \cdot \frac{1 - \frac{L}{\sqrt{L^2 + 4b^2}}}{L^3} \dots \dots \dots (236)$$

$$\alpha \left(0, \frac{x}{L} \right) = \frac{x(L-x)}{2x(L-x) + L^2} \dots \dots \dots (237)$$

$$\alpha \left(\frac{b}{L}, 0 \right) = \frac{L + b - \sqrt{L^2 + b^2}}{2(L + b - \sqrt{L^2 + b^2}) + \frac{L^2}{\sqrt{L^2 + b^2}}} \dots \dots (238)$$

Met behulp van deze formules hebben wij tabel XIV berekend.

TABEL XIV

$\alpha \left(\frac{b}{L}, \frac{x}{L} \right)$		
$x/L \backslash b/L$	1	0
0	0,31181	0
0,2	0,30641	$\frac{4}{33}$
0,4	0,30385	$\frac{6}{37}$
0,5	0,30354	$\frac{1}{6}$

Men ziet, dat ook nu, indien men maar zorgt, dat L niet veel grooter dan b is, α vrijwel onafhankelijk van x is.

Met behulp van de vergelijkingen (183), (191), (229) en (230) vindt men

$$W = \alpha \left(1 - \frac{b}{L} \ln \frac{L + \sqrt{L^2 + b^2}}{b} \right) - \frac{L}{2b} + \frac{\sqrt{L^2 + b^2}}{2b} + \frac{b}{2L} \ln \frac{L + \sqrt{L^2 + b^2}}{b} \quad (239)$$

De formules (239) en (235) leveren, onafhankelijk van de keuze van x , voor de opening in den oneindig dunnen wand (dus voor $b/L = \infty$) $W = 1$, zooals het behoort.

Tot op welke hoogte de combinatie van (239) en (238) bruikbare resultaten levert, leert het voorbeeld $b/L = 1$, waarbij wij gemakshalve $b = L = 20$ stellen.

In de eerste plaats hebben wij het benaderde verloop berekend van $w(x)$ op analoge wijze als wij dat in § 24 hebben gedaan, door dus de buis in breede ringen te verdeelen van $x = 0$ tot $x = 0,5$, van $x = 0,5$ tot $x = 1,5$, enz. De tien hierbij benodigde vergelijkingen zijn op geheel dezelfde wijze als de vergelijkingen (189)

opgebouwd en hebben een oplossing, die wij in tabel XV ondergebracht hebben.

TABEL XV

x	$w(x)$	$\Delta w(x)$
0	0,311524	0,017450
1	0,328974	0,017908
2	0,346882	0,018308
3	0,365190	0,018650
4	0,383840	0,018933
5	0,402773	0,019163
6	0,421936	0,019342
7	0,441278	0,019473
8	0,460751	0,019558
9	0,480309	0,019691
10	0,500000	

Men ziet, dat hier $w(x)$ niet zoo goed lineair verloopt, als dat bij de ronde buis uit tabel XI bleek. Aangezien echter b bij de vlakke buis de rol heeft overgenomen, die $2r$ bij de ronde vervulde, heeft men dus hier met een relatief langere buis te maken dan in § 24.

Berekent men met behulp van tabel XV en de met (198) corresponderende vergelijking de W , dan vindt men

$$W = 0,68433.$$

Substitueert men daarentegen in (239) en (238) de waarden $b = L = 20$ of $b = L = 1$, dan komt er

$$W = 0,6848.$$

De overeenstemming tusschen deze beide waarden voor W is weer boven verwachting goed.

Bij het probleem van de ronde buis hebben wij om een „dubbel-asymptotische” oplossing te vinden gesteund op de uitkomst $W = 8r/(3L)$ van KNUDSEN voor de lange ronde buis. Het ligt voor de hand hier ook naar een dergelijke oplossing te zoeken.

§ 29 — *Het probleem van de lange vlakke buis. Benaderingsoplossing van het vraagstuk der korte vlakke buis*

Wij gaan dus nu bepalen de W voor een lange vlakke buis. Dit is een buis, die voldoet aan de zonderlinge voorwaarden

$$b \ll a, L \ll a, b \ll L \dots\dots\dots (240)$$

Het spreekt vanzelf, dat praktische toepassing van het te verkrijgen resultaat a priori uitgesloten is, gezien de experimenteel niet te vervullen condities (240), waarvan de tweede ondanks de derde noodzakelijk blijft om het probleem „één-dimensionaal” te houden. Dit neemt niet weg, dat de uitkomst voor ons van belang zal zijn om de richting aan te geven, waarin wij het resultaat (239), (235) moeten leiden door een geschikte keuze van de x .

Op overeenkomstige wijze te werk gaande als in § 25 stellen wij weer

$$g(x) = \left(1 - \frac{x}{L}\right) v_1 \dots\dots\dots (241)$$

en
$$K = ab \cdot g(0) \cdot w_{ss}(x) - \int_0^L 2a d\xi \cdot g(\xi) \cdot w_{rs}(\xi - x) \dots (242)$$

Men begrijpt na al het voorgaande, dat voor korte buizen (242) geen waarde voor K zal geven, die onafhankelijk van x is; wij moeten alleen uitmaken of K bijna onafhankelijk wordt, indien wij b/L willekeurig klein maken.

Uit (242), (241), (230) en (228) vindt men

$$K = \frac{av_1}{2L} \left\{ (L-x)\sqrt{(L-x)^2 + b^2} - (L-x)^2 + x\sqrt{x^2 + b^2} - x^2 - 2b^2 \ln b + b^2 \ln(L-x + \sqrt{(L-x)^2 + b^2}) + b^2 \ln(x + \sqrt{x^2 + b^2}) \right\} \dots (243)$$

Laat men b/L tot 0 naderen, dan wordt in eerste instantie

$$K = \frac{b}{2L} \left\{ 1 + \ln \frac{4(L-x)x}{b^2} \right\} \cdot ab v_1 \dots\dots\dots (244)$$

Verwaarloost men verder 1 naast de logaritmme, dan komt er dank zij (222)

$$W = W\left(\frac{x}{L}\right) = \frac{b}{2L} \ln \frac{4(L-x)x}{b^2} \dots\dots\dots (245)$$

Deze uitdrukking schijnt allerminst onafhankelijk van x te zijn, zal het echter toch blijken. Immers, wij willen laten zien, dat de substitutie van (241) in (242) een resultaat geeft onafhankelijk van x onder voorbehoud, dat b willekeurig klein is ten opzichte van L en dat wij slechts punten beschouwen op voldoende afstand van de uiteinden van de buis, evenals wij dat in § 25 gedaan hebben. Maar dan mag ons onderzoek toch zeker geslaagd heeten, indien wij b/L steeds zoo klein kunnen kiezen, dat voor $x/L = \delta$ het quotiënt $W(x/L)/W(1/2)$ minder dan ε van 1 verschilt, als δ en ε willekeurig kleine grootheden zijn. Stelt men dus

$$\frac{W(\delta)}{W(\frac{1}{2})} = \frac{\ln \frac{4(L-L\delta)L\delta}{b^2}}{\ln \frac{L^2}{b^2}} = 1 - \varepsilon,$$

dan vindt men, dat

$$\frac{b}{L} < 4 \left\{ \delta (1 - \delta) \right\}^{\frac{1}{2\varepsilon}} \dots (246)$$

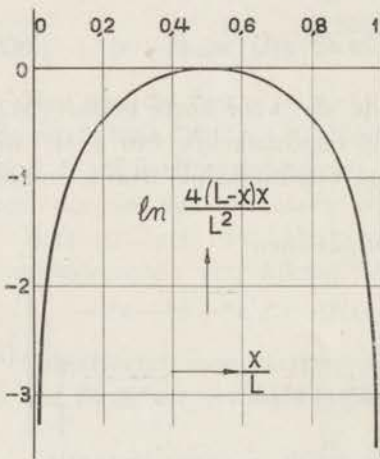


FIG. 41.

moet zijn om aan de gestelde conditie te voldoen. Men ziet, dat b/L wel zeer klein gemaakt moet worden om bij gegeven δ en ε het doel te bereiken, maar hier is principieel niets op tegen.

Ook graphisch is gemakkelijk in te zien, dat $W(x/L)$ bijna onafhankelijk van x wordt, indien men b/L maar klein of L/b maar groot genoeg maakt. Immers, de logaritme kan geschreven worden als

$$\ln \frac{4(L-x)x}{L^2} + \ln \frac{L^2}{b^2} \dots \dots \dots (247)$$

Hiervan is het eerste deel een functie, die niet van b afhangt en waarvan het verloop in fig. 41 is afgebeeld.

Telt men bij deze functie $\ln(L^2/b^2)$ op, dan komt dat neer op een naar boven verschuiven van de kromme in fig. 41. De kromme behoudt bij toenemen van L/b voortdurend hare gedaante, zoodat het verschil van twee bepaalde ordinaten, absoluut genomen, constant blijft. Ten opzichte van die ordinaten zelf wordt het verschil echter hoe langer hoe kleiner en dit was, hetgeen wij wenschten aan te toonen.

Men mag dus zeggen: $W(x/L)$ neemt bijna overal de waarde $W(1/2)$ aan, en voor een zeer lange vlakke buis geldt

$$W = \frac{b}{2L} \ln \frac{L^2}{b^2} = \frac{b}{L} \ln \frac{L}{b} \dots\dots\dots (248)$$

of, indien men slechts zoo benadert als in (244),

$$W = \frac{b}{L} \left(\frac{1}{2} + \ln \frac{L}{b} \right) \dots\dots\dots (249)$$

Gaat men na, wat (239) en (238) geven voor de W , indien men b zeer klein ten opzichte van L kiest, dan komt er

$$W = \frac{b}{2L} \left(\frac{5}{2} + \ln 2 + \ln \frac{L}{b} \right), \dots\dots\dots (250)$$

of, indien men verder benadert

$$W = \frac{b}{2L} \ln \frac{L}{b} \dots\dots\dots (251)$$

Men ziet dus, dat de formules (239) en (238) voor zeer, zeer lange buizen een W geven, die slechts 50% van de werkelijke W afwijkt, een resultaat, dat alleszins bevredigend is en een steun mag heeten voor het goed aansluiten van (239) en (238) aan de werkelijkheid in het geval van de kortere buizen.

Door ook nu de x in $x(b/L, x/L)$ op een geschikte wijze te kiezen, kan men zorgen, dat voor zeer kleine b/L (239) juist (248) oplevert in plaats van (251). Uit (239) kan men gemakkelijk afleiden, dat hiervoor noodig is

$$x\left(0, \frac{x}{L}\right) = \frac{b}{2L} \ln \frac{L}{b} \dots\dots\dots (252)$$

Substitueert men

$$\frac{x}{L} = \frac{\gamma b \ln \frac{L}{b}}{L + \gamma b \ln \frac{L}{b}} \dots\dots\dots (253)$$

in (235) en laat men b/L tot 0 naderen, dan krijgt men

$$\alpha \left(0, \frac{\gamma b \ln \frac{L}{b}}{L + \gamma b \ln \frac{L}{b}} \right) = \frac{\gamma b}{L} \ln \frac{L}{b} \dots\dots\dots (254)$$

Gelijkstelling van (252) en (254) geeft $\gamma = 1/2$.

Wij beschouwen nu als een geschikte „dubbel-asymptotische” oplossing van ons probleem

$$\left. \begin{array}{l} W \text{ volgens (239), met } \alpha = \alpha \left(\frac{b}{L}, \frac{b \ln \frac{L}{b}}{2L + b \ln \frac{L}{b}} \right) \\ \text{voor } b \leq L \\ W \text{ volgens (239), met } \alpha = \alpha \left(\frac{b}{L}, 0 \right) \\ \text{voor } b \geq L \end{array} \right\} \dots\dots\dots (255)$$

De bijvoeging „voor $b \geq L$ ” dient om negatieve waarden van x te vermijden.

Met behulp van (255) hebben wij tabel XVI berekend.

Wij moeten, aan het einde van het probleem der vlakke buis gekomen, niet uit het oog verliezen, dat de verschillende verwaarloozingen in deze § van een relatief geheel andere orde van grootte zijn dan de verwaarloozingen, in § 24 en § 25 aangebracht. Het beste realiseert men zich dit door in (246) een paar niet eens zoo heel kleine waarden voor δ en ε te substitueeren.

TABEL XVI

L/b	W uit (255)	L/b	W uit (255)	L/b	W uit (255)
0	1	1,3	0,6321	3,2	0,4439
0,1	0,9525	1,4	0,6168	3,4	0,4318
0,2	0,9096	1,5	0,6024	3,6	0,4205
0,3	0,8710	1,6	0,5888	3,8	0,4099
0,4	0,8362	1,7	0,5760	4	0,3999
0,5	0,8048	1,8	0,5640	5	0,3582
0,6	0,7763	1,9	0,5525	6	0,3260
0,7	0,7503	2,0	0,5417	7	0,3001
0,8	0,7266	2,2	0,5215	8	0,2789
0,9	0,7049	2,4	0,5032	9	0,2610
1,0	0,6848	2,6	0,4865	10	0,2457
1,1	0,6660	2,8	0,4712		
1,2	0,6485	3,0	0,4570	∞	$\frac{b}{L} \ln \frac{L}{b}$

§ 30 — *Formules voor conische buizen*

Ten slotte maken wij enkele opmerkingen over conische buizen.

Denkt men zich een lange ronde buis, die slechts een weinig van den cilindervorm afwijkt, dan ligt het voor de hand, overeenkomstig (155)

$$V = \frac{p_1 - p_2}{\Omega \sqrt{d}}; \quad \Omega = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \int_0^L \frac{dx}{r^3} \dots\dots\dots (256)$$

te schrijven ¹⁾.

Is de buis conisch, dan is

$$r = r_1 - x \operatorname{tg} \varphi; \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{r_1 - r_2}{L} \dots\dots\dots (257)$$

¹⁾ M. KNUDSEN: Ann. d. Physik, 28, blz. 75 (1909).

en (256) geeft

$$\Omega = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\bar{r}L}{r_1^2 r_2^2}; \quad \bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} \dots\dots\dots (258)$$

In de door ons ingevoerde schrijfwijze vindt men dus voor de lange conische buis

$$K = \frac{8r_2^2}{3rL} \cdot \pi r_1^2 \cdot v_1 - \frac{8r_1^2}{3rL} \cdot \pi r_2^2 \cdot v_2 \dots\dots\dots (259)$$

of

$$K = W_1 \cdot \pi r_1^2 \cdot v_1 - W_2 \cdot \pi r_2^2 \cdot v_2 \dots\dots\dots (260)$$

Men ziet dus, dat men met twee verschillende doorloopwaarschijnlijkheden te maken heeft, al naar gelang een molecule van links of van rechts de buis binnentreedt.

In de tweede plaats geven wij de formules, die noodig zijn om het probleem van de korte ronde conische buis met behulp van een integraalvergelijking op te lossen. Wij volstaan met het geven der resultaten, omdat de berekeningen zeer eenvoudig naar het voorbeeld van § 23 zijn uit te voeren.

Wijzen de indices r' , r , r'' , s' , s , s'' op ringen en schijven van de conische buis, waarvan de stralen steeds aan de ongelijkheden

$$r' < r < r''$$

voldoen, en zijn verder de afstanden v gemeten langs de beschrijvende lijnen van den kegel, dan is

$$r' = r - v \sin \varphi; \quad r'' = r + v \sin \varphi, \dots\dots\dots (261)$$

$$Q_{rrr}(v) dv \delta v = \frac{\pi^2 P}{2} \cos^2 \varphi \left\{ 2 + \frac{v^3}{\sqrt{v^2 + 4rr'}^3} - \frac{3v}{\sqrt{v^2 + 4rr'}} \right\} dv \delta v, \quad (262)$$

$$Q_{rrr}(v) dv \delta v = \frac{\pi^2 P}{2} \cos^2 \varphi \left\{ 2 + \frac{v^3}{\sqrt{v^2 + 4rr''}^3} - \frac{3v}{\sqrt{v^2 + 4rr''}} \right\} dv \delta v, \quad (263)$$

$$\begin{aligned} Q_{rst}(v) dv &= dv \int_v^{r/\sin\varphi} Q_{rrr}(v) \delta v = \\ &= \pi^2 P \left\{ \cos^2 \varphi \left(\frac{v^2}{\sqrt{v^2 + 4rr'}} - v \right) + \frac{r^2 + rr'}{\sqrt{v^2 + 4rr'}} - r \sin \varphi \right\} dv \dots (264) \end{aligned}$$

en
$$Q_{rs''}^*(v) dv = dv \int_v^\infty Q_{rs''}(v) \delta v =$$

$$= \pi^2 P \left\{ \cos^2 \varphi \left(\frac{v^2}{\sqrt{v^2 + 4rr''}} - v + 2r \sin \varphi \right) + \frac{r^2 + rr''}{\sqrt{v^2 + 4rr''}} - r \sin \varphi \right\} dv \quad (265)$$

Wij schrijven $Q_{rs''}^*(v)$ ter onderscheiding van $Q_{rs''}(v)$, omdat, indien φ niet oneindig klein is, naar den geopenden kant van den kegel steeds een eindig aantal moleculen uit de buis treedt, zonder op den wand in te vallen. Dit drukken wij uit door de vergelijking

$$Q_{rs''}(v) dv = Q_{rs''}(\infty) dv + Q_{rs''}^*(v) dv \dots\dots\dots (266)$$

Stelt men in (266) $v = 0$, dan komt er

$$Q_{rs''}(0) dv = Q_{rs''}(\infty) dv + Q_{rs''}^*(0) dv, \dots\dots\dots (267)$$

terwijl

$$Q_{rs''}(0) dv + Q_{rs'}(0) dv = 2\pi^2 Pr dv \dots\dots\dots (268)$$

niets anders zegt, dan dat de ring $2\pi r dv$ al zijn moleculen naar beide zijden de buis in zendt. $Q_{rs'}(0) dv$ vindt men uit (264), $Q_{rs''}^*(0) dv$ uit (265). (268) geeft dan $Q_{rs''}(0) dv$ en met behulp van (267) komt er

$$Q_{rs''}(\infty) dv = 2\pi^2 Pr \sin^3 \varphi dv \dots\dots\dots (269)$$

Ten slotte leveren (266), (269) en (265)

$$Q_{rs''}(v) dv = \pi^2 P \left\{ \cos^2 \varphi \left(\frac{v^2}{\sqrt{v^2 + 4rr''}} - v \right) + \frac{r^2 + rr''}{\sqrt{v^2 + 4rr''}} + r \sin \varphi \right\} dv. \quad (270)$$

(270) kan men ook direct uit (264) afleiden, indien men r' door r'' en φ door $-\varphi$ vervangt (φ steeds > 0 gedacht).

$$Q_{rs''}(v) dv = Q_{s''r}(v) dv,$$

$$Q_{ss''} = Q_{s''s} = \int_v^{r''} Q_{s''r}(v) dv = \frac{\pi^2 P}{2} \left\{ 2rr'' - v\sqrt{v^2 + 4rr''} + v^2 \right\}; \quad (271)$$

evenzoo

$$Q_{ss'} = Q_{s's} = \frac{\pi^2 P}{2} \left\{ 2rr' - v\sqrt{v^2 + 4rr'} + v^2 \right\} \dots \quad (272)$$

Het is duidelijk, dat de formules (262), (263), (264), (270), (271), en (272) voor $\varphi = 0$ paarsgewijze in (174), (173) en (172) overgaan.

Ook voor $\varphi = \pi/2$ leiden ze tot gemakkelijk te verifiëren uitkomsten.

Met behulp van deze formules kan men nu gemakkelijk de integraalvergelijking opstellen, die het probleem van de conische buis bepaalt.

HOOFDSTUK IV

OVER DE MIDDELWAARDEN VAN RECHTE EN KROMLIJNIGE KOORDEN VAN MEETKUNDIGE LICHAMEN ¹⁾

§ 31 — *Een stelling over de middelwaarden van rechte koorden van meetkundige lichamen*

In § 13, hoofdstuk II, zijn wij door vergelijking van de formules (86) en (92) tot het resultaat gekomen, dat de gemiddelde koorde binnen een oneindig lange ronde cylinderbuis gelijk is aan den diameter van de buis. Een middelen over alle mogelijke richtingen (d. w. z. een omslachtige integratie) was daarbij overbodig; het resultaat kwam als het ware automatisch voor den dag.

Men zal in dit hoofdstuk zien, hoe deze uitkomst een bijzonder geval is van een zeer algemeene stelling over de middelwaarden van koorden en hoe deze stelling op eenvoudige wijze kan worden afgeleid.

Men denke zich een groot aantal punten willekeurig over de ruimte verdeeld en neme aan, dat alle punten met dezelfde constante snelheid u zich in alle mogelijke richtingen rechtlijnig bewegen, zonder elkaar te beïnvloeden. Deze willekeurige verdeling brengt mede, dat uit een bolvormig ruimte-element in iedere richting gemiddeld per sec een even groot aantal punten uittreedt. Beschouwt men echter een klein vlakke-element dS , dan fixeert zijn normaal een bepaalde richting in de ruimte en het is gemakkelijk in te zien, dat het aantal punten, dat dS passeert in een richting,

¹⁾ P. CLAUSING: Versl. Afd. Nat. Kon. Akad. Wet. Amst., **36**, blz. 863 (1927); Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wet. Amst., **30**, blz. 860 (1927); Christ. Huyg., **7**, blz. 126 (1927—1928).

die een hoek ϑ met de normaal insluit, niet meer van de richting onafhankelijk, maar evenredig met $\cos \vartheta$ is. De cosinuswet geldt ¹⁾.

Neemt men aan, dat er in de volume-eenheid gemiddeld overal n punten aanwezig zijn, dan valt het gemakkelijk het aantal punten $v dS$ te berekenen, dat per tijdseenheid in het geheel (d. w. z. over alle richtingen gesommeerd) het vlakke-element van de eene zijde naar de andere passeert. Door invoering van poolcoördinaten (ϑ, φ, r) vindt men

$$v dS = \int_0^u \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(2 \pi r \sin \vartheta \cdot r d\vartheta \cdot dr \right) n \cdot \frac{\cos \vartheta dS}{4\pi r^2}$$

of

$$v = \frac{1}{4} n u \dots\dots\dots (273)$$

Deze vergelijking (zie (3), § 1), waarin echter n en u op moleculen betrekking hadden en u niet een constante, maar de gemiddelde snelheid voorstelde, hebben wij in de voorgaande hoofdstukken veelvuldig ontmoet; zij speelde daar steeds een belangrijke rol ²⁾.

Men denke nu een voor de punten doordringbaar gesloten

¹⁾ De cosinuswet hebben wij in noot 3 op blz. 106 uitvoerig toegelicht.

²⁾ Vanwege haar belang lijkt het ons gewenscht een zeer eenvoudig bewijs van (273) hier nog in te voegen.

Men vrage hiertoe naar het aantal punten (moleculen), dat in den tijd dt een bepaald punt P op een bepaalden afstand (begrepen tusschen r en $r + dr$) passeert.

Dit aantal is in de eerste plaats gegeven door

$$\left\{ u dt \cdot 2\pi r dr \left(n \frac{d\Omega}{\Omega} \right) \right\} \cdot \frac{\Omega}{d\Omega} \dots\dots\dots (1')$$

waarbij men zich gemakkelijk overtuigt, dat de beide differentialen $d\Omega$ van den volledige ruimtehoek Ω aan elkaar gelijk moeten worden genomen.

In de tweede plaats krijgt men het gezochte antwoord, indien men het aantal punten, dat het oppervlak van een bol met middelpunt P en straal r in den tijd dt van buiten af treft, naar r differentieert:

$$d(4\pi r^2 \cdot v dt) = 8\pi r dr \cdot v dt \dots\dots\dots (2')$$

Gelijkstelling van (1') en (2') geeft (273).

lichaam met den inhoud V en het oppervlak S en beschouwe de volgende vergelijking

$$S \cdot \frac{1}{4} n u \cdot \frac{\bar{\rho}}{u} = V n. \dots\dots\dots (274)$$

$S \cdot \frac{1}{4} n u$ is het aantal punten, dat in de eenheid van tijd in het lichaam binnentreedt; is $\bar{\rho}$ de gemiddelde weg, dien de punten binnen het lichaam afleggen, dan is $\bar{\rho}/u$ de gemiddelde tijd, dien de punten binnen het oppervlak vertoeven, en het linker lid van (274) geeft het aantal punten, dat gemiddeld in het volume aanwezig is. Dit aantal is echter ook bepaald door $V \cdot n$. Gelijkstelling geeft (274), welke formule vereenvoudigd kan worden tot

$$\bar{\rho} = \frac{4V}{S} \cdot u^1) \dots\dots\dots (275)$$

Met behulp van (275) kan men dus de gemiddelde koorde van een willekeurig lichaam berekenen. Het is duidelijk, dat (275) ook geldt voor een lichaam, begrensd door meerdere gesloten oppervlakken.

Past men (275) toe op een oneindig lange ronde cylinderbuis, dan komt direct het resultaat van § 13, hoofdstuk II, voor den dag. De hier gegeven afleiding is zelfs nog veel eenvoudiger dan de diffusiebeschouwing, die ons vroeger tot het resultaat voerde.

De stelling (275) laat zich gemakkelijk uitbreiden op ruimten van andere dimensies. In een m -dimensionale ruimte is

$$v_m dS_m = \int_0^u \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \Omega_{m-1} (r \sin \vartheta)^{m-2} \cdot r d\vartheta \cdot dr \right\} n \cdot \frac{\cos \vartheta dS_m}{\Omega_m r^{m-1}}$$

of

$$v_m = \frac{1}{m-1} \cdot \frac{\Omega_{m-1}}{\Omega_m} \cdot n u. \dots\dots\dots (276)$$

¹⁾ Aanvankelijk is ons ontgaan (zie de in noot 1 op blz. 155 geciteerde verhandelingen), dat de formule (275) reeds vroeger door CLAUDIUS, zij het langs een eenigszins anderen weg, is afgeleid. Hij paste haar toe om de gemiddelde vrije weglengte van een gasmolecule te berekenen. S stelde hierbij het oppervlak van den wand van het vat vermeerderd met dat van de werkingsfeeren van de moleculen voor. (R. CLAUDIUS: Die mechanische Wärmetheorie, dritter Band, Abschnitt II (Braunschweig, 1889—1891).)

Ω_m is de volledige ruimtehoek in de m -dimensionale ruimte. Op overeenkomstige wijze als in het voorgaande vindt men dus

$$\bar{\rho}_m = (m - 1) \frac{\Omega_m}{\Omega_{m-1}} \cdot \frac{V_m}{S_m} = \lambda_m \frac{V_m}{S_m} \dots \dots \dots (277)$$

V_m is de „inhoud” van het gesloten m -dimensionale gebied, dat begrensd is door het $(m - 1)$ -dimensionale gebied S_m .

Indien men bedenkt, dat de „inhoud” en het „oppervlak” van den m -dimensionalen bol respectievelijk gegeven zijn door

$$V_{b,m} = \frac{\pi^{\frac{m}{2}}}{\Gamma\left(\frac{m}{2} + 1\right)} R^m \quad \text{en} \quad S_{b,m} = \frac{m \pi^{\frac{m}{2}}}{\Gamma\left(\frac{m}{2} + 1\right)} R^{m-1}, \quad (278), (279)$$

dan is het duidelijk, dat

$$\Omega_m = \frac{m \pi^{\frac{m}{2}}}{\Gamma\left(\frac{m}{2} + 1\right)} \dots \dots \dots (280)$$

Voor even m is

$$\Gamma\left(\frac{m}{2} + 1\right) = \left(\frac{m}{2}\right)! = \frac{m!!}{2^{\frac{m}{2}}} \cdot \sqrt{2}; \quad \dots \dots (281)$$

voor oneven m is

$$\Gamma\left(\frac{m}{2} + 1\right) = \frac{m!!}{2^{\frac{m-1}{2}}} \cdot \sqrt{\pi}, \quad \dots \dots (282)$$

indien wij algemeen

$$m \cdot (m - 2) \cdot (m - 4) \cdot \dots \dots \dots 6 \cdot 4 \cdot 2$$

of

$$m \cdot (m - 2) \cdot (m - 4) \cdot \dots \dots \dots 5 \cdot 3 \cdot 1$$

door

$$m!!$$

met

$$(-1)!! = 0!! = 1$$

voorstellen ¹⁾. Verstaat men in het volgende onder k steeds een even getal, dan vindt men uit (277), (280), (281) en (282)

$$\lambda_k = \frac{(k-1)!!}{(k-2)!!} \cdot \pi, \dots \dots \dots \lambda_{k+1} = \frac{k!!}{(k-1)!!} \cdot 2 \dots (283)$$

¹⁾ Deze schrijfwijze is ook aangenomen in RIEMANN-WEBERS Differentialgleichungen der Physik, I, blz. 16 (Braunschweig, 1925).

TABEL XVII

k	λ_k	λ_{k+1}
0		2
2	π	4
4	$(3/2).\pi$	16/3
6	$(15/8).\pi$	32/5
.....
∞	∞	∞

Alvorens een paar toepassingen te geven, zullen wij (275) eerst op meer mathematische wijze afleiden. De definitie van $\bar{\rho}$ luidt

$$\bar{\rho} = \frac{\int \int_{\frac{s}{2}}^{\Omega} \rho \cos \vartheta d \Omega d S}{\int \int_{\frac{s}{2}}^{\Omega} \cos \vartheta d \Omega d S} \dots \dots \dots (284)$$

Bedenkt men, dat $d \Omega = d\vartheta \sin \vartheta d\varphi$ en dat $\rho \cos \vartheta dS$ een zich in de richting ϑ uitstrekkend volume-element dV op het grondvlak dS en met een lengte ρ voorstelt, dan vindt men

$$\bar{\rho} = \frac{\int \int_{\frac{s}{2}}^{\Omega} d V d \Omega}{2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta d \vartheta} = \frac{2 V \cdot \frac{4\pi}{2}}{S \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2}} = \frac{4 V}{S}$$

De factor 2 in den teller voor V is aangebracht, omdat bij de integratie over het geheele oppervlak S ieder element dV tweemaal voorkomt.

De bewijsvoering voor meerdimensionale ruimten verloopt geheel analoog.

Wij zullen nu de formules (277) en (283) op een paar bijzondere gevallen toepassen. In de eerste plaats bepalen wij de gemiddelde koorde van een m -dimensionalen bol. Met behulp van (278) en (279) vinden wij respectievelijk voor $m = k$ en $m = k + 1$

$$\rho_{b,k} = \frac{(k-1)!!}{k!!} \cdot \pi R, \dots \bar{\rho}_{b,k+1} = \frac{k!!}{(k+1)!!} \cdot 2R. \dots \quad (285), (286)$$

Voor oneindig groote k is

$$\lim_{k=\infty} \bar{\rho}_{b,k} = 0, \dots \lim_{k=\infty} \bar{\rho}_{b,k+1} = 0, \dots \quad (287)$$

omdat de beide oneindige reeksen

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{6} + \dots \quad \text{en} \quad \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} + \dots$$

divergent zijn en dus de oneindige producten

$$\frac{(k-1)!!}{k!!} = \left(1 - \frac{1}{2}\right) \left(1 - \frac{1}{4}\right) \left(1 - \frac{1}{6}\right) \dots$$

en

$$\frac{k!!}{(k+1)!!} = \left(1 - \frac{1}{3}\right) \left(1 - \frac{1}{5}\right) \left(1 - \frac{1}{7}\right) \dots$$

naar 0 convergeeren. Schrijven wij de formule van Wallis in den vorm

$$\pi = \lim_{k=\infty} \frac{2 \{k!!\}^2}{\{(k-1)!!\}^2 (k+1)}, \dots \quad (288)$$

dan volgt

$$\lim_{k=\infty} \bar{\rho}_{b,k} = \lim_{k=\infty} \frac{(k-1)!!}{k!!} \cdot \frac{2 \{k!!\}^2 R}{\{(k-1)!!\}^2 (k+1)} = \lim_{k=\infty} \frac{k!!}{(k+1)!!} \cdot 2R = \lim_{k=\infty} \bar{\rho}_{b,k+1}.$$

Men ziet dus, dat $\bar{\rho}_{b,k} / \bar{\rho}_{b,k+1}$ voor groote k naar 1 convergeert.

De formules (287) geven het merkwaardige resultaat, dat de gemiddelde koorde van een bol in een ruimte van zeer vele afmetingen willekeurig klein is ten opzichte van R . Dit laat zich tot op zekere hoogte begrijpelijk maken door een vergelijking van den cirkel met een bol in de driedimensionale ruimte. Treedt een punt in een willekeurige richting van onderen binnen, dan is de waarschijnlijkheid, dat het de bovenste cirkelhelft bereikt, gelijk $\sqrt{2}/2$, dat het de bovenste bolhelft bereikt, gelijk $1/2$, zooals gemakkelijk met behulp van de cosinuswet is te berekenen. In den bol is de normaal meer ingesloten door het oppervlak dan in den cirkel door den omtrek. Hoe hooger het aantal dimensies, des te meer wordt de normaal ingesloten door deelen van het oppervlak, die het aan de binnengetreden punten mogelijk maken onmiddellijk weer uit te treden.

Voor overige eigenschappen van den bol van vele afmetingen verwijzen wij naar DELTHEIL ¹⁾. Bij dezen schrijver vindt men b.v. bewezen, dat de gemiddelde afstand van twee punten, op willekeurige wijze in het inwendige van den m -dimensionalen bol aangenomen, met toenemende m tot de grenswaarde $R\sqrt{2}$ nadert.

De gemiddelde koorde van den ééndimensionalen bol wordt $2R$, hetgeen evident is, die van den cirkel $\pi R/2$, die van den driedimensionalen bol $4R/3$, enz.

Bij DELTHEIL (l.c. blz. 84) en ook bij CZUBER ²⁾ vindt men de vergelijking

$$\rho_2 = \frac{\pi V_2}{S_2}, \dots\dots\dots (289)$$

maar slechts bewezen voor convexe krommen. Het bewijs berust op beschouwingen van

CROFTON ³⁾ over willekeurige rechte lijnen in een plat vlak. Dat (289) echter algemeen geldig is, zooals onze afleiding verlangt, kan men ook gemakkelijk aan een voorbeeld laten zien. Men vrage hiertoe slechts de gemiddelde koorde van het ringvormige gebied tusschen de twee concentrische cirkels van fig. 42. Vergelijkt men met (284), dan is het duidelijk, dat de gezochte middelwaarde bepaald is door

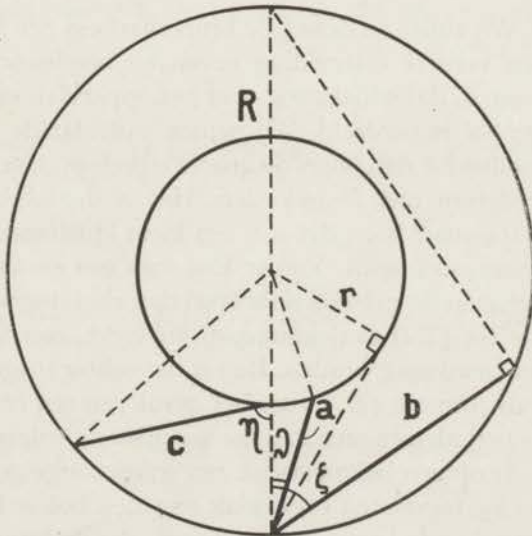


FIG. 42.

¹⁾ R. DELTHEIL: Probabilités géométriques, chapitre VI (Paris, 1926).
²⁾ E. CZUBER: Wahrscheinlichkeitsrechnung, erster Band, blz. 115—116 (Leipzig, 1914).
³⁾ M. W. CROFTON: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 158, blz. 181 (1868).

$$\bar{\rho}_2 = \frac{2\pi R \int_0^{bg \sin \frac{r}{R}} a \cos \vartheta d\vartheta + 2\pi R \int_0^{\frac{\pi}{2}} b \cos \zeta d\zeta + 2\pi r \int_0^{\frac{\pi}{2}} c \cos \eta d\eta}{(2\pi R + 2\pi r) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta d\vartheta}$$

De integratie geeft $\bar{\rho}_2 = \pi(R - r)/2$, in overeenstemming met (289), welke formule direct

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\pi \cdot \pi (R^2 - r^2)}{2\pi (R + r)} = \frac{\pi}{2} (R - r)$$

oplevert.

§ 32 — *Uitbreiding der stelling op sferische ruimten*

Wij zullen in deze § de bruikbaarheid der formules (277) en (283) een verdere uitbreiding geven en beschouwen hiertoe een aantal punten, dat willekeurig over het oppervlak van een driedimensionalen bol is verdeeld. Wij nemen aan, dat de punten met constante snelheid u zich langs de groote cirkels op den bol bewegen en elkaar wederom niet beïnvloeden. Het is duidelijk, dat deze verdeling stationnair is en dat aan een klein lijnelement op het oppervlak de cosinuswet geldt. Verder kan men een en ander zoo inrichten, dat het geheele gebied, waarover zich de integratie naar r van 0 tot u , die tot (273) aanleiding gaf, uitstrekt, zeer klein is en als vlak beschouwd mag worden. Dan is het echter mogelijk het geheele bewijs van formule (277) voor het geval van een tweedimensionale ruimte te herhalen en men kan zonder meer de volgende stelling uitspreken.

Is op een boloppervlak een willekeurige gesloten kromme (lengte = S_2 , ingesloten oppervlak van den bol = V_2) gegeven, dan is de gemiddelde lengte van de bogen, die de kromme van de groote cirkels afsnijdt, bepaald door

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\pi V_2}{S_2} \dots \dots \dots (290)$$

Ook deze stelling laat zich op meerdere dimensies uitbreiden en voert hier tot het merkwaardige resultaat, dat voor het als $(m-1)$ -dimensionale sferische volume beschouwde oppervlak van het

segment van een m -dimensionalen bol met straal R in het algemeen

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \bar{\rho}_{m-1} = 0$$

is. Voor $m = k + 1$ bewijzen wij dit als volgt.

De $(k + 1)$ -dimensionale „bol” is begrensd door een k -dimensionaal „oppervlak”. Wij nemen aan, dat een k -dimensionaal „plat vlak” dit „oppervlak” snijdt volgens een „cirkel” met straal $R \sin \alpha$ en „omtrek”

$$S_k = \frac{(2\pi)^{\frac{k}{2}} (R \sin \alpha)^{k-1}}{(k-2)!!} \dots\dots\dots (291)$$

Het door den „cirkel” ingesloten kleinste „oppervlak” is bepaald door

$$V_k = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \dots \int_0^\pi \int_0^\alpha R^k \sin^{k-1} \vartheta_1 \cdot \sin^{k-2} \vartheta_2 \cdot \dots \cdot \sin \vartheta_{k-1} d\vartheta_1 d\vartheta_2 \dots d\vartheta_{k-1} d\vartheta_k$$

of

$$V_k = \frac{(2\pi)^{\frac{k}{2}} R^k}{(k-2)!!} \int_0^\alpha \sin^{k-1} \vartheta_1 d\vartheta_1 \dots\dots\dots (292)$$

Uit (277), (283), (291) en (292) volgt

$$\bar{\rho}_k = \frac{(k-1)!!}{(k-2)!!} \cdot \pi R \int_0^\alpha \frac{\sin^{k-1} \vartheta_1 d\vartheta_1}{\sin^{k-1} \alpha} \dots\dots\dots (293)$$

Maar

$$\int_0^\alpha \frac{\sin^{k-1} \vartheta_1 \cos \vartheta_1 d\vartheta_1}{\sin^{k-1} \alpha} < \int_0^\alpha \frac{\sin^{k-1} \vartheta_1 d\vartheta_1}{\sin^{k-1} \alpha} < \int_0^\alpha \frac{\sin^{k-1} \vartheta_1 \cos \vartheta_1 d\vartheta_1}{\sin^{k-1} \alpha \cos \alpha}$$

of

$$\frac{\sin \alpha}{k} < \int_0^\alpha \frac{\sin^{k-1} \vartheta_1 d\vartheta_1}{\sin^{k-1} \alpha} < \frac{\text{tg } \alpha}{k},$$

waaruit men mag besluiten

$$\frac{(k-1)!!}{k!!} \cdot \pi R \sin \alpha < \bar{\rho}_k < \frac{(k-1)!!}{k!!} \pi R \text{tg } \alpha.$$

Voor zeer groote k vindt men dus

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \bar{\rho}_k = 0, \dots\dots\dots (294)$$

ten minste als $tg \alpha$ eindig en dus $\alpha < \pi/2$ is. Voor $\alpha = \pi/2$ echter gaat het „platte vlak” door het middelpunt en is

$$\int_0^\alpha \frac{\sin^{k-1} \vartheta_1 d\vartheta_1}{\sin^{k-1} \alpha} = \frac{(k-2)!!}{(k-1)!!}.$$

In dit geval levert (293)

$$\bar{\rho}_k = \pi R \dots\dots\dots (295)$$

voor alle waarden van k , zooals a priori te verwachten was. Het is gemakkelijk aan te toonen, dat (294) en (295) ook voor $m = k$ gelden.

Wij zullen nu laten zien, hoe in deze § de toepassing van (277) eenigszins beperkt is. Denkt men een kleinen cirkel op den bol getrokken, dan is het oppervlak in twee stukken verdeeld, een groot en een klein. Nu is het gemakkelijk in te zien, dat voor het groote gebied de stelling niet geldig is. Want, indien de kleine cirkel zeer klein is, dan heeft $\bar{\rho}_2$ ongeveer de waarde $2\pi R$ en V_2 verschilt slechts weivig van $4\pi R^2$. Halveert men nu den straal van den kleinen cirkel, dan blijven $\bar{\rho}_2$ en V_2 bijna onveranderd, S_2 wordt echter gehalveerd. Het is duidelijk, dat dit alles in strijd met (290) is. Het paradoxale verdwijnt door de volgende beschouwing.

De stelling is gebaseerd op vergelijking (274), waarin zoo noodig de 4 door λ_m vervangen wordt. Maar deze vergelijking zegt, dat alle punten, die in V aanwezig zijn, door S binnengekomen zijn. V moet dus zoodanig gekozen zijn, dat geen punten in het inwendige van V gesloten banen kunnen beschrijven.

Op den m -dimensionalen bol geldt dus de stelling slechts voor gebieden, die geen groote cirkels bevatten.

Wij besluiten deze § met twee voorbeelden.

1. Op den driedimensionalen bol denke men een halven grooten cirkel. Telt men deze kromme dubbel, dan begrenst zij het geheele boloppervlak en men vindt met behulp van (290)

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\pi \cdot 4\pi R^2}{2 \cdot \pi R} = 2\pi R.$$

2. Men bepale de gemiddelde „kooorde” van het ringvormige oppervlak door de vlakken $z = 0$ en $z = R \cos \alpha$ van den bol $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$ afgesneden. (290) geeft

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\pi \cdot 2\pi R^2 \cos \alpha}{2\pi R (1 + \sin \alpha)} = \frac{\pi R \cos \alpha}{1 + \sin \alpha}$$

Deze formule hebben wij door een bewerkelijke integratie in den zin van (284) geverifieerd.

§ 33 — *Uitbreiding der stelling op gekromde koorden*

In § 31 bewogen zich de punten rechtlijnig, in § 32 langs de groote cirkels. Aan deze bijzondere bewegingswetten beantwoordt een groote beperking van de algemeene geldigheid van formule (277). Stelt men zich b.v. voor, dat in een plat vlak een willekeurige gesloten kromme gegeven is en dat alle punten in dit vlak gelijke, maar willekeurig georiënteerde ellipsen beschrijven, dan geeft (289) den gemiddelden ellipsboog binnen de kromme, als ten minste de ellips op geenerlei wijze geheel binnen de kromme verlopen kan. Denkt men (om een en ander te verduidelijken) de ellips in een groot aantal N gelijke, genummerde lijnelementen ds verdeeld, dan is de willekeurige oriëntering der banen daardoor bepaald, dat van uit een kleinen cirkel met diameter ds in iedere richting gemiddeld een even groot aantal M ellipsen uitgaat; maar in een bepaalde richting zijn er M/N ellipsen, waarvan het eerste element met den diameter in die richting samenvalt, M/N ellipsen, waarvan het tweede element met den diameter samenvalt, enz. In het algemeen is de middelwaarde $\bar{\rho}_2$ niet meer door (284), maar door

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\int \int \int_s \rho_2 \cos \vartheta d\Omega_2 dS_2 ds}{\int \int \int_s \cos \vartheta d\Omega_2 dS_2 ds} \dots\dots\dots (296)$$

bepaald, als s de lengte van de baan van de punten voorstelt. De ρ_2 's in (296) zijn dus fracties van s .

Wil men het gemiddelde stuk van een gesloten ruimtekromme binnen een driedimensionaal lichaam berekenen, dan is het niet voldoende over alle baanelementen te middelen, maar moet men

bovendien in ieder punt van de baan over alle mogelijke standen van het osculatievlak middelen.

De stelling geldt niet alleen voor gesloten banen, maar ook voor banen, die in zich zelf verschuifbaar zijn of een periodiciteit vertoonen. De integratie naar s (verg. (296)) strekt zich in het laatste geval over een periode uit.

Voor niet periodieke banen, die zich tot in het oneindige uitstrekken, verliest een definitie in den zin van (296) hare beteekenis. De stelling blijft echter geldig, omdat de asymptotische deelen van de banen in het algemeen ten opzichte van de afmetingen van het beschouwde lichaam als rechte lijnen behandeld mogen worden. Voor deze rechte deelen geldt echter de stelling en de integratie naar s behoeft slechts uitgestrekt te worden over eindige deelen der banen.

Als toepassing berekenen wij met behulp van de stelling de gemiddelde lengte van de bogen, die een boloppervlak van een schroeflijn afsnijdt.

$$\bar{\rho} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{4}{3} R,$$

onafhankelijk van spoed en straal van de schroeflijn.

Ook voor de gemiddelde lengte van de bogen, die een boloppervlak (met straal R) van een cirkel met straal pR ($p > 1$) afsnijdt, vindt men op dezelfde wijze

$$\bar{\rho} = \frac{4}{3} R, \dots\dots\dots (297)$$

een uitkomst, onafhankelijk van p , die wij in het volgende langs geheel anderen weg nog zullen verifieeren.

Als derde voorbeeld denke men in een plat vlak een cirkel gegeven (met straal R) en vrage men de gemiddelde lengte van den boog, dien deze cirkel van een tweeden cirkel (met straal pR , $p > 1$) afsnijdt in de onderstelling, dat de cirkels elkaar snijden. Onze stelling geeft direct

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\pi \cdot \pi R^2}{2\pi R} = \frac{\pi}{2} R, \dots\dots\dots (298)$$

onafhankelijk van p . Het resultaat laat zich verifieeren door de volgende formule

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} 2 \rho R \cos \vartheta \cdot \text{bg} \sin \left\{ \frac{\cos \vartheta}{\sqrt{1 + \rho^2 + 2\rho \sin \vartheta}} \right\} d\vartheta}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta d\vartheta} \quad (299)$$

Inderdaad voert (299) tot dezelfde uitdrukking (298) als onze stelling.

Van dit probleem is bovendien een oplossing te vinden bij CZUBER ¹⁾. Hij bewijst (298) als volgt.

De groote cirkel (met straal ρR) is in een plat vlak gegeven. De kleine cirkel (met straal R en middelpunt Q) wordt willekeurig op den grooten geworpen. Gevraagd wordt de gemiddelde lengte van den boog, dien de kleine cirkel van den grooten bedekt.

De gemiddelde waarschijnlijkheid, dat een punt P van den omtrek van den grooten cirkel op den gezochten boog ligt, is

$$w = \frac{\bar{\rho}_2}{2\pi \rho R} \dots\dots\dots (300)$$

Is P op den grooten cirkel gegeven en zoekt men de waarschijnlijkheid, dat Q op een kleineren afstand dan R van P valt, dan is het gemakkelijk in te zien, dat deze waarschijnlijkheid identiek is met w , gedefinieerd door (300). Men vindt dus

$$\frac{\bar{\rho}_2}{2\pi \rho R} = \frac{\text{gunstige plaats voor } Q}{\text{mogelijke plaats voor } Q}, \dots\dots\dots (301)$$

of

$$\frac{\bar{\rho}_2}{2\pi \rho R} = \frac{\pi R^2}{\pi (\rho R + R)^2 - \pi (\rho R - R)^2},$$

of

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\pi R}{2},$$

in overeenstemming met (298).

¹⁾ E. CZUBER: Geometrische Wahrscheinlichkeiten, blz. 213 (Leipzig, 1884).

Volgens deze zelfde methode kan men ook de analoge stelling voor cirkels in een tweedimensionaal sferisch gebied bewijzen.

Past men de methode van CZUBER toe op het probleem, waarvan (297) het resultaat was, dan vindt men, overeenkomstig (301),

$$\frac{\bar{\rho}}{2\pi \phi R} = \frac{\text{inhoud van bol met straal } R.}{\text{inhoud van torus met stralen } \phi R \text{ en } R'}$$

waaruit (297) onmiddellijk volgt.

Past men deze methode echter toe op andere kromme lijnen dan cirkels, dan is het gemakkelijk in te zien, dat in het algemeen de resultaten oplossingen zullen zijn van geheel andere problemen, als waarmede wij ons hier hebben bezig gehouden. De oorzaak hiervan is, dat in het algemeen slechts de cirkels met elkaar niet meer dan twee reële punten gemeen hebben. Een cirkel kan b.v. uit een ellips twee stukken uitsnijden. Bij de methode van CZUBER worden deze stukken samen als één in rekening gebracht, terwijl onze stelling ze als twee bogen behandelt.

SUMMARY

Chapter I — Determination of the average life of metallic molecules on a surface

KNUDSEN and WOOD assume that, when metallic molecules strike a surface of glass, a definite probability of condensation exists. Under a certain „critical temperature of condensation” this probability is very great, while at a high temperature nearly all the molecules are reflected. However LANGMUIR has brought experimental evidence for a different hypothesis. He suggests that for any temperature all the molecules condense on the surface. At a high temperature they remain on the wall a short time only, while at a lower temperature this time is very much longer. We shall denote the average life of the molecules on the surface by τ .

In order to settle whether such a finite time really exists and to determine how it depends on the nature and the temperature of the materials used we made the following experiment. A (see fig. 3 in § 8) is a small electric furnace which may produce a metallic gas-beam in the direction of the tube B in the metallic body C. The size of this beam is limited by the hole in the furnace and the diaphragm D. The molecules strike the plate E, which is mounted on the axis F and revolves rapidly above the diaphragm; the molecules remain on the plate during their „life”, re-evaporate to the body C and form a deposit which is shifted relative to the diaphragm. Obviously the experiments should be taken in a high vacuum.

This reasoning holds only if the intensity of the gas-beam, the temperature and the speed of the plate (T_p , Z revolutions per sec) are chosen in such a way that the formation of nuclei, which might induce condensation on the plate, is impossible. Moreover the body C must be cold enough to retain all incident molecules. The distance Δ between the centre of gravity of this deposit and the centre of the diaphragm will be a direct measure for the average life of a molecule on the plate, apart from a little correction δ for the effect of impulse. This correction is necessary on account of the fact that the molecules leaving the plate get an average component of velocity in a direction perpendicular to the plane through D and the axis F. This effect of impulse can easily be eliminated by calculation or by changing the distance λ from C to E. If q is the distance from D to the geometrical axis of F and u the velocity of the molecules going from E to C, we have

$$\tau = \frac{\Delta - \delta}{Z \cdot 2\pi q} \quad \text{and} \quad \delta = \frac{Z \cdot 2\pi q}{u} \cdot \lambda$$

According to this principle an apparatus was constructed to measure the

average life of Cd-molecules on glass, piceine, mica and copper. The metallic body C consisted of copper, making the observation of a deposit of Cd very easy. The diameter of the diaphragm was as a rule 0,030 cm, that of the hole of the furnace 0,2 cm. The distance q was 1,90 cm. In our experiments (see figures 10—15¹⁾ and table III in § 11²⁾) we only found a little displacement Δ just equal to the distance δ , calculated in the supposition that the molecules left the plate with a velocity u corresponding to T_p . (δ' was calculated in the supposition that u corresponded to T_o , the temperature of the furnace A.) From this equality we concluded 1°, that the coefficients of accommodation for Cd on piceine, mica and Cu are approximately equal to unity and 2°, that 10^{-12} sec $< \tau < 10^{-8}$ sec for Cd on the said layers at temperatures in the neighbourhood of 200° K.

Chapter II — Determination of the average life of gasmolecules on a glass-wall by means of the non-stationary flow of very rarefied gases

Considering the problem as one of diffusion we calculated the number of molecules X which are in a glass bulb at the time t , in the supposition that for $t < 0$ the pressure in this bulb and in a capillary tube, communicating with this bulb, is zero and that at $t = 0$ the tube is connected to another bulb filled with a gas of constant pressure. The solution of this problem is

$$X = K \vartheta \chi\left(\frac{t}{\vartheta}\right) = K \vartheta \left[\frac{t}{\vartheta} - 2 \left\{ \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta}}\right) - \frac{1}{4} \left(1 - e^{-\frac{4t}{\vartheta}}\right) + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-\frac{9t}{\vartheta}}\right) - \dots \dots \dots \right\} \right],$$

$$K = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{4} n_1 u,$$

$$\vartheta = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{L}{r}\right)^2 \cdot \left(\frac{2r}{u} + \tau\right) \quad \text{and} \quad \bar{t} = \frac{\pi^2}{6} \cdot \vartheta.$$

Here r and L are radius and length of the tube; n_1 is the number of molecules per cm³ in the bulb with the constant pressure p_1 , u is the mean velocity of the molecules, τ the average life on the wall of the tube and \bar{t} the average time for a molecule to travel through the tube. In fig. 17 (§ 13) we give the function $\chi(t/\vartheta)$.

X was measured with an extremely rapid coil-galvanometer, made very sensitive by means of a linear amplifier. In this way it was possible to re-

¹⁾ In such a figure the black spot corresponds to the diaphragm, the white ring, all round the black spot, to the Cd-deposit. The arrow under it indicates the direction of the moving plate.

²⁾ In table III t is the duration of the experiment in min, d. = distinct, ond. = indistinct, z. = very and v. = rather.

cord X instantaneously on a photographic plate moving in a vertical direction. All the records obtained in this way (see fig. 20, 23—27, § 16 and 17) may be transformed into the curve of fig. 17 by compression and dilatation. This circumstance enabled us to calculate ϑ , and further, with the aid of this ϑ , the average life τ could be determined.

Our measurements of the average life of argon and nitrogen on glass (see table IX ¹⁾, § 17, and for argon fig. 22) show that it is very difficult to obtain reproducible results. In the experiments a — r, aa and ba — bd the capillary tubes were cleaned in different ways, none of which turned out to be satisfactory. The tubes for the experiments s — x have been cleaned in such a manner (with HF and very well distilled water, care being taken that the products of condensation of the glassblower's flame could not enter the tube) that the corresponding points appeared to be reproducible and to lie on a straight line, if recorded in a convenient way. The relation between the average life of an argon-molecule on a glass-surface and the temperature was found to be

$$\tau = 0,93 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{2430}{RT}}$$

in the region from 78° K — 90° K. (R is the gas-constant = 1,9869 cal/°K.) This formula gives $\tau = 4,06 \cdot 10^{-8}$ sec at 80° K, $0,72 \cdot 10^{-8}$ sec at 90° K and $0,54 \cdot 10^{-8}$ sec at 300° K.

After cleaning the tubes for the nitrogen-experiments be — bf in the same way as for the argon-experiments s — x, we have not succeeded in getting reproducible results. The order of magnitude (10^{-8} sec) however was always roughly the same as the average life calculated from LANGMUIR's experiments on the adsorption of nitrogen on glass at the temperature of liquid air.

We found the average life of an neon-atom on a glass-wall at a temperature of 78° K to be shorter than 10^{-7} sec.

At the end of this chapter we give the modification of the formula for K (formula of KNUDSEN, see chapter III) corresponding to the combination of KNUDSEN's principles for the stationary molecular flow with LANGMUIR's adsorption-isotherm.

Chapter III — On the stationary flow of very rarefied gases

KNUDSEN has given a formula for the stationary flow of very rarefied gases through cylindrical tubes of circular cross-section (the mean free path of the molecules is supposed to be very great in comparison with the cross-dimensions of the tubes). v. SMOLUCHOWSKI has calculated the corresponding problem for tubes of arbitrary cross-section. These authors assumed the

¹⁾ In this table v is the velocity of the photographic plate and i_a the anode-current in the ionisation-gauge.

validity of the „cosine-law” for the reflection of the gasmolecules by the wall of the tubes, and they supposed that the length of the tubes was very small in comparison with the cross-dimensions.

We have written the formulae of KNUDSEN and V. SMOLUCHOWSKI in the general form

$$K = W \cdot S \cdot v_1$$

In this equation K represents the number of molecules flowing in a sec from a bulb through a capillary tube of cross-section S to a second bulb. In this second bulb we suppose a negligible pressure of the gas to exist, while the wall of the first bulb is struck by v_1 molecules per cm^2 and per sec. W is the probability that a molecule, which enters the tube at the side of the first bulb, goes to the second bulb without having been back in the first one. Our formula is evident, if we interpret it in this way, also for tubes with an arbitrary ratio between length and cross-dimensions.

With the aid of an integral-equation we calculated an approximation of W for tubes of arbitrary length L and circular cross-section with radius r . In table XIII, § 24, we give in the first column the ratio of L and r and in the fourth the said W .

In a similar way we give in table XVI, § 29, W for tubes of rectangular cross-section (sides of the rectangle a and b). Here we suppose b and L to be very small in comparison with a , in order to make the problem „one-dimensional”. These tubes correspond to slits of different depths.

Chapter IV — On the mean values of straight and curved chords of geometrical bodies

Our considerations about the non-stationary flow in chapter II gave rise to a special case of a very general theorem, which can be stated in the following way.

The mean chord (be it straight or in any way curved) of a „body” with „volume” V_m and „area” S_m in a m -dimensional linear or spherical space is given by

$$\bar{\rho}_m = \lambda_m \cdot \frac{V_m}{S_m}$$

$$\text{with } \lambda_m = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-1)}{2 \cdot 4 \dots (m-2)} \cdot \pi$$

for even m and

$$\lambda_m = \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (m-1)}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-2)} \cdot 2$$

for odd m . The only restriction which underlies this theorem is the following. It must be impossible for the curve, on which the chords are cut off, to be brought in any way in its entirety inside the „body”.

STELLINGEN

I

De oppervlakte-integraal in de stroomingsformule van v. SMOLUCHOWSKI voor zeer verdunde gassen kan steeds door een lijnintegraal vervangen worden.

Zie de formules (151) en (152) in § 20.

II

De verhooging van de electronenemissie van een wolframdraad door een toevoeging van thoriumoxyde aan het wolfram hangt samen met een bewegelijkheid van thoriumatomen over het buitenoppervlak van de wolframkristallen.

I. LANGMUIR: Phys. Rev., **22**, blz. 357 (1923).

III

De door BIDWELL gevonden temperatuurafhankelijkheid van den soortelijken weerstand van germanium, gekarakteriseerd door een minimum bij ongeveer 157° K, zal waarschijnlijk aan onzuiver metaal moeten worden toegeschreven.

C. C. BIDWELL: Phys. Rev., **19**, blz. 447 (1922).

IV

De door FÜRTH gegeven statistiek als toelichting van de fluctuatiesverschijnselen aan de reeks van terugkeertijden is op onjuiste wijze uitgewerkt.

R. FÜRTH: Schwankungserscheinungen in der Physik, blz. 37 (Braunschweig, 1920).

V

Bij de berekening van het elektrische veld, dat beantwoordt aan een oorspronkelijk homogeen veld, waarin een diëlectricumbol is geplaatst, onderstelt JEANS uitdrukkingen voor den potentiaal binnen en buiten den bol, die bewezen dienden te worden.

J. H. JEANS: The mathematical theory of electricity and magnetism, blz. 228 (Cambridge, 1923).

VI

Het negatieve teeken in de betrekking tusschen een niet-stationaire stroom en het differentiaalquotient van een condensatorlading naar den tijd is wel degelijk een kwestie van definitie. Gebruik van het positieve teeken ware zelfs consequenter.

G. BENISCHKE: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrotechnik, blz. 337 (Berlin, 1922).

VII

Stellen $I_0(x)$ en $I_1(x)$ de BESSEL-functies van de eerste soort en respectievelijk van de nulde en eerste orde voor en zijn $x_1, x_2, \dots, x_m, \dots$ de opeenvolgende wortels van de vergelijking $I_0(x) = 0$, dan is

$$\sum_{m=1,2,3,\dots}^{\infty} \frac{I_1^2(\alpha x_m)}{x_m^2 I_1^2(x_m)} = \sum_{m=1,2,3,\dots}^{\infty} \frac{I_1(\alpha x_m)}{\alpha x_m^2 I_1(x_m)} = \frac{1}{4},$$

indien α een willekeurige constante is, die voldoet aan

$$0 < \alpha \leq 1.$$

VIII

Is $f(x)$ voor eindige x een eindige functie en is $df/dx > 0$ en $d^2f/dx^2 \leq 0$, dan is

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \sum_{n=1,2,3,\dots}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{a}{a + f(n)} = \frac{1}{2}.$$

IX

De gemiddelde kortste zeereis op aarde is gelijk aan het quotiënt van π keer het zeeoppervlak en de gezamenlijke lengte van alle kustlijnen.

Zie formule (290) in § 32.

X

Het is wenschelijk, in de wiskunde ook gebruik te maken van physische begrippen.

XI

Ten onrechte behandelt HAAS de gelijkheid van de zware en de trage massa nog als een toevallige eigenschap der materieele lichamen.

A. HAAS: Handbuch der Experimentalphysik, Band 2, Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper (Leipzig, 1926).

