

14F
31

14F
31

ANIRON CHEMISCH LABORATORIUM
LEIDEN

ADSORPTIE VAN HELIUM

H. P. R. FREDERIKSE

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

Universiteit Leiden



1 481 053 0

ORGANISCH CHEMISCH LABORATORIUM
LEIDEN

ADSORPTIE VAN HELIUM

ADSORPTION OF HELIUM

(for a summary, see page 71)

PROF. DR. J. VAN BELLE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

UNIVERSITY OF GENT

ADSORPTIE VAN HELIUM

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DE RECTOR MAGNIFICUS Dr. B. A. VAN GRONINGEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 8 MAART 1950,
TE 15 UUR

DOOR

HANS PIETER ROETERT FREDERIKSE

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE



DRIUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO“ — LEIDEN

ADSORPTIE VAN HELIUM

Wanneer het verspreiden van de gas
van de gas in de vloeistof is
de adsorptie is de gas in de
de gas in de vloeistof is de
de gas in de vloeistof is de
de gas in de vloeistof is de
de gas in de vloeistof is de
de gas in de vloeistof is de
de gas in de vloeistof is de

DOOR

HANS PETER ROBERT FRIEDRIKSE

DEGENEN IN WAGeningen



Presented to Prof. Dr. C. J. Gorter

AAN MIJN MOEDER

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

PROFESSUR

Inhalt

Geometrie

Die Geometrie ist ein Teil der Mathematik, der sich mit den Eigenschaften von Punkten, Geraden, Flächen und Körpern beschäftigt. In der Geometrie werden die Eigenschaften von Figuren untersucht, die durch Linien, Flächen und Körper gebildet sind. Die Geometrie ist eine der ältesten Wissenschaften und hat eine lange Geschichte. Sie ist ein wichtiger Bestandteil der Mathematik und hat viele Anwendungen in der Natur und in der Technik.

Promotor: Prof. Dr C. J. Gorter

Die Geometrie ist ein Teil der Mathematik, der sich mit den Eigenschaften von Punkten, Geraden, Flächen und Körpern beschäftigt. In der Geometrie werden die Eigenschaften von Figuren untersucht, die durch Linien, Flächen und Körper gebildet sind. Die Geometrie ist eine der ältesten Wissenschaften und hat eine lange Geschichte. Sie ist ein wichtiger Bestandteil der Mathematik und hat viele Anwendungen in der Natur und in der Technik.

Die Geometrie ist ein Teil der Mathematik, der sich mit den Eigenschaften von Punkten, Geraden, Flächen und Körpern beschäftigt. In der Geometrie werden die Eigenschaften von Figuren untersucht, die durch Linien, Flächen und Körper gebildet sind. Die Geometrie ist eine der ältesten Wissenschaften und hat eine lange Geschichte. Sie ist ein wichtiger Bestandteil der Mathematik und hat viele Anwendungen in der Natur und in der Technik.

Die Geometrie ist ein Teil der Mathematik, der sich mit den Eigenschaften von Punkten, Geraden, Flächen und Körpern beschäftigt. In der Geometrie werden die Eigenschaften von Figuren untersucht, die durch Linien, Flächen und Körper gebildet sind. Die Geometrie ist eine der ältesten Wissenschaften und hat eine lange Geschichte. Sie ist ein wichtiger Bestandteil der Mathematik und hat viele Anwendungen in der Natur und in der Technik.

Presented by Dr. C. J. Galt

HOOFDSTUK I.

Inleiding.

1. Overzicht.

Onder geschikte omstandigheden kan een gas zich aan het oppervlak van een vaste stof verdichten. Dit verschijnsel noemt men *adsorptie*. Naar de aard der optredende binding onderscheidt men *chemische adsorptie* en *physische of Van der Waals-adsorptie*. Beide processen gaan met warmteontwikkeling gepaard. Hoewel het van experimenteel standpunt gezien moeilijk is een scherpe grens te trekken, kan men toch op de volgende wijze een onderscheid maken: bij de chemische adsorptie is de warmte, die vrijkomt, van dezelfde orde van grootte als de chemische reactie-energieën (> 10.000 cal/mol), terwijl de adsorptiewarmte in het tweede geval te vergelijken is met de condensatiewarmte van een gas (< 10.000 cal/mol). De chemische adsorptie kan bij enkele gassen reeds optreden in het temperatuurgebied van vloeibare lucht; meestal heeft deze echter plaats bij temperaturen van enkele honderden graden Celsius of hoger. Bij zeer lage temperaturen heeft men alleen met physische adsorptie te maken. De edelgassen kunnen uiteraard niet chemisch geadsorbeerd worden.

Dit proefschrift beperkt zich geheel en al tot de *physische* adsorptie. Het adsorptie-proces is zowel afhankelijk van de aard van de vaste stof en van het gas als van de geaardheid van het oppervlak en de omstandigheden, waaronder het gas wordt geadsorbeerd (druk, temperatuur, volume). Teneinde een groot oppervlak te verkrijgen gebruikt men als vaste stof (*adsorbens*) vaak een poreus materiaal. Hierdoor wordt echter het beeld der physische adsorptie enigszins vertroebeld. Bij gasdrukken, die slechts even kleiner zijn dan de condensatiedruk, kunnen de capillaire krachten verdichting van het gas in de poriën van het adsorbens veroorzaken; dit heet *capillaire condensatie*. Men moet uiterst voorzichtig zijn om beide verschijnselen niet te verwarren.

Hoewel gedurende de laatste 40 à 50 jaar een grote hoeveelheid gegevens verzameld is betreffende de physische adsorptie van zeer vele gassen, heeft men nog bij lange na geen volledig beeld van de eigenschappen der grenslagen. De bestudering van deze films geschiedde en geschiedt nog steeds in de meeste gevallen aan de hand van adsorptie-isothermen. Deze krommen geven het verband aan tussen de geadsorbeerde hoeveelheid gas en de druk van het gas daarboven. Lange tijd zijn alle beschouwingen hier-

over beheerst door de theorie van Langmuir¹⁾, hoewel reeds spoedig bleek, dat de formule, die door hem was opgesteld ter beschrijving van de adsorptie-isotherm, slecht overeenkwam met de experimentele krommen. In later jaren zijn verschillende pogingen gedaan om een betere vergelijking op te stellen, o.a. door Williams²⁾, Henry³⁾, Fowler⁴⁾, enz. In 1938 kwamen Brunauer, Emmett en Teller⁵⁾ met een nieuw model, dat eigenlijk een generalisatie van dat van Langmuir is. Ook dit model berust op een grove schematisering, maar levert in de praktijk niettemin een tamelijk bruikbare benadering. Geheel bevredigend kan men deze theorie (in de literatuur vaak met B.E.T. aangeduid) echter niet noemen. Verschillende auteurs (o.a. Anderson⁶⁾, Cook⁷⁾ en Hüttig⁸⁾ hebben getracht door de veronderstellingen enigszins te wijzigen een betere beschrijving van de experimentele isothermen te verkrijgen.

De tot nu toe vermelde theorieën kunnen we kinetische theorieën noemen. Cassie⁹⁾ heeft gepoogd op statistische wijze een vergelijking voor de adsorptie-isotherm op te stellen; de juiste afleiding stamt van Hill¹⁰⁾, die tot hetzelfde resultaat komt als B.E.T.

Vanuit thermodynamisch oogpunt is het adsorptieverschijnsel behandeld door Polanyi¹¹⁾¹²⁾. Diens theorie geeft echter geen vergelijking van de adsorptie-isotherm. Polanyi voert een grootheid in, die hij de *adsorptiepotentiaal* noemt en die ten nauwste samenhangt met de vrije energie van het adsorbaat.

In Hoofdstuk IV zal nader op deze theorieën worden ingegaan.

Dit proefschrift behandelt hoofdzakelijk de adsorptie van helium bij temperaturen beneden het kookpunt. Ons interesseerde speciaal, in hoeverre de bijzondere eigenschappen van vloeibaar helium (het optreden van twee fasen He I en He II gescheiden door een λ -punt) ook zouden gelden voor geadsorbeerd helium. Bovendien hoopten wij met behulp van de gegevens van deze typische fysische adsorptie een beter inzicht te krijgen in de theorie der grenslagen in het algemeen.

Daartoe hebben wij allereerst metingen van de soortelijke warmte van geadsorbeerd helium verricht. De adsorptie had plaats aan een poedervormig oxyde, Parijs'-rood. De metingen werden uitgevoerd met verschillende hoeveelheden helium, dus bij verschillende dikte van het adsorbaat. Wij namen dan waar, dat de soortelijke warmte van de geadsorbeerde hoeveelheid helium afhing. Tegelijkertijd werd in hetzelfde toestel de dampspanning van het gas boven de heliumfilms gemeten. Daaruit vonden wij zowel de dampspanningscurven als de adsorptie-isothermen. (zie Hoofdstuk II).

De adsorptie-isothermen zijn later direct gemeten in een speciaal daarvoor geconstrueerd toestel. Wij gebruikten twee ad-

sorptiereservoirs in hetzelfde experiment; één was gevuld met Parijs'-rood en het andere met metaalband. Op deze wijze konden wij tegelijkertijd de adsorptie aan een poreuze stof en aan een glad oppervlak bestuderen. Deze metingen worden in Hoofdstuk III besproken.

In Hoofdstuk V hebben wij de resultaten der adsorptiemetingen besproken aan de hand van de theorieën van B. E. T. en Hüttig. Tevens bleek het mogelijk uitspraken te doen over de dikte der geadsorbeerde lagen. De hoeveelheid helium, die zich in de eerste laag bevindt, werd daartoe vergeleken met de analoge hoeveelheden van andere geadsorbeerde gassen. Een aparte paragraaf is gewijd aan de adsorptie in hogere lagen in verband met de Rollin-film.

Tenslotte vindt men in Hoofdstuk VI een berekening en bespreking van verschillende thermodynamische grootheden van het adsorbaat.

2. Metingen van andere onderzoekers.

Men vindt in de literatuur een groot aantal metingen betreffende de adsorptie van gassen aan vaste stoffen. Nagenoeg alle anorganische gassen (N_2 , O_2 , H_2 , D_2 , A, Ne, Kr, CO, CO_2 , enz.) en vele organische stoffen in gastoestand zijn onderzocht. Als adsorbentia zijn zowel poreuze stoffen (houtskool, silicagel, enz.) als zogenaamde gladde oppervlakken (mica, glas, metalen, enz.) gebezigd. In sommige gevallen heeft men de adsorptie-isothermen bij verschillende temperaturen gemeten, waaruit men enige thermodynamische grootheden, zoals de adsorptiewarmte, de thermodynamische potentiaal en de entropie van het adsorbaat kan berekenen. Daarnaast bestaan ook directe calorimetrische bepalingen van de adsorptiewarmte. Het in 1945 verschenen boek van Brunauer "The adsorption of gases and vapors"¹³⁾ geeft een gedetailleerd overzicht van al deze gegevens.

Zeer weinig aandacht is tot nu toe besteed aan de *soortelijke warmte* van geadsorbeerde gassen. Wij willen daarom iets dieper ingaan op de enkele metingen, die hierover bestaan. Simon en Swain¹⁴⁾ hebben de soortelijke warmte van A en H_2 op kool bepaald. De experimenten met H_2 zijn zeer moeilijk te interpreteren vanwege de ortho-para-overgang, die tegelijkertijd plaats heeft. In het geval van A zijn de resultaten echter eenduidig. De soortelijke warmte van geadsorbeerd A is ongeveer drie maal kleiner dan die van vast A; ze bedraagt boven $60^\circ K$ 2 cal/graad/mol en wordt beneden deze temperatuur kleiner. Volgens Cassel¹⁵⁾ betekent dit, dat de A-moleculen zeer vast gebonden zijn in nauwe spleetjes en daardoor slechts één-dimensionale trillingen kunnen uitvoeren.

Door Aston, Morrison en Szasz¹⁶⁾ zijn metingen verricht aangaande de soortelijke warmte van N_2 op TiO_2 tussen

20 en 90 °K. Ook hier blijkt de soortelijke warmte beneden die van vast en vloeibaar N_2 te liggen. Opmerkelijk is dat de overgangspunten, die in de soortelijke-warmtekromme van vast en vloeibaar N_2 als discontinuïteiten duidelijk te zien zijn, bij de curve voor geadsorbeerd N_2 niet optreden.

Wij willen thans speciaal onze aandacht richten op de onderzoekingen, die tot op heden verricht zijn betreffende de adsorptie van helium.

De eerste experimenten, die hier genoemd moeten worden, zijn die van Keesom en Schmidt¹⁷). Zij hebben de adsorptie van He aan glas gemeten bij enkele temperaturen tussen 1,0 en 4,0 °K. Hun methode bestond in de vergelijking van de adsorptie in twee reservoirs met gelijke inhoud, maar met verschillend oppervlak. Aangezien zij van een stookdraadmanometer gebruik maakten, konden zij alleen het lage-druk-gedeelte (tot 0,4 mm kwikdruk) van de isothermen bepalen. Mede door de grote onnauwkeurigheid heeft het weinig zin iets over de vorm van de krommen te zeggen of na te gaan, welke isotherm-vergelijking hier het best zou voldoen. Deze metingen zijn later uitgebreid door Schwers¹⁸). Behalve de adsorptie aan glas heeft hij ook de adsorptie aan vaste O_2 , N_2 , H_2 en Ne nagegaan; daartoe werd het glasoppervlak met dunne huidjes van deze gassen in vaste toestand bedekt. De drukken, waarbij de adsorptie bepaald is, liggen beneden 0,020 mm kwikdruk. Ook hier is het dus zinloos om een vergelijking met de theoretische uitdrukkingen voor de adsorptie-isothermen te maken. Wij zullen in Hoofdstuk IV bij de behandeling van het B. E. T.-model laten zien, dat de overeenstemming met deze theorie slechts schijn is.

Stout en Giauque¹⁹) hebben de adsorptie van He aan $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ bepaald. De kristalletjes waren van de orde van 0,25 mm met een totaal oppervlak van ongeveer 1 m². De evenwichtsdrukken zijn zo klein (max. $1,6 \times 10^{-4}$ cm kwikdruk) dat hieruit praktisch geen algemene conclusies zijn te trekken. Door Van Itterbeek en Van Dingenen²⁰) zijn metingen verricht aangaande de adsorptie van He aan houtskool (Carbotox). Het onderzochte temperatuurgebied lag tussen 7,73 en 20,38 °K, d.w.z. ver boven de kritische temperatuur. Hoewel tot evenwichtsdrukken van 1 atm is gemeten, hebben wij hier toch weer alleen met het gebied van lage relatieve drukken van de isothermen te maken. Deze onderzoekers hebben samen met Borghs²¹) in 1939 ook de adsorptie beneden het kookpunt onderzocht. Uit de isothermen blijkt, dat tot een bedekking van 500 à 600 cc/gr. de evenwichtsdruk nul is. Daarboven neemt de druk plotseling snel toe, terwijl de hoeveelheid adsorbaat maar weinig groter wordt, d.w.z. de isotherm loopt bijna horizontaal. Dit is te verklaren, doordat de capillairen in houtskool een zo kleine diameter hebben, dat zich geen dikkere filmen kunnen vormen. Wij hebben hier dus vermoedelijk reeds met capillaire condensatie te

maken en elke theoretische beschouwing of berekening van de adsorptiewarmte op grond van deze metingen is twijfelachtig.

Kistemaker²²⁾ gebruikte een differentiële methode om de adsorptie van He aan glas te meten. De grootte van de adsorptie kon uit het (uiterst kleine) drukverschil van de twee adsorptiereservoirs bepaald worden. Helaas is de nauwkeurigheid gering, zodat over het lage-drukgebied van de isotherm weinig valt te zeggen. Een volledige adsorptie-isotherm bij 4,2°K is gemeten door Schaeffer, Smith en Wendell²³⁾. Als adsorbens werden twee soorten kool gebruikt. De korrelgrootte der kooldeeltjes was van de orde van 2×10^{-6} cm, zodat deze stoffen niet zulke fijne poriën bevatten als de door Van Itterbeek gebruikte koolsoorten. De isothermen hebben hier dan ook de gebruikelijke S-vorm. Met behulp van de B. E. T.-vergelijking is de adsorptiewarmte van He in de eerste laag berekend; deze bleek groter te zijn dan op de meeste andere adsorbentia. Zij hebben ook met behulp van de vergelijking van Clapeyron het verband tussen adsorptiewarmte en geadsorbeerde hoeveelheid afgeleid. Doordat zij vergeten hebben de entropie van de vloeistof in rekening te brengen, bleef de adsorptiewarmte ten onrechte bij grote bedekking een bedrag van 12 cal/mol van de condensatiewarmte afwijken. Tenslotte vermelden wij nog de experimenten van Long en Meyer²⁴⁾. Zij maten de adsorptie van He aan Parijs'-rood (Fe_2O_3) tussen 1,53°K en 2,45°K. De resultaten stemmen in algemene trekken overeen met die van Schaeffer c.s. en met de uitkomsten van de in dit proefschrift behandelde proeven. De nauwkeurigheid, waarmee Long en Meyer hun isothermen hebben gemeten, rechtvaardigt echter nauwelijks hun uitspraak, dat de adsorptiewarmte gelijk is aan de condensatiewarmte van de vloeistof. Wat betreft het gedeelte der isotherm tussen 95 en 100% van de verzadigde dampspanning moet men zich wel afvragen, of hier de capillaire effecten niet een overwegende rol spelen. Conclusies aangaande de maximale dikte van de heliumfilm moeten dan ook als gewaagd worden beschouwd.

HOOFDSTUK II.

Metingen betreffende de soortelijke warmte van geadsorbeerd helium.

1. Apparatuur.

Om de soortelijke warmte van geadsorbeerd helium te kunnen meten, moet men over een redelijke hoeveelheid filmvormig helium beschikken. Aangezien echter de dikte van deze lagen van de orde van 10^{-8} à 10^{-7} cm is, is het duidelijk, dat men een zeer groot oppervlak moet gebruiken. Niettemin moet de ingenomen ruimte klein zijn. In de eerste plaats, omdat het schadelijk volume tot een minimum beperkt moet worden, daar anders te veel helium in dampvorm overgaat. Bovendien moeten we rekening houden met de afmetingen van de cryostaat. Een poeder met zeer kleine deeltjes voldoet het best aan de voorwaarde: een maximaal oppervlak in een zo klein mogelijke ruimte. Na enkele poeders onderzocht te hebben, hebben wij onze keuze bepaald tot Parijs'-rood of dodekop (Fe_2O_3). Deze stof wordt in verschillende korrelgrootten gebezigd voor het slijpen en polijsten van glas. De fijnste soort hebben wij voor ons doel gebruikt. Met de electronenmicroscopie zijn enkele foto's van het poeder gemaakt. *) Hieruit blijkt dat de deeltjesgrootte nogal homogeen is (1 à 2 maal 10^{-6} cm) en bovendien, dat de korrels een betrekkelijk regelmatig vorm bezitten.

Een koperen cylinder wordt nu met Parijs'-rood gevuld. Om het schadelijk volume zo klein mogelijk te maken, wordt het poeder zeer sterk gecompriëerd, totdat een dichtheid van 2,14 is verkregen (de dichtheid van de vaste stof is 5,0). In het poeder worden vervolgens twee gaten geboord, waarin twee koperen buisjes precies passen. Het ene buisje bevat een phosphorbronsdraad, die als weerstandsthermometer dienst doet. In het andere buisje bevindt zich een constantaandraad, die als stoekelement fungeert. Beide buisjes zijn ten behoeve van de warmtegeleiding bij kamertemperatuur met heliumgas van 5 cm kwikdruk gevuld. Met opzet zijn de thermometer en het stoekelement op enige afstand ($\approx 0,5$ cm) van elkaar geplaatst om eventuele oververhitting zo veel mogelijk te beperken. De toevoerdraden worden door de bodem van de cylinder naar buiten gevoerd. Deze cylinder is de calorimeter, waarin het helium in

*) Op deze plaats betuig ik mijn hartelijke dank aan het Instituut voor Electronenmicroscopie te Delft, dat een aantal foto's van het poeder bij verschillende vergrotingen heeft vervaardigd.

filmtostand kan worden gecondenseerd. Dit geschiedt door een koperen toevoerleiding, die enige centimeters boven de calorimeter in een glazen buis overgaat. In het koperen gedeelte bevindt zich een kraantje, dat niet alleen de gasverbinding, maar ook de heliumfilm verbreekt. De calorimeter is omgeven door een glazen vacuüm mantel, die door middel van een aparte toevoerbuis kan worden geëvacueerd, resp. met gas gevuld. Een en ander wordt door fig. 1 verduidelijkt.



Fig. 1. Calorimeter.

Om de druk in de calorimeter te bepalen, is deze verbonden met een manometer van MacLeod en met een daarmee parallel geschakelde kwikmanometer. Vanuit een cylindertje met zuiver helium kunnen bepaalde hoeveelheden van dit gas in de calorimeter worden gecondenseerd. Na afloop van het experiment wordt het vrijkomende gas in een geëvacueerde cylinder met een

inhoud van 51,369 l opgevangen. Een geijkt pipettenstelsel met manometer maakt het mogelijk de verschillende volumina te calibreren. Zowel de calorimeter als de vacuummantel kunnen worden geëvacueerd door middel van een kwikdiffusiepomp. De voorbehandeling van het oppervlak is een essentieel punt. Het gaat er namelijk om, het oppervlak zo „schoon” mogelijk te krijgen. Daartoe wordt de calorimeter enkele malen met heliumgas gespoeld en vervolgens gedurende lange tijd gepompt. De uiterst nauwe poriën maken, dat het soms enkele dagen kan duren alvorens een goed vacuum (ongeveer 10^{-4} mm kwikdruk) is verkregen. Desalniettemin zullen de hinderlijkste verontreinigingen, stikstof en zuurstof, daar weinig invloed van onder vinden. Deze gassen worden bij kamertemperatuur weliswaar slechts in geringe mate geadsorbeerd, echter vele malen sterker dan helium. Misschien zou evacueren bij 350 à 400 °C. het oppervlak beter schoon maken. Maar aangezien de calorimeter op enkele plaatsen met tin gesoldeerd is, is deze procedure helaas onmogelijk.

De weerstand van de phosphorbronsthermometer wordt gemeten met de compensatiebank volgens de methode van K_ok²⁵). Deze opstelling wordt in een enigszins gewijzigde vorm gedetailleerd beschreven in de dissertatie van P. H. Keesom²⁶); eveneens vindt men daar een beschrijving van de schakeling voor de energietoevoer naar de stookdraad.

Tenslotte willen wij nog één gegeven vermelden: het schadelijk volume in de calorimeter (dus beneden het kraantje) bedraagt 25 cm³.

2. Verloop van de meting en berekening.

Bij kamertemperatuur wordt de calorimeter met een klein beetje helium ($p \approx 1$ atm) gevuld ten behoeve van de warmtegeleiding. Nadat de calorimeter op de gebruikelijke wijze tot 4,2 °K is afgekoeld, wordt bij deze temperatuur een bepaalde hoeveelheid helium (b.v. 5 l van 1 atm en 0° C.) hierin gecondenseerd. Hoewel het kraantje open is, dringt het helium vrijwel niet in het Parijs'-rood door. Dit geschiedt eerst als het λ -punt wordt gepasseerd. Dan ziet men het vloeibare helium in 10 à 20 sec. in het poeder verdwijnen. We mogen dan aannemen dat het helium-II, met zijn zeer kleine viscositeit, het gehele oppervlak zal bedekken. De calorimeter met binnenruimte wordt nu nog verder afgekoeld, totdat de laagste temperatuur van ongeveer 1,1 °K is bereikt. Vervolgens wordt de weerstandsthermometer bij enkele temperaturen tussen 1,1 °K en 2,5 °K tegen de badtemperatuur (—druk) gecalibreerd. Tegelijkertijd wordt de druk in de binnenruimte bepaald. De instelling van de evenwichtsdruk neemt soms enkele uren. De adsorptie en de desorptie van het helium gaat nl. met warmteontwikkeling resp.

warmteopname gepaard. De snelheid van dit proces is dus afhankelijk van de snelheid, waarmee deze warmte kan worden af- en aangevoerd. Nu is de warmtegeleiding en warmteoverdracht van de Parijs'-rood-deeltjes zeer slecht en het warmte-transport moet bijna geheel door het filmvormige helium zelf plaats vinden. De hoeveelheden warmte, die door deze dunne lagen van 10^{-7} cm en minder kunnen worden getransporteerd, zijn uit den aard der zaak zeer klein.

De meting van de druk in de calorimeter levert ons de dampspanningscurve bij een bepaalde geadsorbeerde hoeveelheid helium. Na de calibratie wordt opnieuw de laagste temperatuur ingesteld. Het heliumkraantje wordt gesloten en de toevoerbuïs hierboven evenals de vacuummantel leeggepompt. De calorimeter is dan volledig geïsoleerd. Door nu bepaalde hoeveelheden energie door middel van de stookdraad aan het systeem toe te voeren en de temperatuurverhoging te meten, kan de warmtecapaciteit van de calorimeter met het geadsorbeerde helium worden bepaald.

Bij geringe vulling van de calorimeter zal er tijdens de stookperiode een sterke oververhitting plaats hebben. Via de koperen wand zal namelijk de warmte onmiddellijk van de stookdraad aan de thermometer worden overgedragen, terwijl het warmte-transport door het filmvormig helium, vanwege de geringe hoeveelheid helium, veel meer tijd zal vergen.

De energie Q , die door de stookdraad aan het systeem wordt meegedeeld, zal op verschillende wijzen worden gebruikt: ten eerste om de warmtecapaciteit van de calorimeter te verhogen en ten tweede om een gedeelte van het geadsorbeerde helium in damp te doen overgaan. De warmtecapaciteit van het Parijs'-rood is bij de temperatuur van vloeibaar helium te verwaarlozen. Dit is ook door een meting zonder helium bevestigd. Een gedeelte van de ontwikkelde warmte wordt aan het gas afgestaan. Deze hoeveelheid is echter zó gering, dat ze niet in rekening hoeft te worden gebracht. De warmtebalans is dus als volgt:

$$Q = mc\Delta T + nq\Delta T \dots \dots \dots (1)$$

waarin m = hoeveelheid geadsorbeerd helium;

c = soortelijke warmte van het geadsorbeerd helium in cal/g graad;

n = hoeveelheid helium, dat verdampt per graad temperatuurverschil;

q = adsorptiewarmte in cal/g;

ΔT = temperatuurverhoging.

Met behulp van het schadelijk volume in de calorimeter (V), de dichtheid van He bij 0° C. en 76 cm Hg (d), en de damp-

spanningscurve, die ons $\frac{dp}{dT}$ levert, kunnen wij de verdampte hoeveelheid helium (n) berekenen:

$$n = Vd \frac{273}{76} \frac{1}{T} \frac{dp}{dT} \dots \dots \dots (2)$$

Hierbij hebben wij de ideale gaswet toegepast.

Om de correctie voor de adsorptiewarmte te berekenen, moeten wij $\frac{dp}{dT}$ en q kennen. Deze grootheden zijn beide uit de dampspanningskromme af te leiden; dit is de kromme, die in elk punt de temperatuur en druk aangeeft, waarbij adsorbaat en gas in evenwicht zijn. $\frac{dp}{dT}$ is de afgeleide van de p - T -curve en voor q geldt de formule:

$$q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_m \dots \dots \dots (3)$$

Deze uitdrukking, die volkomen analoog is aan de bekende vergelijking van Clausius-Clapeyron voor de verdampingswarmte van de vloeistof, eist enige nadere verklaring. In de eerste plaats moeten we duidelijk maken, dat q een differentieële grootheid is. Het blijkt nl. dat de adsorptiewarmte afhankelijk is van de hoeveelheid geadsorbeerd gas, d.w.z. van de diepte, waarop men zich in de film bevindt. Met q wordt bedoeld de warmte, die vrijkomt bij overgang van een oneindig kleine hoeveelheid van adsorbaat naar damp, terwijl druk en temperatuur veranderen overeenkomstig hun relatie, gegeven door de desbetreffende dampspanningscurve. De afleiding van formule (3) behoeft hier niet gegeven te worden; wij verwijzen daarvoor naar de dissertaties van Schweers en Kistemaker en naar het boek van Brunauer (Chapter VIII). Wij komen in Hoofdstuk IV nog nader op de thermodynamica der grenslagen terug.

3. Resultaten.

In tabel I zijn de resultaten van de dampspanningsmetingen vermeld. $p_{\text{int.}}$ is de druk van het He-gas in evenwicht met de geadsorbeerde film. $p_{\text{ext.}}$ stelt voor de druk van het He-bad, waaruit de temperatuur volgens de Leidse schaal van 1939 is afgeleid.

Uit deze metingen blijkt duidelijk, dat de verzadigde dampspanning boven het adsorbaat kleiner is dan die van vloeibaar helium. In het geval van kleine geadsorbeerde hoeveelheden verschilt dit zelfs een factor 10 tot 15. Het is opmerkelijk, dat bij

TABEL I.

Adsorptie van helium aan Parijs'-rood.

Datum	Geadsorb. hoeveelheid cm ³ vloeib. He	Temp. °K	$p_{int.}$ cm Hg	$p_{ext.}$ cm Hg
14—5—1947	2,14	1,075	0,001 ₅	0,023 ₉
		1,293	0,006 ₈	0,116
		1,520	0,026	0,395
		1,792	0,08 ₇	1,200
		2,085	0,23	2,964
		2,30 ₅	(0,31)	5,102
25—9—1947	5,00	1,030	0,001 ₆	0,016
		1,522	0,045	0,398
		1,920	0,23	1,839
		2,180	0,41 ₅	3,776
		2,50	(0,54)	7,672
25—4—1947	5,16	1,077	0,002 ₇	0,024
		1,381	0,021 ₅	0,194
		1,617	0,077	0,606
		1,918	0,25 ₆	1,832
		2,142	0,48 ₄	3,438
6—10—1949	6,52	1,086	0,009 ₄	0,026 ₂
		1,493	0,095	0,346
		1,744	0,28	1,006
		1,982	0,62	2,224
		2,236	1,06	4,326
		2,48	(1,8)	7,420
14—10—1949	7,87	1,068	0,012 ₅	0,022 ₅
		1,078	0,013 ₅	0,024 ₅
		1,491	0,120	0,343
		1,804	0,47	1,250
		2,040	1,04 ₅	2,633
		2,33 ₅	(2,4)	5,444
8—7—1947	8,55	0,98	0,006 ₉	0,010
		1,447	0,131	0,276
		1,773	0,52	1,122
		2,083	1,52	2,948
		2,31	(2,8)	5,132
		2,65	(5,7)	10,238
9—10—1947	11,22	1,565	0,302	0,483
		1,946	1,40	1,996
		2,177	2,68	3,754
		2,64	(7,4)	9,974
		3,29	(20,4)	27,076
1—5—1947	12,86	1,066	0,017	0,022
		1,271	0,072	0,101
		1,514	0,29	0,384
		1,776	0,88	1,134
		2,063 ₅	2,3	2,797
		2,31	(4,5)	5,144
16—10—1947	14,32	1,436	0,206	0,261
		1,802	1,01	1,245
		2,118	2,65	3,236
		2,57	(7,76)	8,847

een bepaalde filmdikte de verhouding $\frac{p}{p_0}$ in eerste benadering constant is (althans in het temperatuurgebied van $1,0^\circ \text{K}$ tot het λ -punt). Boven het λ -punt is de instelling van de evenwichtsdrnk zeer langdurig. In deze gevallen is de druk vaak door extrapolatie verkregen en daardoor onnauwkeurig. Deze waarden zijn in Tabel I tussen haakjes geplaatst. In fig. 2 zijn de dampspanningscurven weergegeven. De krommen, behorend bij gecondenseerde hoeveelheden van $11,22 \text{ cm}^3$ en meer, naderen sterk tot de dampspanningscurve van vloeibaar helium, die ter vergelijking ook in de figuur is getekend.

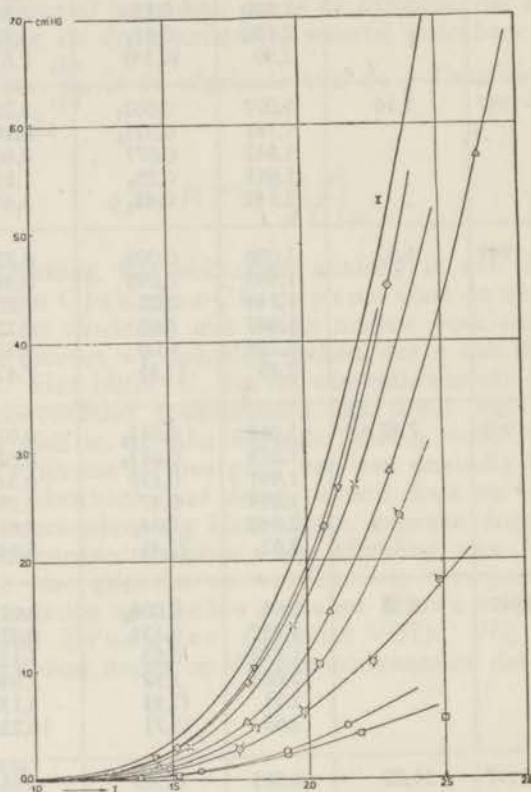


Fig. 2. Dampspanningscurven van geadsorbeerd helium voor verschillende filmdikten.

I: dampspanningslijn van vloeibaar helium.

Ook de soortelijke warmten zijn gemeten bij verschillende bedekkingsgraden. De uitkomsten hiervan vindt men in Tabel II.

TABEL II.

Soortelijke warmte van geadsorbeerd helium.

Punt	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal $\times 10^{-4}$	Temperatuur- verhoging °K $\times 10^{-3}$	Warmte- capaciteit cal/graad	Verdampings- warmte cal/graad	Soortelijke warmte cal/g graad
Metingen van 14—5—1947						
				2,14 cm ³ vloeibaar He		
1	1,250	1,030	6,12	0,016 ₈	0,003 ₃	0,047
2	1,280	1,264	6,43	0,019 ₇	0,003 ₆	0,056
3	1,313	0,691	4,01	0,017 ₂	0,003 ₃	0,047
4	1,349	0,679	2,93	0,023 ₂	0,003 ₃	0,067
5	1,839	1,025	3,27	0,031 ₃	0,018	0,046
Metingen van 25—9—1947						
				5,00 cm ³ vloeibaar He		
1	1,327	2,70	3,00	0,090	0,012	0,108
2	1,338	3,80	4,43	0,086	0,012	0,103
3	1,348	3,80	4,55	0,084	0,012	0,100
4	1,654	7,05	5,98	0,118	0,018	0,139
5	1,667	7,05	7,21	0,098	0,018	0,111
6	1,680	8,95	8,46	0,106	0,018	0,122
7	1,694	10,44	9,12	0,114 ₅	0,018	0,134
8	1,718	29,15	22,80	0,128	0,019	0,151
9	1,760	72,90	51,40	0,142	0,021	0,168
10	1,932	10,75	7,28	0,148	0,026	0,169
11	1,951	14,35	9,40	0,153	0,027	0,175
12	1,983	62,90	38,46	0,163 ₅	0,028	0,188
13	2,037	100,60	57,22	0,176	0,030	0,203
14	2,074	13,30	8,06	0,165	0,031	0,186
15	2,085	15,00	9,33	0,161	0,031	0,181
16	2,112	68,20	37,00	0,184	0,031 ₅	0,210
17	2,140	25,00	15,33	0,163	0,032	0,182
18	2,155	27,75	16,60	0,167	0,032 ₅	0,187
19	2,174	19,42	10,98	0,177	0,033	0,200
20	2,185	36,07	20,28	0,178	0,032 ₅	0,202
21	2,202	33,30	17,57	0,189 ₅	0,034	0,216
22	2,218	33,30	17,21	0,193 ₅	0,034	0,222
23	2,259	69,70	32,69	0,213	0,036	0,246
24	2,280	32,54	16,39	0,198 ₅	0,037	0,224
25	2,307	101,10	46,74	0,216	0,038	0,247
26	2,339	65,44	30,39	0,215	0,039	0,244
27	2,355	34,87	16,27	0,214	0,040	0,242
Metingen van 25—4—1947.						
				5,16 cm ³ vloeibaar He		
1	1,250	4,627	5,24	0,083	0,004 ₂	0,107
2	1,256	4,627	6,28	0,074	0,004 ₃	0,095
3	1,265	7,292	8,74	0,083	0,004 ₅	0,106
4	1,271	5,832	6,81	0,086	0,004 ₆	0,110
5	1,280	5,836	6,52	0,089 ₅	0,004 ₈	0,115
6	1,287 ₅	8,750	9,91	0,088	0,005	0,112
7	1,502	7,301	11,63	0,063	0,012	(0,069)
8	1,507	11,10	9,92	0,112	0,012	0,135
9	1,517	10,82	9,51	0,114	0,013	0,136 ₅
10	1,526	10,80	9,41	0,115	0,014	0,136 ₅
11	1,533 ₅	7,16	6,09	0,117 ₅	0,014	0,140
12	1,540	12,33	9,13	0,135	0,014 ₅	0,163
13	1,550	12,37	9,73	0,127	0,015	0,151
14	1,558	7,94	6,90	0,115	0,015	0,135
15	1,567	13,53	10,66	0,127	0,015 ₅	0,151

TABEL II (vervolg 1).

Soortelijke warmte van geadsorbeerd helium.

Punt	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal $\times 10^{-4}$	Temperatuur- verhoging °K $\times 10^{-3}$	Warmte- capaciteit cal/graad	Verdampings- warmte cal/graad	Soortelijke warmte cal/gr graad
Metingen van 6—10—1949.				6,52 cm ³ vloeibaar He		
1	1,203	5,40	2,85	0,189	0,006 ₇	0,194
2	1,207	9,87	5,73	0,172	0,007	0,176
3	1,215	13,89	7,74	0,179	0,007	0,184
4	1,274	13,55	6,47	0,209	0,009 ₄	0,214
5	1,284	24,77	12,10	0,205	0,009 ₇	0,208
6	1,296	17,38	7,75	0,224	0,010 ₄	0,229
7	1,412	28,56	10,12	0,282	0,017	0,283
8	1,420	39,24	14,03	0,280	0,017	0,281
9	1,432	34,89	13,01	0,268	0,018	0,267
10	1,445	39,24	13,71	0,286	0,019	0,285
11	1,557	23,18	10,56	0,220	0,028	0,205
12	1,591	23,18	9,04	0,256	0,032	0,239
13	1,663	34,89	13,15	0,265	0,038	0,242
14	1,691	34,89	12,30	0,284	0,040	0,260
15	1,764	43,43	14,26	0,305	0,046	0,277
16	1,789	26,48	9,51	0,278	0,048	0,246
17	1,885	38,71	13,10	0,295	0,056	0,255
18	1,911	38,71	12,40	0,312	0,058 ₅	0,271
19	2,026	38,71	11,83	0,327	0,067	0,278
20	2,051	32,38	10,55	0,307	0,068	0,255
21	2,139	26,46	9,57	0,276	0,074	0,216
22	2,167	24,16	8,32	0,290	0,076	0,229
23	2,305	26,17	7,22	0,362	0,082	0,299
24	2,333	50,09	14,86	0,337	0,085	0,269
25	2,353	28,63	8,19	0,350	0,086	0,282
Metingen van 14—10—1949.				7,87 cm ³ vloeibaar He		
1	1,074	6,06	4,84	0,125	0,004	0,105
2	1,061	13,08	7,64	0,171	0,004	0,145
3	1,062	14,31	6,45	0,222	0,004	0,190
4	1,062	17,27	10,54	0,164	0,004	0,139
5	1,099	14,82	8,61	0,172	0,004	0,146
6	1,093	19,74	10,07	0,196	0,004	0,167
7	1,166	15,86	8,93	0,178	0,006	0,150
8	1,176	17,62	8,13	0,217	0,006	0,184
9	1,183	28,99	13,45	0,216	0,006	0,183
10	1,290	19,21	8,62	0,223	0,011	0,184 ₅
11	1,311	26,15	10,64	0,246	0,012	0,204
12	1,354	40,16	14,51	0,277	0,014	0,229
13	1,400	57,90	15,72	0,368	0,018	0,305
14	1,441	54,39	14,61	0,372	0,021	0,305
15	1,514	54,39	13,79	0,394	0,028	0,318 ₅
16	1,531	54,39	13,55	0,401	0,030	0,323
17	1,608	54,39	13,34	0,408	0,039	0,321
18	1,687	46,09	11,97	0,385	0,048	0,293
19	1,772	63,44	13,89	0,457	0,060	0,345 ₅
20	1,989	45,32	9,76	0,464	0,097	0,319
21	2,081	80,92	13,82	0,586	0,117	0,408

TABEL II (vervolg 2).
Soortelijke warmte van geadsorbeerd Helium.

Punt	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal $\times 10^{-4}$	Temperatuur- verhoging °K $\times 10^{-3}$	Warmte- capaciteit cal/graad	Verdampings- warmte cal/graad	Soortelijke warmte cal/gr graad
Metingen van 8—7—1947. 8,55 cm ³ vloeibaar He						
1	0,969	6,95	7,47	0,093	0,001	0,075
2	0,980	9,54	9,94	0,096	0,001	0,077 ₅
3	0,988	4,74	5,10	0,093	0,001	0,075
4	1,420	28,80	8,21	0,351	0,026	0,265
5	1,428	26,15	7,64	0,342 ₅	0,026 ₅	0,257 ₅
6	1,440	40,40	11,05	0,366	0,027	0,276
7	1,450	32,30	8,20	0,394	0,027 ₅	0,299
8	1,844	53,75	8,48	0,634	0,093	0,441
9	1,856	75,62	11,90	0,635	0,095	0,440
10	1,949	64,82	10,21	0,635	0,130	0,411 ₅
11	1,967	64,82	10,49	0,618	0,132	0,396
12	2,116	79,92	13,24	0,603	0,153	0,367
13	2,129	66,58	11,29	0,590	0,155	0,354
14	2,223	68,85	11,31	0,625	0,178	0,364
15	2,234	74,50	11,87	0,628	0,180	0,365
16	2,430	47,60	7,63	0,624	0,220	0,329
17	2,439 ₅	47,60	7,06	0,674	0,222	0,368
18	2,554	57,10	8,13	0,703	0,238	0,379
19	2,562	57,10	8,40	0,680	0,239 ₅	0,359
Metingen van 9—10—1947. 11,22 cm ³ vloeibaar He						
1	1,433	68,9	16,75	0,411	0,037	0,233
2	1,447	54,0	12,43	0,434	0,039	0,246
3	1,470	84,5	17,93	0,471 ₃	0,040 ₅	0,267
4	1,728	770,4	90,79	0,849	0,079	0,479
5	1,804	1449,0	146,2	0,991	0,092 ₆	0,558
6	1,922	59,3 ₅	5,83	1,017	0,115	0,561
7	1,930	140,0	13,11	1,068	0,117	0,591
8	2,112	793,4	73,80	1,075	0,150	0,575
9	2,157	146,7	15,50	0,946	0,157	0,491
10	2,175	195,6	21,3	0,920	0,161	0,472
11	2,222	633,3 ₅	73,44	0,862	0,172	0,429
12	2,268	136,7	16,55	0,826	0,189	0,396
13	2,319	729,6	87,01	0,839	0,198	0,399
14	2,370	150,4	18,01	0,835	0,211	0,388
15	2,417	639,2	74,50	0,858	0,223 ₅	0,394 ₅
16	2,458	119,9	13,54	0,886	0,235	0,405
17	2,504	717,4 ₅	80,9	0,887	0,248	0,397
18	2,561	286,2	30,39	0,942	0,264	0,422
19	2,628	1032,1	111,5	0,926	0,283	0,400
20	2,694	153,3	15,96	0,961	0,303	0,409
21	2,760	1143,7	115,9	0,987	0,323	0,413
22	2,826	172,2	15,87	1,085	0,340	0,463
23	2,894	1220,6	115,6	1,056	0,360	0,433
24	2,959	143,5 ₅	(12,45)	1,153	0,382	0,479
25	3,007	928,8	(84,4)	1,100	0,397	0,437

TABEL II (vervolg 3).
Soortelijke warmte van geadsorbeerd helium.

Punt	Temperatuur °K	Toegevoerde warmte cal $\times 10^{-4}$	Temperatuur- verhoging °K $\times 10^{-3}$	Warmte- capaciteit cal/graad	Verdampings- warmte cal/graad	Soortelijke warmte cal/gr graad
Metingen van 1—5—1947.				12,86 cm ³ vloeibaar He		
1	1,134	8,3	5,00	0,166	0,007	0,086
2	1,144 ₅	14,6	8,13	0,180	0,008	0,093
3	1,157	16,4	9,81	0,167	0,009	0,086
4	1,174	20,8	11,35	0,183	0,010	0,094
5	1,190	20,8	10,58	0,197	0,011	0,101
6	1,422 ₅	29,7	7,70	0,386	0,030 ₅	0,192 ₅
7	1,433	42,8	10,04	0,426	0,031	0,214
8	1,444	42,8	9,67	0,442	0,032	0,222
9	1,456	51,0	11,26	0,453	0,034	0,227
10	1,466	32,1	6,51	0,493	0,035	0,248
11	1,477	45,4	9,29	0,488	0,036	0,245
12	1,488	45,4	8,71	0,521	0,037	0,262
13	1,636	54,3	7,28	0,746	0,058 ₅	0,372
14	1,644	63,1	8,15	0,774	0,059 ₅	0,387
15	1,654	72,3	9,32	0,776	0,062	0,387
16	1,668	81,1	10,27	0,790	0,064	0,393
17	1,674 ₅	94,6	11,39	0,831	0,065	0,415
18	1,972 ₅	171,4	12,35	1,388	0,128 ₅	0,682
19	1,984	148,0	10,39	1,424	0,131	0,700
20	1,996	222,0	15,47	1,435	0,133 ₅	0,705
21	2,012	171,2	12,06	1,420	0,137	0,695
22	2,023 ₅	139,6	9,76	1,430	0,139	0,699
23	2,035	195,8	13,47	1,454	0,141	0,711
24	2,049	211,6	14,05	1,506	0,143	0,738
Metingen van 16—10—1947.				14,32 cm ³ vloeibaar He		
1	1,761	111,4	9,24	1,206	0,074	0,550
2	1,773	180,5	15,79	1,143	0,076	0,519
3	1,811 ₅	796,6	62,92	1,266	0,082	0,576
4	1,842	285,2	20,85	1,368	0,087	0,623
5	1,893	912,6	62,00	1,472	0,101	0,662
6	1,936	399,3	25,08	1,592	0,104	0,723
7	1,981	1140,8	65,85	1,733	0,113	0,788
8	2,026	342,2	18,35	1,865	0,120	0,848
9	2,047	456,3	23,92	1,907	0,124	0,867
10	2,070	456,3	23,90	1,909	0,129	0,865
11	2,106	939,8	47,99	1,958	0,135	0,886
12	2,136	228,1	11,91	1,915	0,140	0,863
13	2,156	512,4	30,26	1,694	0,145	0,753
14	2,187	597,8	41,14	1,453	0,151	0,633
15	2,220	171,2	13,44	1,274	0,160	0,542
16	2,245	470,8	39,78	1,184	0,167	0,494
17	2,295	684,8	61,08	1,121	0,182	0,452
18	2,333	163,2	15,08	1,083	0,193	0,433

In fig. 3 vindt men deze resultaten in grafiek gebracht. Ter vergelijking is weer de soortelijke-warmtekromme van vloeibaar helium in deze figuur getekend. De waarden boven $1,40^{\circ}\text{K}$ zijn ontleend aan de metingen van mej. A. P. Keesom²⁷); beneden $1,20^{\circ}\text{K}$ aan die van Westmijze²⁸). Tussen deze twee temperaturen in zijn die waarden gebruikt, die volgens Gorter en Mellink de beste aansluiting geven.

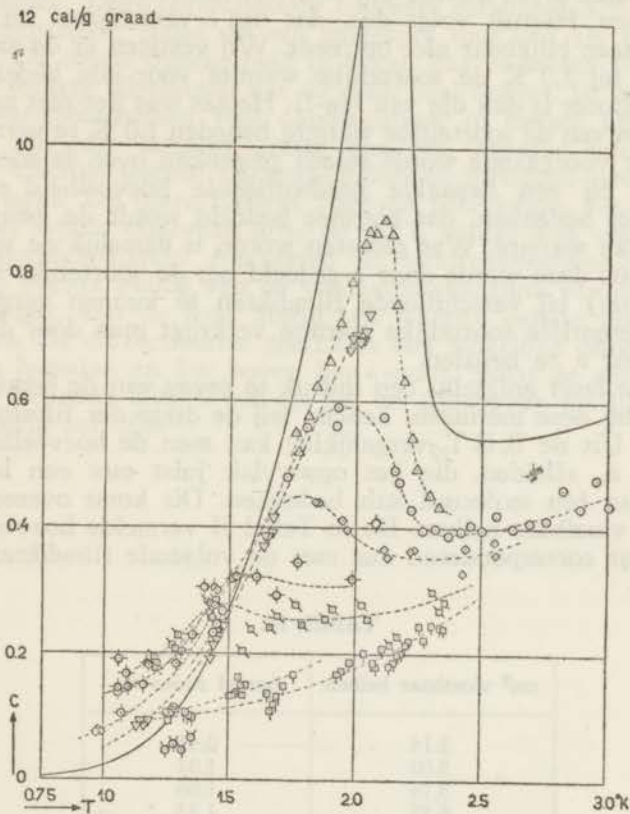


Fig. 3. Soortelijke warmten van geadsorbeerd helium.

	2.14 cm ³ vloeibaar He		8.55 cm ³ vloeibaar He
	5.00 " " "		11.22 " " "
	5.16 " " "		12.86 " " "
	6.52 " " "		14.32 " " "
	7.87 " " "		

Getrokken lijn: soortelijke warmte van vloeibaar helium.

Beziet men fig. 3, dan valt onmiddellijk op, dat de soortelijke warmte van de heliumfilms afhankelijk is van de geadsorbeerde hoeveelheid. Het maximum, dat in het geval van vloeibaar helium bij $2,19^{\circ}\text{K}$ ligt, wordt lager en breder, naarmate de hoeveelheid adsorbaat kleiner wordt. Tegelijkertijd verschuift de plaats van het maximum naar lager temperaturen. Bij de kleinste bedekkingen ($5,0$ en $5,16\text{ cm}^3$ vloeibaar helium) is de nauwkeurigheid niet groot genoeg om nog een maximum te kunnen onderkennen. Hieruit volgt dus, dat het λ -verschijnsel bij dunne heliumlagen blijkbaar niet optreedt. Wij vestigen er de aandacht op, dat bij $1,0^{\circ}\text{K}$ de soortelijke warmte voor alle bedekkingsgraden groter is dan die van He-II. Helaas was het niet mogelijk metingen van de soortelijke warmte beneden $1,0^{\circ}\text{K}$ te verrichten.

In het voorgaande wordt steeds gesproken over de soortelijke warmte bij een bepaalde geadsorbeerde hoeveelheid v . Men moet wel bedenken, dat hiermee bedoeld wordt de *gemiddelde* soortelijke warmte. Wat gemeten wordt, is namelijk de warmtecapaciteit; deze wordt door v gedeeld om de soortelijke warmte (per gram) bij verschillende filmdikten te kunnen vergelijken. De differentiële soortelijke warmte verkrijgt men door de afgeleide naar v te bepalen.

Om de lezer enigszins een indruk te geven van de bedekkingsgraden bij deze metingen, hebben wij de dikte der filmen uitgerekend. Uit de B. E. T.-vergelijking kan men de hoeveelheid adsorbaat v_m afleiden, die het oppervlak juist met een laag ter dikte van één molecuul kan bedekken. Dit komt overeen met $4,9\text{ cm}^3$ vloeibaar helium. De in Tabel II vermelde hoeveelheden adsorbaat corresponderen dus met de volgende filmdikten:

TABEL III.

cm^3 vloeibaar helium	Aantal malen v_m
2,14	0,43
5,00	1,02
5,16	1,06
6,52	1,33
7,87	1,61
8,55	1,75
11,22	2,29
12,86	2,63
14,32	2,92

Men moet aan deze getallen geen al te grote waarde hechten, aangezien de waarde van v_m alleen geldt voor de eerste laag. Op grotere afstand van het adsorbens is de dichtheid kleiner en zal het aantal lagen dus groter zijn. In Hoofdstuk V komen wij nog nader op het begrip filmdikte terug.

De nauwkeurigheid van de in tabel II vermelde waarden van de soortelijke warmte loopt nogal uiteen. De fout in de warmtecapaciteit, opgegeven in de 5de kolom, is bij kleine bedekkingsgraden tamelijk groot. Voor $v \sim v_m$ treden hier afwijkingen van ruim 10% op. Daarbij moet nog worden opgeteld de onzekerheid in de correctieterm voor de adsorptiewarmte. Voor dunne films moet men zeker met een onnauwkeurigheid van 20% in q rekening houden. Deze correctieterm bedraagt maximaal 20% van de warmtecapaciteit, zodat dit een mogelijke fout van 4% in c betekent. De totale onzekerheid in c kan dus ongeveer 14% zijn.

Voor grotere filmdikten ligt de zaak heel anders. In dat geval is de warmtecapaciteit veel nauwkeuriger te meten. De afwijkingen zijn hier nergens groter dan 6%, behalve boven het λ -punt, waar de slechte warmtegeleiding de metingen weer moeilijker maakt. De correctieterm voor de geleidelijke verdamping is bij het λ -punt ongeveer 20%, bij 3,0°K echter 36% van de totale warmtecapaciteit. Aangezien de adsorptiewarmte in deze gevallen slechts weinig van de verdampingswarmte van de vloeistof afwijkt, kan de fout hierin ten hoogste enkele procenten bedragen. De correctieterm geeft dus een mogelijke onzekerheid van 1% beneden en 2% boven het λ -punt, zodat de soortelijke warmte beneden 2,19°K tot op 7% en daarboven op 10 à 12% nauwkeurig zal zijn.

HOOFDSTUK III.

Metingen van de adsorptie-isotherm van helium.

1. Apparatuur.

Het doel van de in dit hoofdstuk beschreven metingen was tweeledig: in de eerste plaats wilden wij de adsorptie-isothermen over een zo groot mogelijk drukgebied leren kennen; bovendien was het onze bedoeling om na te gaan of en in hoeverre de adsorptie aan een poreuze stof en aan een glad oppervlak van elkaar verschilden.

Wij hebben in deze experimenten de gebruikelijke volumetrische methode gevolgd. De gemeten isothermen liggen alle in het temperatuurgebied tussen 1,30 en 2,30 °K.

Wij willen de beschrijving van de experimentele opstelling beginnen met die van de adsorptiereservoirs. Om de adsorptie te kunnen vergelijken bij dezelfde temperatuur hebben wij namelijk twee reservoirs naast elkaar in het heliumbad geplaatst. Een van beide was met een poreuze stof gevuld, waarvoor wij weer Parijs'-rood hebben gebruikt. De korrelgrootte was dezelfde als bij de in het vorige hoofdstuk beschreven soortelijke-warmtemetingen. Het reservoir bestond uit een koperen cylinder met een binnendiameter van 9,0 mm en een hoogte van 31,5 mm. Dit cilindertje werd met het poeder gevuld, dat tot een dichtheid van 2,23 werd samengeperst. Een nieuwzilveren capillair met een inwendige diameter van 2,0 mm vormde de verbinding met de apparatuur buiten de cryostaat. Het gewicht van het poeder bedroeg 4,47 g en het oppervlak ongeveer 170 m².

Veel moeilijker was het om in een klein volume een zo groot mogelijk glad oppervlak te verwezenlijken. Tenslotte leek ons een zeer dun gewalste staalband de beste oplossing. Op een koperen kern werd ± 25 m staalband van 0,030 mm dikte en 4,0 cm breedte zo stijf mogelijk gewikkeld (fig. 4). Hieromheen werd nauw passend een koperen cylinder aangebracht. De buitendiameter bedroeg 35,0 mm. De toevoering was weer een nieuwzilveren capillair van 2,0 mm inwendige diameter, die dichtbij de kap van de cryostaat in een buisje van 3,0 mm doorsnede overging. Het geometrisch oppervlak van het staalband was 2,0 m². Om de mogelijkheid van ontgassen bij enkele honderden graden Celsius open te houden, werden alle naden met zilver gesoldeerd. De hoge soldeer-temperatuur had echter een slechte invloed op het koper. Na enkele malen verhitten bleek dit poreus te worden. Daardoor was het niet eenvoudig om het reservoir vacuumdicht te krijgen.

Een andere moeilijkheid vormde het slechte warmtecontact. Vooral de grote overgangsweerstanden belemmerden sterk de afvoer van de vrijkomende adsorptiewarmte. Door alle windingen tezamen aan de bodem van de cylinder vast te solderen kon dit belangrijk verbeterd worden.

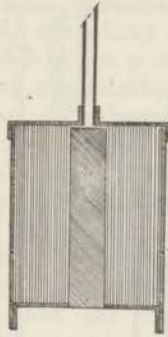


Fig. 4. Adsorptiereservoir met staalband.

Men zou ten aanzien van de constructie van dit adsorptiereservoir de tegenwerping kunnen maken, dat ook hier capillaire condensatie niet is uitgesloten. Inderdaad liggen de windingen van het metaalband zeer dicht opeen. Uit de diameter van de rol kan men afleiden, dat de tussenruimten gemiddeld 1,0 à 1,5 μ zullen bedragen. De drukverlaging boven een vloeistof tussen twee platen, die zich op een afstand d van elkaar bevinden, wordt volgens Thomson²⁹⁾ gegeven door:

$$\ln p/p_0 = \frac{2\sigma V}{dRT} \dots \dots \dots (1)$$

(Hierin is: σ = oppervlaktespanning, V = mol. volume van de vloeistof, R = gasconstante en T = abs. temperatuur). Allen en Misener³⁰⁾ hebben de oppervlaktespanning van vloeibaar He onderzocht; bij $T = 2,0^\circ\text{K}$ is $\sigma = 0,30$ dyn/cm. Is $d = 10^{-4}$ cm, dan blijkt $(1 - p/p_0)$ slechts 10^{-3} te bedragen en als $d = 10^{-5}$ cm niet meer dan 10^{-2} . Aangezien het aantal directe contactpunten van twee opeenvolgende windingen waarschijnlijk zeer gering zal zijn, lijkt capillaire condensatie van weinig belang.

Een ander argument tegen het optreden van capillaire effecten vormen de metingen van Bingham en Mosallam³¹⁾. In hun publicatie over de adsorptie van benzol op mica-plaatjes lezen wij: „Men verkrijgt dezelfde isotherm — ook bij de hoogste dampspanningen — onafhankelijk van het feit of de mica-plaatjes gescheiden zijn door dunne draadjes, dan wel of zij stevig op elkaar zijn gedrukt. Capillaire condensatie in spleetjes en aan de hoekjes van de plaatjes treedt niet op en de multimolecu-

laire films hebben eigenschappen, die totaal verschillen van die der vloeistof".

Na deze bespreking van de adsorptiereservoirs gaan wij thans over tot de rest van de opstelling, die wij zullen beschrijven aan de hand van fig. 5.

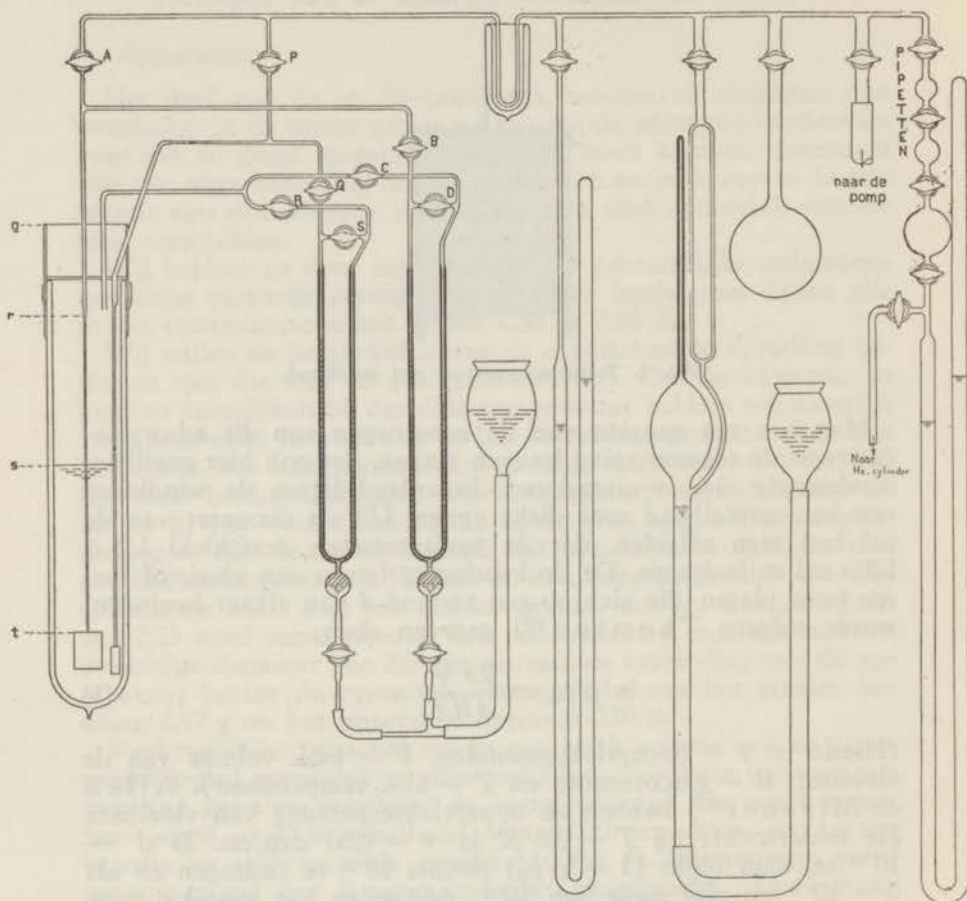


Fig. 5. Opstelling ter bepaling van de adsorptie-isothermen van helium.

Om de druk in de adsorptiereservoirs te meten, hebben wij van oliemanometers gebruik gemaakt. De olie („Octoil-S”) heeft een soortelijk gewicht van 0,990 bij 20 °C. Hierdoor is het mogelijk om drukverschillen boven 0,1 mm kwikdruk met een redelijke nauwkeurigheid te meten. Het grootste drukverschil, dat met deze manometer bepaald kan worden, is ongeveer 2,5 cm kwikdruk. De manometers zijn differentieel geschakeld; het ene been

is verbonden met het adsorptiereservoir, het andere met het heliumbad. Met behulp van een pipettenstelsel kunnen bepaalde hoeveelheden helium vanuit een cylinder in de reservoirs worden toegelaten. De druk in de pipetten kan met een kwikmanometer worden gemeten. Om condensatie van onzuiverheden in de adsorptiereservoirs te vermijden, wordt het toestromende gas door een kwikvanger geleid. Een manometer van MacLeod en een kwikmanometer zijn in de opstelling opgenomen om de druk in de verschillende delen te kunnen controleren. De druk van het heliumbad wordt met een afzonderlijke manometer gemeten.

De nauwkeurigheid van de adsorptiemetingen wordt grotendeels bepaald door de nauwkeurigheid, waarmee men het schadelijk volume kan leren kennen. Dit is vooral belangrijk in het geval van de adsorptie op het staalband, aangezien het oppervlak van het adsorbens hierbij verhoudingsgewijs zeer klein is. De calibratie van de verschillende volumina (adsorptiereservoirs, buizenstelsel, enz.) geschiedt met helium, waarop de wet van Boyle wordt toegepast. Dit gas wordt bij kamertemperatuur namelijk niet geadsorbeerd en ook bij het kookpunt van stikstof ($77,3^\circ\text{K}$) is de adsorptie te verwaarlozen.

Het adsorptiereservoir en verschillende delen van de toevoerleidingen hebben niet dezelfde temperatuur. Het buizenstelsel buiten de cryostaat bevindt zich op kamertemperatuur, behalve de U-buis van de kwikvanger. Het is dus een vereiste, dat deze U-buis steeds tot dezelfde hoogte met vloeibare lucht omgeven is.

In de cryostaat onderscheiden we vier delen: het adsorptiereservoir, het deel van de toevoerleiding, dat zich in het heliumbad bevindt en het andere deel (van deze toevoerleiding), dat door de He-damp omgeven is en uit twee stukken bestaat van verschillende wijfde. Tussen q en r bevindt zich een capillair van 3,0 mm doorsnede en 24 cm lengte. Het volume hiervan (v_{qr}) kan uit de afmetingen berekend worden. Hierbij is verondersteld, dat tussen q en r een lineaire temperatuurgradiënt bestaat. Nemen we nu verder aan, dat de temperatuur ter plaatse van r 200°K bedraagt en aan de kap van de cryostaat 293°K , dan kan de hoeveelheid gas in dat deel van de capillair bepaald worden. Beneden r wordt de capillair nauwer (doorsnede 2,0 mm, afstand rt 34,0 cm). Het punt s — het niveau van het He-bad — daalt tijdens de meting. De hoogte ts wordt gedurende het experiment voortdurend gemeten. Tussen s en r wordt weer een lineair temperatuurverloop verondersteld en voor de berekening van dit volume (v_{sr}) wordt over sr geïntegreerd. Het deel van de capillair tussen s en t heeft steeds de temperatuur van het bad; het volume hiervan (v_{ts}) kan uit de afmetingen worden bepaald.

Tenslotte het adsorptiereservoir zelve. Om hiervan de schadelijke ruimte afzonderlijk te leren kennen, moeten twee calibraties worden uitgevoerd; één waarbij de gehele opstelling op kamertemperatuur is en één waarbij het adsorptiereservoir tot t in

vloeibare stikstof is gedompeld. Hier nu komt de belangrijkste bron van onnauwkeurigheden te voorschijn. Het schadelijk volume in het adsorptiereservoir is klein (enkele cm^3), terwijl de rest van het buizenstelsel ongeveer 80 cm^3 inhoud heeft. Als tweede calibratietemperatuur hebben wij het kookpunt van N_2 genomen, aangezien daar beneden de adsorptie van het He-gas reeds haar invloed op de calibratie doet gelden. De ongunstige verhoudingen van de volumina en de temperatuur maken een zeer nauwkeurige calibratie onmogelijk. Daar het volume van het reservoir (v_r) verreweg de belangrijkste bijdrage levert bij de berekening van de gashoeveelheid in de adsorptieruimte, heeft het geen zin om de temperatuur langs de capillair met een afzonderlijke thermometer precies te meten.

Evenals bij de in het vorige hoofdstuk beschreven calorimeter neemt ook hier de instelling van de evenwichtsdruk zeer veel tijd. Voor het reservoir met het staalband zijn de insteltijden meestal kleiner dan $1/2$ uur; bij het reservoir gevuld met Parijs-rood duurt het echter vaak enige uren, voordat evenwicht is bereikt. Dit proces wordt versneld door de adsorptieruimte zo klein mogelijk te maken. Daarom wordt na toelating van het gas de druk éénmaal gemeten en direct daarna de kraan A resp. P gesloten.

De lage drukken ($p < 1,0$ mm kwikdruk) moeten gecorrigeerd worden voor het thermomoleculaire drukverschil. Hiervoor hebben wij gebruik gemaakt van de formules van Weber, en van Weber, Keesom en Schmidt, zoals die in Keesom's „Helium”³²⁾ vermeld staan.

De hoeveelheid v (uitgedrukt in cm^3 gas van 0°C en 76 cm kwikdruk), die geadsorbeerd wordt, kan nu als volgt berekend worden:

$$v = A \times \left(\frac{v_p \cdot p_i}{T} - \frac{v_b' \cdot p_e'}{T} - \frac{v_r \cdot p_e}{T_1} - \frac{v_{ts} \cdot p_e}{T_1} - \frac{v_b'' \cdot p_e}{T} - p_e \cdot d_1 \int_s^r \frac{dx}{kx + T_1} - p_e \cdot d_2 \int_r^q \frac{dx}{lx + 200} \right) \dots (2)$$

Hierin is:

- v_p = volume van de pipet
- v_b' = volume van het buizenstelsel tussen de pipetten en de kraan A resp. P.
- v_b'' = volume van de toevoerleiding tussen de bovenkant van de cryostaat en de kraan A resp. P.
- p_i = begindruk in de pipet
- p_e' = druk in de adsorptieruimte direct na de eerste drukaflezing

- p_e = evenwichtsdruk in de adsorptieruimte
 T = kamertemperatuur
 T_1 = temperatuur van het He-bad
 d_1, d_2 = doorsnede van de toevoerleiding
 $A = \frac{273}{76}$

In deze formule is van de ideale gaswet gebruik gemaakt. De drukken in de adsorptieruimte zijn namelijk zo klein, dat geen B- en C-correcties behoeven te worden aangebracht.

Uit de calibratie volgen nu de voor de berekening benodigde gegevens: volume van de kleine pipet = 13,84 cm³; volume van de grote pipet = 477,5 cm³; $v_b' = 79,8$ cm³; volume van het reservoir met het staalband = 4,5 cm³; volume van het reservoir met Parijs'-rood = 1,5 cm³.

Door differentiëren van (2) kunnen wij de fout in v bepalen. De isotherm bij de laagste temperatuur ($T = 1,34^5$ °K) is natuurlijk het nauwkeurigst; de gashoeveelheid is in dit geval namelijk een kleine correctie op v . De maximale fout bedraagt 2 tot 3%. Bij hogere temperaturen neemt de hoeveelheid, die in gasvorm aanwezig is, snel toe met de druk. De onzekerheid bedraagt bij kleine relatieve drukken ongeveer 4%, maar kan dicht bij de verzadigde dampspanning wel 10% worden.

Als het oppervlak van het adsorbens bij kamertemperatuur met lucht in contact is geweest, zal het altijd enig gas hebben geadsorbeerd. Het is dus zaak vóór elke meting deze gasresten zo goed mogelijk te verwijderen. Daartoe moet de adsorptieruimte gedurende enige dagen goed geëvacueerd worden ($p < 10^{-4}$ mm kwikdruk). Men kan het oppervlak nog iets schoner krijgen door de temperatuur tot 350 à 400 °C te verhogen. Boven 400 °C mag de temperatuur niet stijgen, aangezien dan het gevaar bestaat, dat het materiaal gaat sinteren. Bij het adsorptiereservoir met het staalband, dat met zilver gesoldeerd is, kon deze procedure worden toegepast. Men moet echter wel bedenken, dat de reiniging van het adsorbens nog van andere factoren afhankelijk is, zodat het niet verwonderlijk mag heten, dat bij gelijke voorbehandeling de grootte van het adsorptieoppervlak van keer tot keer iets zal verschillen.

2. De metingen op staal.

Bij de eerste waarnemingenreeksen had de ontgassing van het adsorptiereservoir bij kamertemperatuur plaats. Op 10 Febr. 1949 hebben we een isotherm bij 1,99⁵ °K bepaald, die het gehele drukgebied van 0,5 % tot 95 % verzadiging beslaat. De punten van de isotherm, die wij op 24 Febr. 1949 hebben gemeten ($T = 1,39$ °K), liggen voornamelijk in het gebied van hoge relatieve drukken. De laatste waarneming is een desorptiepunt,

TABEL IV.

Adsorptie van He aan staal.

Δp cm olie	p cm kwik	p_0	v_{tot} cm ³ S.T.P.	v_{gns} cm ³ S.T.P.	v_{ads} cm ³ S.T.P.	p/p_0
10 Febr. 1949.						T_{gem} 1,99 ⁵ °K.
31,448	0,012	2,305	0,305	0,110	0,195	0,005
31,308	0,028	2,310	2,629	0,254	2,375	0,012
28,178	0,264	2,316	5,602	2,371	3,231	0,114
24,016	0,562	2,311	8,875	4,996	3,879	0,243
19,390	0,891	2,303	12,378	7,823	4,555	0,387
13,168	1,343	2,302	16,820	11,523	5,297	0,583
6,886	1,802	2,303	22,145	15,313	6,832	0,782
3,342	2,059	2,302	26,833	17,357	9,476	0,894
1,635	2,187	2,306	34,896	18,349	16,547	0,948
24 Febr. 1949.						$T_{gem} = 1,39$ °K.
2,778	0	0,200	0,289	0	0,289	0
2,842	0,000 ₇	0,208	2,893	0,008	2,885	0,003
1,118	0,124	0,206	7,085	1,542	5,543	0,602
0,912	0,144	0,210	7,831	1,764	6,067	0,686
0,467	0,165	0,199	9,725	1,990	7,735	0,829
0,335	0,178	0,202	11,403	2,128	9,275	0,881
0,474	0,172	0,205	11,403	3,289	8,114	0,839 ^{*)}
10 Maart 1949.						$T_{gem} = 1,39$ °K.
2,844	0	0,201	0,296	0	0,296	0
2,806	0	0,202	2,221	0	2,221	0
2,376	0,022	0,201	3,533	0,275	3,258	0,109
1,767	0,073	0,205	5,006	0,909	4,097	0,356
1,115	0,119	0,201	6,656	1,472	5,184	0,592
10 Maart 1949.						$T_{gem} = 1,70$ °K.
8,020	0,271	0,860	6,656	2,713	3,943	0,315
6,788	0,359	0,858	7,884	3,572	4,312	0,418
5,835	0,429	0,858	8,858	4,213	4,645	0,500
4,568	0,516	0,852	10,163	5,035	5,128	0,606
2,693	0,666	0,864	12,759	6,499	6,260	0,771

*) desorptiepunt.

d.w.z. wij hebben bij dezelfde hoeveelheid gas de adsorptieruimte vergroot. Gezien de meetnauwkeurigheid menen wij te mogen concluderen, dat eventuele hysteresis binnen de waarnemingsgrenzen ligt. Op 10 Maart 1949 hebben wij eerst enkele punten van de isotherm van 1,39 °K bepaald en daarna van die van 1,70 °K. De resultaten van deze drie meetdagen vindt men in Tabel IV verzameld en in fig. 6 grafisch voorgesteld.

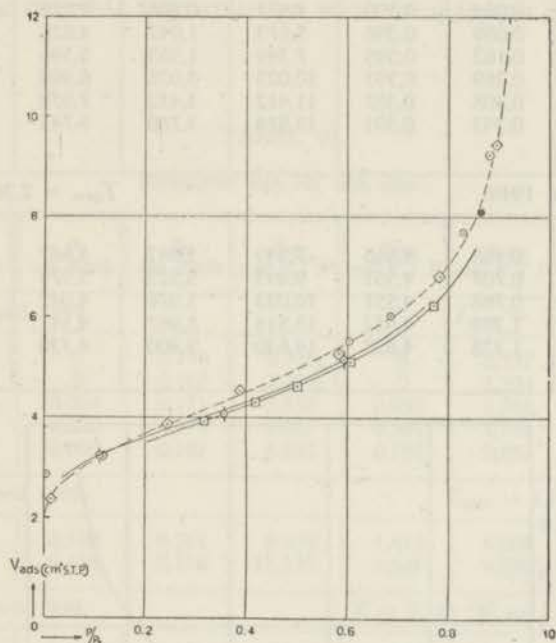


Fig. 6. Adsorptie-isothermen van He aan staal.

○	1.39 °K	} 10 Maart 1949	○	1.39 °K	24 Febr. 1949
□	1.70 °K		◇	1.99 °K	10 Febr. 1949

Thans komen wij tot de adsorptiemetingen, waarbij de ontgassing van het oppervlak onder verhoogde temperatuur heeft plaats gehad. Daartoe werd het adsorptiereservoir de dag vóór de meting in een oven geplaatst en gedurende 1 uur en 45 minuten ontgast bij 360 °C (13 April 1949). Tabel V en fig. 7 geven een overzicht van de resultaten van deze meetdag. Eerst werden 6 punten op de isotherm van 1,52 °K bepaald en daarna 3 punten bij 2,26 °K. Vervolgens werd de temperatuur van het bad verlaagd tot de oorspronkelijke temperatuur, waarbij weer 3 punten werden gemeten. Tenslotte werd opnieuw de temperatuur van 2,26 °K ingesteld en 2 waarnemingen bij hogere re-

TABEL V.
Adsorptie van He aan staal.

p cm olie	p cm kwik	p_0 cm kwik	V_{tot} cm ³ S.T.P.	V_{gas} cm ³ S.T.P.	V_{ads} cm ³ S.T.P.	p/p_0
13 April 1949.						$T_{gem} = 1,52 \text{ }^\circ\text{K.}$
0	0	0,383	0,299	0	0,299	0
0	0	0,394	1,957	0	1,957	0
0,010	0,007	0,393	3,419	0,082	3,337	0,018
0,464	0,034	0,390	4,421	0,406	4,015	0,087
1,179	0,089	0,396	5,673	1,047	4,626	0,225
2,300	0,162	0,395	7,349	1,953	5,396	0,410
3,700	0,269	0,391	10,023	3,028	6,995	0,682
4,242	0,308	0,387	11,412	3,432	7,978	0,781
4,716	0,343	0,391	13,514	3,780	9,743	0,870
13 April 1949.						$T_{gem} = 2,26 \text{ }^\circ\text{K.}$
6,440	0,468	4,566	7,349	3,682	3,667	0,103
9,726	0,707	4,551	9,493	5,523	3,975	0,155
10,568	0,768	4,551	10,023	5,976	4,047	0,169
16,519	1,201	4,612	13,514	8,967	4,547	0,260
18,270	1,328	4,622	14,630	9,900	4,730	0,287

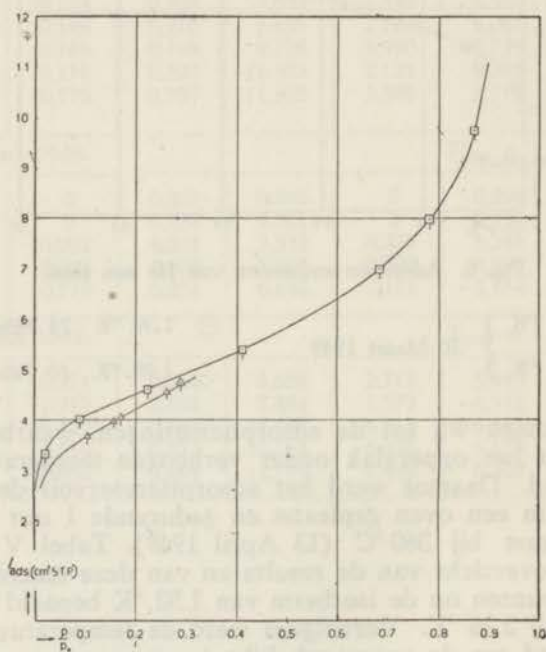


Fig. 7. Adsorptie-isothermen van He aan staal.

13 April 1949

□ $T = 1,52 \text{ }^\circ\text{K}$ △ $T = 2,26 \text{ }^\circ\text{K}$

latieve drukken gedaan. De aansluiting van de twee delen der isothermen is zeer redelijk te noemen.

Aan de meetdag van 28 April 1949 is een ontgassing van 2 uur bij 360 °C voorafgegaan. Tabel VI geeft een overzicht van de meetresultaten. In fig. 8 is het verloop van de 4 adsorptie-isothermen getekend. Ook in dit geval hebben wij eerst enkele punten bij de laagste temperatuur gemeten, hebben vervolgens de temperatuur in enkele stappen verhoogd tot 2,31 °K en zijn daarna via dezelfde temperaturen weer teruggegaan naar 1,34 °K.

TABEL VI.

Adsorptie van He aan staal.

p cm olie	p cm kwik	p_0 cm kwik	v_{tot} cm ³ S.T.P.	v_{gas} cm ³ S.T.P.	v_{ads} cm ³ S.T.P.	p/p_0
28 April 1949.			$T_{gem} = 1,36$ °K.			
0	0	0,159	0,336 ₅	0	0,337	0
0	0	0,168	2,204 ₅	0	2,205	0
0,081	0,004	0,171	3,838	0,052	3,786	0,023
0,379	0,026	0,174	5,087	0,301	4,786	0,149
0,881	0,060	0,167	6,655	0,768	5,887	0,359
28 April 1949.			$T_{gem} = 1,34^5$ °K.			
1,609	0,115	0,161	9,479	1,413	8,066	0,714
1,825	0,134	0,156	11,236	1,646	9,590	0,859
28 April 1949.			$T = 1,52^5$ °K en 1,54 °K.			
1,595	0,115	0,400	6,655	1,340	5,315	0,288
3,425	0,252	0,437	9,479	2,656	6,823	0,577
28 April 1949.			$T_{gem} = 2,02$ °K.			
3,723	0,274	2,468	6,655	2,355	4,300	0,111
7,297	0,537	2,445	9,479	4,470	5,009	0,220
28 April 1949.			$T_{gem} = 2,31$ °K.			
5,109	0,376	5,110	6,655	2,816	3,839	0,074
8,407	0,618	5,108	8,711	4,586	4,125	0,121
9,675	0,711	5,120	9,479	5,240	4,239	0,139

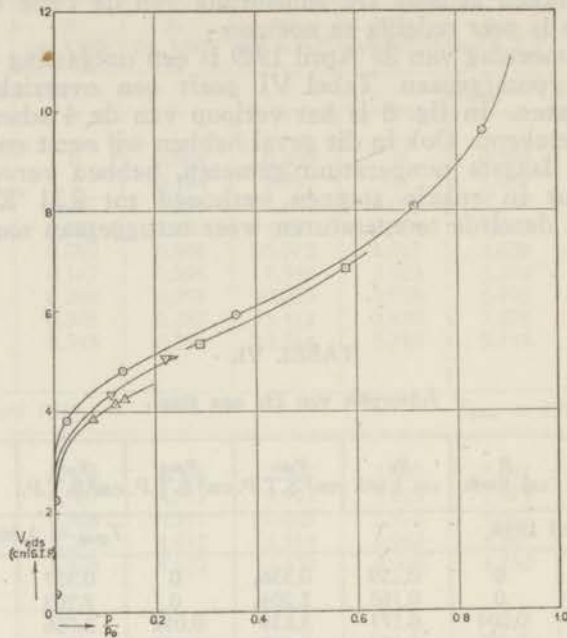


Fig. 8. Adsorptie-isothermen van He aan staal.

28 April 1949

○ 1.36 °K ▽ 2.02 °K
 □ 1.53 °K △ 2.30 °K

3. De metingen op Parijs'-rood.

Tabel VII bevat alle resultaten van de metingen op Parijs'-rood. In fig. 9 zijn deze gegevens in grafiek gebracht. De waarnemingen op verschillende meetdagen vertonen slechts geringe onderlinge afwijkingen, zoals bijvoorbeeld uit een vergelijking van punt 1 van 24 Febr. 1949 met punt 2 van 10 Maart 1949 blijkt. Tussen punt 2 en 3 van de isotherm van 1,52 °K, gemeten op 13 April 1949, is de temperatuur verhoogd geweest tot 2,26 °K. De druk heeft ongeveer zijn oude waarde herkreten. Dit is een bevestiging van de stelling, dat de adsorptie van helium zonder waarneembare hysteresis verloopt.

4. Bespreking van de resultaten.

De metingen geven een duidelijk beeld van het verloop der adsorptie-isothermen. De krommen zijn kennelijk van het sigmoid-

TABEL VII.

Adsorptie van He aan Parijs'-rood.

p cm Hg	p_0 cm Hg	V_{tot} cm ³ S.T.P.	V_{gas} cm ³ S.T.P.	V_{ads} cm ³ S.T.P.	p/p_0
10 Febr. 1949. $T = 1.99^{\circ}\text{K.}$					
0,604	2,305	220,4	1,9	218,5	0,262
1,772	2,302	407,6	5,3	402,3	0,770
1,906	2,305	467,6	5,7	461,9	0,827
24 Febr. 1949. $T = 1.39^{\circ}\text{K.}$					
0,044	0,199	231,4	0,2	231,2	0,221
0,127	0,205	363,4	0,6	362,8	0,620
0,135	0,196	399,7	0,6	399,1	0,689
0,162 ₅	0,201	458,5	0,7	457,8	0,813
0,169	0,202	573	0,7	572,3	0,837
10 Maart 1949. $T = 1.39^{\circ}\text{K.}$					
0	0,205	149,4	0	149,4	0
0,044	0,202	231,0	0,2	230,8	0,218
0,070	0,201	272,0	0,2	271,8	0,348
10 Maart 1949. $T = 1.70^{\circ}\text{K.}$					
0,380	0,855	272,0	1,4	270,6	0,444
0,463	0,857	300,0	1,6	298,4	0,540
0,559	0,864	345,4	1,8	343,6	0,647
13 April 1949. $T = 1.52^{\circ}\text{K.}$					
0	0,391	144,0	0	144,0	0
0,107	0,395	234,1	0,5	233,6	0,271
0,105	0,397	234,1	0,5	233,6	0,265
0,177	0,391	294,0	0,7	293,3	0,453
13 April 1949. $T = 2.26^{\circ}\text{K.}$					
1,714	4,551	234,1	5,2	228,9	0,377
2,687	4,622	285,0	7,2	277,8	0,581

type*). Tussen $\frac{p}{p_0} = 0,1$ en $0,6$ loopt zij zeer vlak en is bijna lineair, terwijl dicht bij de verzadigde dampspanning een snelle stijging intreedt. Dit verloop geldt zowel voor de adsorptie aan het staalband als aan Parijs'-rood. In het tweede geval is de

*) De verschillende vormen van de adsorptie-isotherm worden in Hoofdstuk IV behandeld. Het sigmoïd-type is in fig. 10—II getekend.

helling tussen $p/p_0 = 0,1$ en $0,6$ ongeveer 8% groter. Toch krijgt men de indruk, dat het adsorptieproces aan een glad en aan een poreus adsorbens geen essentieel verschillende verschijnselen zijn.

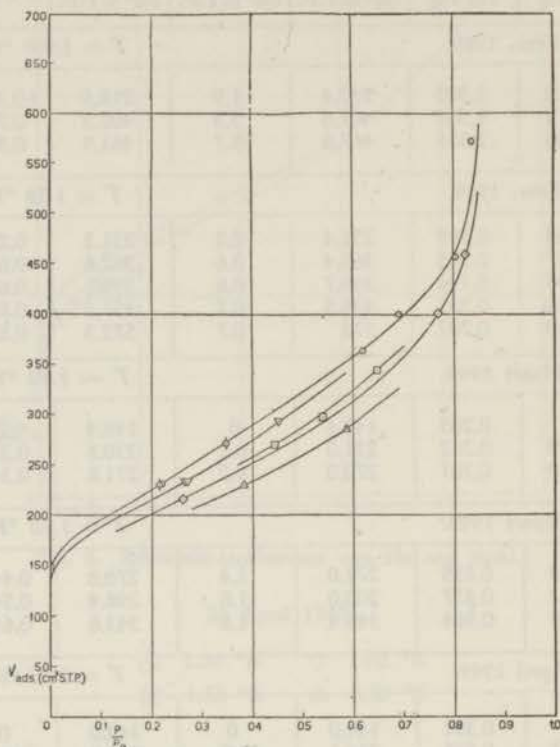


Fig. 9. Adsorptie-isothermen van He aan Parijs'-rood.

○	} 1.39 °K	□	1.70 °K
○		□	1.99 °K
▽	1.52 °K	△	2.26 °K

De sigmoïd-vorm van de isotherm is ook gevonden door Schaeffer, Smith en Wendell²³), die de adsorptie van helium aan houtskool hebben bepaald. Deze metingen zijn alleen bij 4,2° K uitgevoerd. Long en Meyer²⁴) hebben Parijs'-rood als adsorbens gebruikt. Deze onderzoekers hebben isothermen gemeten bij 1,53 °K, 1,78 °K, 2,11 °K en 2,45 °K. Hun waarnemingen liggen vooral in het gebied van hoge relatieve drücken. De door hen gepubliceerde krommen komen in algemene trekken vrij goed met onze resultaten overeen. Een verschil tussen hun bevindingen en de onze is echter, dat volgens Long en Meyer

de isothermen bij verschillende temperaturen in het gebied van helium-II samenvallen, terwijl wij een duidelijke afhankelijkheid van T gevonden hebben. Dit heeft allerlei gevolgen ten aanzien van de thermodynamische grootheden van het systeem; in Hoofdstuk VI zal hierop nader worden ingegaan.

Een vergelijking van onze resultaten met die van Schweers¹⁸⁾ en Schmidt¹⁷⁾ is moeilijk. Beiden hebben de adsorptie van helium aan glas gemeten in het gehele temperatuurgebied tussen 1,1°K en het kookpunt van helium. Schweers' waarnemingen liggen echter alle bij zeer lage relatieve drukken, terwijl de enkele punten, die Schmidt bij hogere drukken (tot $\frac{p}{p_0} = 0,41$ bij 1,7°K) bepaald heeft, zeer onnauwkeurig zijn. Uit beider onderzoeken valt echter duidelijk te constateren, dat het verloop der adsorptie-isothermen van de temperatuur afhankelijk is.

De in dit hoofdstuk besproken metingen houden zich voornamelijk bezig met de adsorptie van de eerste lagen. De vorming van dikkere films zal in een volgend hoofdstuk aan de hand van Long en Meyer's resultaten (en ook het onderzoek van Kistemaker hieromtrent) worden behandeld.

HOOFDSTUK IV.

Theorie der physische adsorptie.

Bij een bepaald gas en een bepaald adsorbens bestaat er in de evenwichtstoestand een verband tussen de geadsorbeerde hoeveelheid v , de absolute temperatuur T en de druk p :

$$v = f(p, T) \dots \dots \dots (1)$$

Men kan nu onderscheiden de adsorptie-isosteer of dampspanningscurve $p = f_1(T)$, waarbij v constant is, de adsorptie-isobaar $v = f_2(T)$ met $p = \text{constant}$, en de adsorptie-isotherm, die gegeven wordt door $v = f_3(p)$, waarbij T dus constant wordt gehouden. In de meeste experimenten wordt deze laatste kromme bepaald.

De vorm van deze kromme kan zeer verschillend zijn, hoewel steeds de geadsorbeerde hoeveelheid toeneemt bij stijging van de druk. Als wij de experimentele gegevens overzien, kunnen wij 5 typen onderscheiden (zie fig. 10). Om de verschillende adsorp-

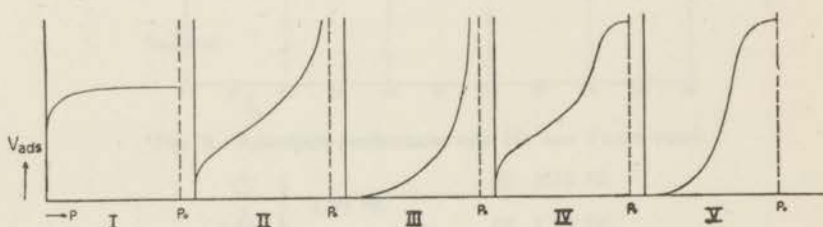


Fig. 10. De 5 typen van de adsorptie-isotherm.

tie-isothermen onderling te kunnen vergelijken, wordt v als functie van p/p_0 uitgezet. Hierin is p_0 de verzadigde dampspanning van het gecondenseerde gas bij de temperatuur van de isotherm.

1. Unimoleculaire adsorptie.

De kromme van type I wordt wel de Langmuir-isotherm genoemd. Laat men het gas in de adsorptieruimte toe, dan neemt het adsorbens eerst al het gas op. De druk blijft zeer klein. Bij

verdere toename van de geadsorbeerde hoeveelheid stijgt de druk snel en voor $p/p_0 > 0,2$ is de kromme bijna horizontaal. Deze vorm van de adsorptie-isotherm vindt men zeer vaak bij de chemische adsorptie. In dit geval zijn de krachten, die het gas aan de wand binden, van chemische aard en deze krachten nemen zeer snel af als functie van de afstand tot het oppervlak. Op het gebied der physische adsorptie komt dit type weinig voor. Alleen de adsorptie aan sommige koolsoorten geeft dit type isotherm. De reden hiervan is vermoedelijk, dat de zeer nauwe poriën van de kool bij een bepaalde druk geheel gevuld zijn en de geadsorbeerde hoeveelheid dus niet verder toe kan nemen.

Men kan de vergelijking van Langmuir¹⁾ op verschillende wijzen afleiden: de meest bekende is de kinetische afleiding. Daarnaast bestaat de statistische en de thermodynamische methode. Alle drie zijn o.a. in het boek van Brunauer¹³⁾ te vinden. Wij willen hier alleen de onderstellingen nog eens duidelijk onderstrepen. Langmuir gaat bij zijn kinetische afleiding uit van het evenwicht van verdamping en condensatie. Hij neemt hierbij aan 1e. dat de onderlinge wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen te verwaarlozen is, 2e. dat de geadsorbeerde moleculen gebonden worden op bepaalde plaatsen of centra van het oppervlak en 3e. dat de adsorptie unimoleculair is. Het resultaat is dan de bekende vergelijking:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{bp}{1 + bp} \dots \dots \dots (2a)$$

Hierin is v de geadsorbeerde hoeveelheid en v_m de hoeveelheid nodig voor een unimoleculaire bedekking van het oppervlak, terwijl $b = c \cdot T^{1/2} e^{q/kT}$ (q = adsorptiewarmte en c = constante). We kunnen (2a) schrijven in de vorm:

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{v_m b} + \frac{p}{v_m} \dots \dots \dots (2b)$$

Als nu p/v uitgezet wordt tegen p , dan moet dit een rechte lijn opleveren. Voor een contrôle van de vergelijking van Langmuir is dit echter niet voldoende; de constanten v_m en b , die uit de grafiek zijn af te leiden, moeten redelijke waarden hebben.

Het is dus zonder meer duidelijk, dat de experimentele adsorptie-isothermen alleen dan goed zijn voor te stellen door de vergelijking van Langmuir, als wij met adsorptie in een laag van één molecuul dikte te doen hebben.

Williams²⁾ en Henry³⁾ hebben een enigszins gewijzigde veronderstelling gemaakt. Deze auteurs nemen aan, dat elk geadsorbeerd molecuul niet door één, maar door n centra wordt vastgehouden. De vergelijking van Langmuir wordt dan:

$$\frac{v}{v_m} = bp \left(1 - \frac{v}{v_m}\right)^n \dots \dots \dots (3a)$$

of

$$\ln \frac{\theta}{p} = A - B\theta \dots \dots \dots (3b)$$

waarin: $\theta = \frac{v}{v_m}$ (bedekkingsgraad).

Zowel A als B zijn afhankelijk van de temperatuur: $A = a_0 + \frac{a_1}{T} + \dots$ en $B = b_0 + \frac{b_1}{T} + \dots$. De hogere termen van de reeksontwikkeling mogen alleen voor kleine waarden van θ verwaarloosd worden. Boven $\theta = 0,3$ mag de vergelijking dan ook niet meer worden toegepast.

Fowler⁴⁾ heeft op statistische wijze een adsorptievergelijking afgeleid. Hij gaat uit van de volgende veronderstellingen: (a) de gasmoleculen worden door bepaalde centra van het oppervlak vastgehouden, (b) ieder centrum kan slechts één gasmolecuul adsorberen; de derde hypothese (c) brengt het vraagpunt van de onderlinge wisselwerking aan de orde. Gaat men er van uit, dat de energie van een geadsorbeerd molecuul in een bepaalde toestand onafhankelijk is van naburige geadsorbeerde moleculen, dan vindt Fowler weer de vergelijking van Langmuir:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \dots \dots \dots (2c)$$

$$\text{met } b = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2}} \frac{Z_a(T)}{Z_g(T)} \cdot e^{q/kT} \dots \dots \dots (4)$$

Z_a is de toestandssom van het geadsorbeerde molecuul op het oppervlak;

Z_g is de toestandssom van het vrije molecuul in het gas.

Men kan echter ook, met Fowler, de wisselwerkingsenergie wél in rekening brengen. Is q_0 de adsorptiewarmte op het naakte oppervlak en stelt q_1 de wisselwerkingsenergie van elk paar geadsorbeerde moleculen voor, dan kan men in de coëfficiënt b (4) in plaats van q bijv. schrijven: $q_0 + \theta q_1$. In dit geval wordt dus verondersteld, dat de wisselwerkingsenergie evenredig is met de bedekkingsgraad. De vergelijking van de adsorptie-isotherm ziet er dan als volgt uit:

$$\ln p = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{q_0 + \theta q_1}{RT} - \ln C \dots \dots \dots (5)$$

Wordt nu $\ln(1 - \theta)$ in een reeks ontwikkeld, dan vinden we een uitdrukking, die identiek is met de vergelijking (3b) van Williams-Henry.

2. Multimoleculaire adsorptie.

Meestal is de adsorptie niet tot één laag beperkt. In de hier beschouwde gevallen heeft de adsorptie-isotherm de vorm van type II (fig. 10). Dit noemen wij het sigmoïd- of S-vormige type. De isotherm vertoont in het tussengebied een buigpunt.

A. Het B.E.T.-model.

In 1938 hebben Brunauer, Emmett en Teller⁵⁾ een vergelijking voor de adsorptie-isotherm afgeleid, die een betere aansluiting geeft aan de experimentele gegevens. Deze auteurs gaan er van uit, dat zich principieel meer dan één laag op het adsorberend oppervlak zal vormen. De grondgedachte van hun model is, dat de adsorptiekrachten dezelfde zijn als die, welke bij de condensatie van een gas een rol spelen. Wij willen reeds nu de aandacht vestigen op het feit, dat het B.E.T.-model een grove schematisering van het adsorptieverschijnsel is. Dankzij enkele sterk beperkende hypothesen was het hen mogelijk een analytische uitdrukking voor de adsorptie-isotherm af te leiden, die twee belangrijke voordelen inhoudt. In de eerste plaats geeft de vergelijking een eenvoudig mathematisch verband tussen de druk en de geadsorbeerde hoeveelheid, dat slechts twee constanten bevat. Bovendien kan aan deze constanten een directe fysische interpretatie gegeven worden. Vergelijkt men de experimentele gegevens met de isotherm van B.E.T., dan zal men opmerken, dat er in grote drukgebieden belangrijke afwijkingen optreden. Niettemin willen wij hier onderstrepen, dat het B.E.T.-model buitengewoon veel heeft bijgedragen tot een beter begrip van de structuur en eigenschappen van het adsorbaat. Juist bij de afleiding van de vergelijking voor de adsorptie-isotherm komt dit tot uitdrukking, weshalve het ons gerechtvaardigd lijkt zowel op de kinetische als op de statistische berekening in te gaan.

a. De kinetische afleiding van de B.E.T.-vergelijking.

De kinetische afleiding is een generalisatie van die van Langmuir. Ook hier gaat men het evenwicht van verdamping en condensatie na, waarbij men zich echter niet tot de eerste laag beperkt.

Zij $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i, \dots$ het oppervlak, dat bedekt is met 0, 1, 2, \dots, i, \dots lagen, die respectievelijk $m_1, m_2, \dots, m_i, \dots$ moleculen bevatten. Als m_0 het maximum aantal moleculen, dat de eerste laag kan bevatten, voorstelt, dan is:

$$s_0 = \sigma_0 (m_0 - m_1) \dots \dots \dots (6a)$$

$$s_1 = \sigma_0 (m_1 - m_2) \dots \dots \dots (6b)$$

$$s_2 = \sigma_0 (m_2 - m_3) \text{ enz. } \dots \dots \dots (6c)$$

waarbij $\sigma_0 =$ het oppervlak, dat door één molecuul wordt ingenomen.

In de evenwichtstoestand moet de condensatie op de i -de laag gelijk zijn aan de verdamping van de $(i-1)$ -ste laag. Dit wordt uitgedrukt door:

$$a_i \cdot p \cdot s_{i-1} = b_i \cdot s_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \dots \dots \dots (7)$$

Hierin is p de druk, E_i de adsorptiewarmte in de i -de laag, terwijl a_i en b_i resp. de adsorptie- en condensatiecoëfficiënten zijn.

Nu veronderstellen we, dat alle E_i 's op E_1 na, gelijk zijn aan de verdampingswarmte van de vloeistof:

$$E_2 = E_3 = E_4 = \dots \dots E_i = E_L \dots \dots (8)$$

en dat verder geldt:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \frac{b_4}{a_4} = \dots \dots \frac{b_i}{a_i} = g \dots \dots (9)$$

Hier voeren Brunauer, Emmett en Teller dus hun rigoreuze vereenvoudigingen in. Het adsorbaat wordt in twee delen gesplitst: de eerste laag moleculen direct op het adsorbens, die een hoge adsorptiewarmte heeft en de rest van het geadsorbeerde gas, dat — voor zover het de adsorptie- en verdampingscoëfficiënten en de adsorptiewarmte betreft — met de vloeistof identiek gesteld wordt.

$$\text{Wij noemen nu: } \frac{a_1}{b_1} \cdot p \cdot e^{\frac{E_1}{RT}} = y \dots \dots \dots (10)$$

$$\text{en } \frac{p}{g} \cdot e^{\frac{E_L}{RT}} = x \dots \dots \dots (11)$$

De vergelijkingen (7) zien er dan als volgt uit:

$$y(m_0 - m_1) = m_1 - m_2 \dots \dots \dots (12a)$$

$$x(m_1 - m_2) = m_2 - m_3 \dots \dots \dots (12b)$$

$$x(m_2 - m_3) = m_3 - m_4, \text{ enz.} \dots \dots \dots (12c)$$

We bedenken, dat $m_1 + m_2 + m_3 + \dots = m$ en sommeren (12a), (12b), (12c), enz.:

$$y(m_0 - m_1) + x \cdot m_1 = m_1 \dots \dots \dots (13)$$

Vervolgens vermenigvuldigen we (12b) met 2, (12c) met 3, enz. en sommeren opnieuw:

$$y(m_0 - m_1) + x \cdot m_1 + x \cdot m = m \dots \dots (14)$$

Uit (13) en (14) volgt dan:

$$m = \frac{y m_0}{(1-x)(1-x+y)} \dots \dots \dots (15)$$

Schrijven we het evenwicht van verdamping en condensatie aan het oppervlak van de vrije vloeistof op (d.w.z. bij $p = p_0 =$ verzadigde dampspanning), dan vinden we:

$$\frac{p_0}{g} \cdot e^{\frac{E_L}{RT}} = 1 \dots \dots \dots (16)$$

Gecombineerd met (11):

$$x = \frac{p}{p_0} \dots \dots \dots (17)$$

Uit (10) en (11) volgt:

$$\frac{y}{x} = C = \frac{a_1 b_2}{b_1 a_2} \cdot e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \dots \dots \dots (18)$$

Dit gesubstitueerd in (15) levert ons de B. E. T.-vergelijking:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{m}{m_0} = \frac{C p}{(p_0 - p) [1 + (C - 1) p/p_0]} \dots \dots (19a)$$

of ook

$$\frac{p}{m(p_0 - p)} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{C - 1}{m_0 C} \cdot \frac{p}{p_0} \dots \dots (19b)$$

De twee constanten in deze vergelijking zijn m_0 en C . m_0 is het aantal moleculen (of grammoleculen) nodig om het oppervlak van het adsorbens met een unimoleculaire laag te bedekken; deze constante is dus van geometrische aard, terwijl C een energie-constante is. Uit (18) volgt namelijk:

$$\ln C = \frac{E_1 - E_L}{RT} \dots \dots \dots (20)$$

als we $\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} = 1$ stellen. Dit laatste is bij benadering juist en wordt bij het gebruik van de B. E. T.-vergelijking vaak toegepast. Vergelijking (19b) doet ons een eenvoudig middel aan de hand om de beide constanten te bepalen. Zetten we nl. in een grafiek $\frac{p}{m(p_0 - p)}$ uit tegen $\frac{p}{p_0}$, dan zullen we een lineair verband vinden. De helling van de rechte lijn is $\frac{C-1}{m_0 C}$ en het stuk, dat van de ordinaat-as afgesneden wordt $\frac{1}{m_0 C}$. Kent men nu ook

σ_0 (zie (6)), dan kan men uit $s = m_0 \cdot \sigma_0$ het oppervlak van het adsorbens berekenen. Deze methode is tegenwoordig zeer in zwang om het oppervlak van poreuze stoffen te leren kennen. Men moet wel steeds bedenken, dat de bovengenoemde lineariteit alleen geldt voor waarden van $\frac{p}{p_0}$ tussen 0,05 en 0,30; de meeste geadsorbeerde gassen vertonen buiten dit gebied aanzienlijke afwijkingen van de B. E. T.-formule. Boven $p/p_0 = 0,30$ is de adsorptie kleiner dan door de theoretische vergelijking voorspeld wordt, beneden $p/p_0 = 0,05$ groter. Dit hangt samen met de entropie van het adsorbaat (verg. pag. 54).

Wij willen nog een ander verschilpunt aanstippen. Uit de experimentele gegevens blijkt, dat m_0 veel sterker van de temperatuur afhangt, dan volgens B. E. T. het geval zou mogen zijn. Ook met het feit, dat de dichtheid in de opeenvolgende lagen kan verschillen, houdt de theorie geen rekening.

Wij willen hier nog even er op wijzen, dat het B. E. T.-model ook isothermen van het type III, IV en V (zie fig. 10) beschrijft. De eerste van deze drie is over het gehele gebied convex ten opzichte van de absis. In het geval dat $C \leq 1$ of $E_1 \leq E_L$, geeft de B. E. T.-vergelijking inderdaad dit beeld te zien. Dit betekent dus dat de krachten, die tussen het adsorbaat en het adsorbens werken, klein zijn. (Voorbeeld: adsorptie van water aan kool).

De adsorptie-isothermen van type IV en V wijken in zoverre van II en III af, dat bij $p = p_0$ slechts een beperkte hoeveelheid gas wordt geadsorbeerd. Dit treedt op als wij met zó nauwe capillairen te maken hebben, dat zich slechts een bepaald aantal lagen n kan vormen. Het B. E. T.-model moet dan gewijzigd worden. In de eerste plaats zal de sommatie van (7) zich niet meer tot ∞ maar tot $i = n$ uitstrekken en verder zal de adsorptiewarmte in de bovenste laag een bepaald bedrag Q groter worden. Men verkrijgt op deze wijze een vergelijking, die een goede overeenstemming met experimentele isothermen van de beide laatste typen vertoont.

b. De statistische afleiding van de B. E. T.-vergelijking.

Cassie⁹⁾ is de eerste geweest, die het adsorptieprobleem van statische kant heeft aangevat. De door hem gegeven afleiding bevat echter enkele onjuistheden, die door Hill¹⁰⁾ zijn opgemerkt en verbeterd.

Men gaat er hierbij van uit, dat de geadsorbeerde moleculen op bepaalde plaatsen of centra worden gebonden. B van deze centra bevinden zich op het oppervlak, waar de bindingsenergie $-E_1$ bedraagt. We nemen aan, dat er van dit aantal X bezet zijn. Boven elk van deze X moleculen op het oppervlak kunnen nu

één of meer moleculen geadsorbeerd worden met een energie $-E_L$. Als het totale aantal moleculen A is, bevinden er zich dus $A-X$ in deze hogere lagen. We veronderstellen, dat er geen onderlinge wisselwerking bestaat.

De toestandssom van een molecuul op het oppervlak is dan: $j_s \exp E_1/kT$, en in een van de toestanden in de hogere lagen: $j_L \exp E_L/kT$.

Voor de berekening van j_s en j_L kan in eerste benadering het model van de harmonische oscillator gebruikt worden (verg. Fowler en Guggenheim³³)

$$j_s = \left(\frac{kT}{h\nu_s} \right)^3 \cdot j \quad \dots \quad (21)$$

$$j_L = \left(\frac{kT}{h\nu_L} \right)^3 \cdot j \cdot e \quad \dots \quad (22)$$

waarin j uitsluitend betrekking heeft op de inwendige vrijheidsgraden van het molecuul. De precieze vorm van j_s en j_L komt er voor deze afleiding niet op aan.

De berekening van de toestandssom van de X moleculen op het oppervlak heeft tot resultaat:

$$Q_s = \frac{B!}{(B-X)! X!} (j_s \exp E_1/kT)^X \quad \dots \quad (33)$$

De $A-X$ moleculen in de hogere lagen worden verdeeld over X „hokjes”, die ieder een ongelimiteerd aantal plaatsen bevatten. Derhalve:

$$Q_L = \frac{(A-1)!}{(A-X)! (X-1)!} (j_L \exp E_L/kT)^{A-X} \quad \dots \quad (24)$$

De totale toestandssom van het systeem is dus:

$$Q = \sum_{x=1}^K Q_s Q_L = \sum_{x=1}^K \frac{A! B!}{(A-X)! (B-X)! (X!)^2} \times \\ \times (j_s \cdot \exp E_1/kT)^X \cdot (j_L \exp E_L/kT)^{A-X} \quad \dots \quad (25)$$

waarin $K = A$ voor $A < B$ en $K = B$ voor $A > B$; bovendien moet voldaan zijn aan de voorwaarde: A en X beide $\gg 1$.

Wij maken nu gebruik van een benaderingsformule, die in de statistiek vaak wordt toegepast:

$$\log Q = \log (Q_s Q_L)_{K_{\max}} \quad \dots \quad (26)$$

d.w.z. de logaritme van een som is gelijk aan de logaritme van de grootste term uit die som. Deze maximale waarde vinden we voor een waarde van X , waarbij $\frac{\partial \log Q_s Q_L}{\partial X} = 0$, of

$$(A - X)(B - X) = \beta \cdot X^2 \quad \dots \quad (27)$$

$$\beta = \frac{j_L}{j_s} \exp(E_1 - E_L)/kT \quad \dots \quad (28)$$

Nu is de moleculaire potentiaal van het adsorbaat:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_a}{kT} &= -\frac{\partial \log Q_s Q_L}{\partial A} \\ &= \log \frac{A - X}{A} - \frac{E_L}{kT} - \log j_L \quad \dots \quad (29) \end{aligned}$$

en van het gas:

$$\frac{\mu_g}{kT} = \frac{\alpha}{kT} + \log p \quad \dots \quad (30)$$

α bevat alleen termen, die niet van p afhangen.

In de evenwichtstoestand moeten μ_a en μ_g gelijk gesteld worden:

$$\log \frac{A - X}{X} - \frac{E_L}{kT} - \log j_L = \frac{\alpha}{kT} + \log p \quad \dots \quad (31)$$

Voor de vloeistof geldt:

$$-\frac{E_L}{kT} - \log j_L = \frac{\alpha}{kT} + \log p_0 \quad \dots \quad (32)$$

Het resultaat van (31) en (32) is:

$$\frac{A - X}{A} = \frac{p}{p_0} = x \quad \dots \quad (33)$$

en dit gecombineerd met (27) levert de B. E. T.-vergelijking van de adsorptie-isotherm:

$$\frac{A}{B} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad \dots \quad (34)$$

De constante C is gelijk aan $\frac{1}{\beta}$.

Vooraf deze tweede afleiding geeft ons een duidelijk beeld van de structuur van het adsorbaat volgens het B. E. T.-model. Men heeft hier te doen met een statistische verdeling van de geadsorbeerde moleculen over de eerste en hogere lagen. In fig. 11 hebben wij geschetst hoe men zich de opbouw van de film moet voorstellen voor verschillende waarden van x (of $\frac{m}{m_0}$) bij een vaste waarde van C (constante temperatuur: $C = 100$).

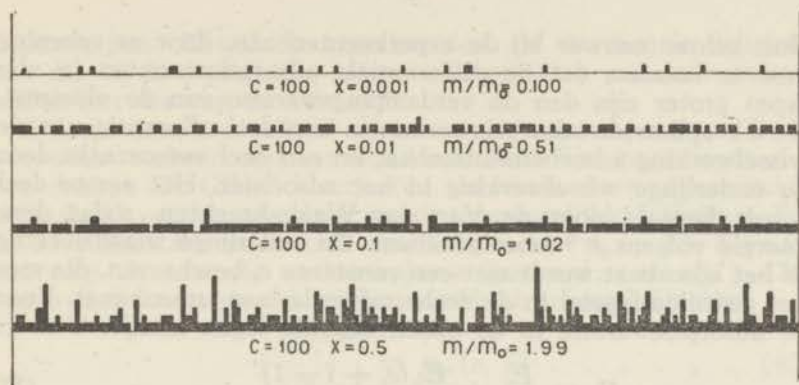


Fig. 11. Structuur van het adsorbaat volgens het B.E.T.-model.

B. Wijzigingen in het B.E.T.-model.

Wij willen nu onze aandacht richten op enkele pogingen, die ondernomen zijn om het B.E.T.-model te verbeteren, althans tot een vergelijking te geraken, die meer in overeenstemming met de experimenten is. Om de afwijkingen te verklaren en deze door een verandering in de vergelijking op te heffen, bewandelt men in hoofdzaak drie wegen: (a) de adsorptiewarmte E_i in de 2e en hogere lagen wordt *niet* gelijk gesteld aan de verdampingswarmte van de vloeistof. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat men met de veronderstelling als zou de adsorptiewarmte in de hogere lagen groter dan E_L zijn, niet uitkomt, aangezien dit de te grote adsorptie, die het B.E.T.-model reeds oplevert (voor $\frac{p}{p_0} > 0,30$) slechts nóg groter zou maken; (b) de adsorptie wordt op grond van de structuur van het adsorbens tot een bepaald aantal lagen beperkt; (c) men brengt de capillaire condensatie in rekening.

De wijziging, die door Anderson⁶⁾ is voorgesteld, volgt de eerste weg. Hij postuleerde:

$$E_2 = E_3 = \dots = E_9 = E_L - d \dots \quad (35)$$

De B.E.T.-vergelijking gaat dan over in:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{C k x}{(1 - k x) [1 + (C - 1) k x]} \dots \quad (36)$$

waarin: $k = \exp. (-d/RT)$.

Een grafiek van $\frac{x}{m(1 - kx)}$ tegen x levert dan een rechte lijn tot waarden van $x = 0,7$ voor $k = 0,715$.

Ook de gedachten van Cook⁷⁾ gaan in de richting van een andere veronderstelling ten aanzien van de E_i 's. Deze auteur

sluit echter nauwer bij de experimenten aan, door er rekening mee te houden, dat de differentiële adsorptiewarmten in alle lagen groter zijn dan de verdampingswarmte van de vloeistof. Cook splitst de adsorptiewarmte in een deel afkomstig van de wisselwerking adsorbens-adsorbaat en een deel veroorzaakt door de onderlinge wisselwerking in het adsorbaat. Het eerste deel wordt bepaald door de Van der Waals-krachten, zodat deze energie volgens r^{-3} moet afnemen. De onderlinge wisselwerking in het adsorbaat wordt met een constante c_i beschreven, die met het coördinatiegetal in de desbetreffende laag samenhangt. Voor de adsorptiewarmte in de opeenvolgende lagen schrijft Cook:

$$E_i = \frac{E_1}{i^3} + \frac{E_L(c_i + i - 1)}{i} \dots \dots \dots (37)$$

De vergelijking, die met behulp van deze veronderstellingen wordt afgeleid, is uiterst gecompliceerd. De overeenstemming met het experimentele materiaal is echter buitengewoon fraai, zelfs tot drukken, die vlak bij de verzadigde dampspanning liggen.

Of men de wijzigingen, die Anderson en Cook in het B. E. T.-model hebben aangebracht, werkelijk als verbeteringen moet beschouwen, blijft echter een punt van discussie. Uiteraard is het altijd mogelijk met drie constanten (m_0 , C en k , resp. m_0 , E_1 en c_1) een betere aanpassing aan de experimentele resultaten te verkrijgen. In dit opzicht kan men aan de vergelijking (met twee constanten!), die door Hüttig⁸⁾ is afgeleid, een grotere waarde toekennen. In een publicatie van Ross³⁴⁾ wordt de formule van Hüttig met die van B. E. T. vergeleken. Het essentiële verschilpunt is Hüttig's veronderstelling, dat de verdamping van de moleculen uit een bepaalde laag niet beperkt wordt door daarboven gelegen lagen. De formules (12a, b, c, ...) van pag. 38 gaan dan over in:

$$y(m_0 - m_1) = m_1 \dots \dots \dots (38a)$$

$$x(m_1 - m_2) = m_2 \dots \dots \dots (38b)$$

$$x(m_2 - m_3) = m_3, \text{ enz.} \dots \dots \dots (38c)$$

en de vergelijking van de isotherm komt er aldus uit te zien:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{m}{m_0} = \frac{C \cdot p/p_0}{1 + C \cdot p/p_0} (1 + p/p_0) \dots \dots \dots (39)$$

Er blijkt een goede overeenstemming te bestaan met de experimenten tot relatieve drukken van 0,85.

3. *Thermodynamica van het adsorbaat.*

Wij willen nu het onderlinge verband van de thermodynamische grootheden van het adsorbaat aan een nader onderzoek

onderwerpen. Zowel de experimenten als de theorie dringen ons daarbij in de richting van een vergelijking van deze grootheden met die van de vloeistof.

Stel dat een hoeveelheid adsorbaat m van temperatuur T in evenwicht verkeert met het zich boven deze film bevindende gas van druk p . De Gibbs' functie (d.i. de totale thermodynamische potentiaal) van het adsorbaat wordt voorgesteld door $G_a(m, p, T)$ en de moleculaire potentiaal van het gas door $\mu_g(p, T)$. S en V zijn resp. de entropie en het volume (per mol: s en v)^{*}. De voorwaarde voor evenwicht van adsorbaat en gas luidt dan:

$$\left(\frac{\partial G_a}{\partial m}\right)_{p, T} = \mu_{ga}(p, T) \dots \dots \dots (40)$$

Differentiëren naar T levert:

$$\left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial m \partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial m \partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_m = \left(\frac{\partial \mu_{ga}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_{ga}}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT}$$

of

$$-\left(\frac{\partial S_a}{\partial m}\right)_{p, T} + \left(\frac{\partial v_a}{\partial m}\right)_{p, T} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_m = -s_{ga} + v_{ga} \cdot \frac{dp}{dT} \dots (41)$$

In deze uitdrukking is $\left(\frac{\partial v_a}{\partial m}\right)_{p, T}$ te verwaarlozen tegen v_{ga} .

Beschouwen wij het evenwicht van vloeistof en damp, dan moet gelden:

$$\mu_l(p_0, T) = \mu_{gl}(p_0, T) \dots \dots \dots (42)$$

waaruit men dan op analoge wijze kan afleiden:

$$-s_l + v_l \cdot \frac{dp_0}{dT} = -s_{gl} + v_{gl} \cdot \frac{dp_0}{dT} \dots \dots \dots (43)$$

Bedenken we, dat $v_l \ll v_{gl}$ en trekken vervolgens (41) van (43) af, dan is het resultaat:

$$\left(\frac{\partial S_a}{\partial m}\right)_{p, T} - s_l = s_{ga} - s_{gl} - RT \left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_m + RT \frac{d \ln p_0}{dT} \dots (44)$$

Hierbij is verondersteld, dat de damp zich als een ideaal gas gedraagt. De entropie van de damp bij druk p en bij druk p_0 verschilt bij constante temperatuur een term $-RT \ln \frac{p}{p_0}$, zodat (44)

overgaat in:

^{*}) Met de indices a , l en g wordt resp. het adsorbaat, de vloeistof en het gas bedoeld. De index ga betekent, dat de grootheid betrekking heeft op het gas boven de film, gl op het gas boven de vloeistof.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_a}{\partial m}\right)_{p,T} - s_1 &= -R \ln \frac{p}{p_0} - RT \left(\frac{\partial \ln p/p_0}{\partial T}\right)_m = \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p}{p_0} \right)_m \quad (45a) \end{aligned}$$

Volgens de thermodynamica wordt het verband tussen de entropie en de vrije energie gegeven door: $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$. De uitdrukking $RT \ln \frac{p}{p_0}$ uit (45a) stelt dus voor het verschil van de differentiële thermodynamische potentiaal van het adsorbaat en de thermodynamische potentiaal van de vloeistof:

$$\left(\frac{\partial G_a}{\partial m}\right)_{p,T} - g_1 = \Delta G = +RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (46)$$

Deze grootheid speelt een grote rol in de adsorptietheorie van Polanyi^{10, 11)} en wordt door hem de *adsorptiepotentiaal* genoemd.

Vermenigvuldigt men (45a) met T , dan vindt men:

$$T \Delta S = -\Delta G + RT^2 \left(\frac{\partial \ln p/p_0}{\partial T}\right)_m \quad (45b)$$

Een eenvoudige berekening*) toont aan, dat $RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_m$ de differentiële adsorptiewarmte van het adsorbaat voorstelt; uit de vergelijking van Clapeyron volgt onmiddellijk, dat $RT^2 \frac{\partial \ln p_0}{\partial T}$ gelijk is aan de verdampingswarmte van de vloeistof.

Derhalve:

$$T \Delta S = -\Delta G + \Delta Q \quad (45c)$$

De formules (45) en (46) maken het nu mogelijk om uit metingen van de adsorptie-isothermen of dampspanningskrommen de differentiële thermodynamische potentiaal, -entropie en -adsorptiewarmte van het adsorbaat te berekenen.

Wij kunnen als voorbeeld eens nagaan hoe deze grootheden er in het B.E.T.-model uit gaan zien. Het verschil van de thermodynamische potentialen van adsorbaat en vloeistof wordt onmiddellijk gegeven door (46); met behulp van de B.E.T.-vergelijking kan $\frac{p}{p_0}$ ($= x$) op $\frac{m}{m_0}$ omgerekend worden.

*) Dissertatie J. Schweers, pag. 78.

Voor het entropie-verschil vinden we:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_a}{\partial m}\right)_{p,T} - s_l &= -R \ln x - \frac{RT}{x} \left(\frac{dx}{dT}\right)_m = \\ &= -R \left[\ln x - \frac{C \ln C}{x} \left(\frac{dx}{dC}\right)_m \right] = -R \left(\ln x + \frac{(1-x)^2 \ln C}{1-x^2 + Cx^2} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

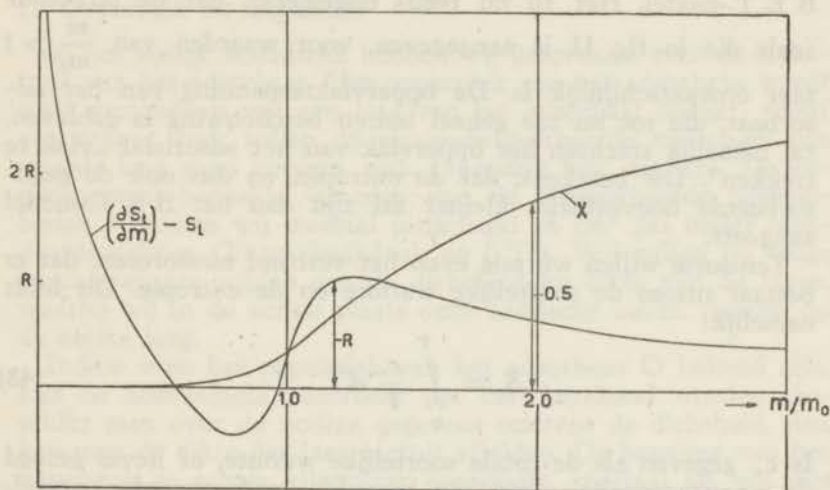


Fig. 12. Verschil van de differentieële entropie van het adsorbaat en de entropie van de vloeistof als functie van de geadsorbeerde hoeveelheid volgens het B. E. T.-model.

In fig. 12 is het entropieverschil uitgezet als functie van $\frac{m}{m_0}$ bij een temperatuur, die correspondeert met $C = 100$. De B. E. T.-isotherm zelf is ook in deze figuur getekend om x en $\frac{m}{m_0}$ direct met elkaar te kunnen vergelijken. Men ziet, dat de differentieële entropie bij filmdikten van meer dan één laag reeds van de orde van grootte van R is. Even beneden $\frac{m}{m_0} = 1$ heeft $\left(\frac{\partial S_a}{\partial m}\right)_{p,T} - s_l$ een minimum en neemt dan bij zeer kleine laagdikte snel toe.

Halen wij ons thans nog eens het statistische beeld, zoals dit in fig. 11 geschetst werd, voor de geest, dan is het verloop van de ΔS -kromme zonder meer duidelijk. De grote entropie van het adsorbaat is afkomstig van de statistische verdeling van de geadsorbeerde moleculen over het oppervlak en de verschil-

lende lagen. Vooral als het oppervlak van het adsorbens schaars bezet is, zal dit tot zeer aanzienlijke entropiewaarden aanleiding geven. Is de eerste laag half vol, dan treedt een maximum in de totale entropie op; in fig. 12 zien we, dat de differentiële entropie bij $\frac{m}{m_0} = 0,5$ de absis snijdt.

In het volgende hoofdstuk zullen wij de experimentele isothermen en thermodynamische grootheden vergelijken met het B. E. T.-model. Het zij nu reeds opgemerkt, dat de structuur zoals die in fig. 11 is aangegeven, voor waarden van $\frac{m}{m_0} > 1$ zeer onwaarschijnlijk is. De oppervlaktespanning van het adsorbaat, die tot nu toe geheel buiten beschouwing is gebleven, zal namelijk trachten het oppervlak van het adsorbaat „vlak te trekken”. Dit betekent, dat de entropie, en dus ook de geadsorbeerde hoeveelheid, kleiner zal zijn dan het B. E. T.-model aangeeft.

Tenslotte willen wij nog even het verband memoreren, dat er bestaat tussen de soortelijke warmte en de entropie. Dit luidt namelijk:

$$S = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT \quad \dots \dots \dots (48)$$

Is c_v gegeven als de totale soortelijke warmte, of liever gezegd de warmtecapaciteit, van een bepaalde geadsorbeerde hoeveelheid, dan verkrijgt men door integratie volgens (48) de totale entropie. Wil men daarentegen de differentiële entropie leren kennen, dan moet men van de differentiële soortelijke warmte $\frac{\partial c_v}{\partial n}$ uitgaan. Voor de berekening van de entropie bij een bepaalde temperatuur is de kennis van de volledige soortelijke warmtekromme tot 0°K vereist. Deze gegevens zijn echter van geen enkele stof bekend. Men extrapoleert dan meestal met behulp van de formule van Debye. De meeste vastgemaakte gassen volgen deze formule echter niet streng; bovendien is het niet zeker hoeveel vrijheidsgraden men in deze dunne films in rekening moet brengen. Het schijnt daarom zeer gewaagd de formule van Debye op het adsorbaat toe te passen.

Szasz en Aston³⁵⁾ (metingen van de adsorptie van N_2 aan TiO_2) hebben de op deze wijze berekende entropie vergeleken met de uit spectroscopische gegevens³⁶⁾ verkregen waarden en hebben dan in bepaalde gevallen een nulpunts-entropie geconstateerd. In verband met de bovengenoemde extrapolatie van c_v blijft het echter een open vraag, welke waarde men aan deze conclusie moet toekennen.

HOOFDSTUK V.

Dichtheid en dikte der geadsorbeerde lagen.

1. *Oppervlak en laagdikte.*

In het vorige hoofdstuk hebben wij gesproken over de structuur van het adsorbaat. Het oppervlak van het adsorbens wordt eerst grotendeels met een laag van het adsorbaat bedekt; vanaf een zekere druk zullen de nieuw-geadsorbeerde moleculen een tweede laag gaan vormen, enz. (vergelijk bijv. fig. 11). De experimenteel bepaalde waarden van de geadsorbeerde hoeveelheden v hebben wij meestal uitgedrukt in cm^3 gas onder standaardcondities (76 cm kwikdruk en 0°C). Wij willen nu enige beschouwingen wijden aan de dichtheid en dikte van de lagen, waarbij wij in de eerste plaats onze aandacht zullen richten op de eerste laag.

Indien v en het oppervlak van het adsorbens O bekend zijn, kan de hoeveelheid adsorbaat per cm^2 berekend worden; beschikt men over de nodige gegevens omtrent de dichtheid, dan kan men de dikte der laag hieruit afleiden. De bepaling van het oppervlak is echter allerm minst eenvoudig, speciaal als wij met een poreus adsorbens te doen hebben.

Wij noemen allereerst de methode, waarbij men uit geometrische gegevens het totale oppervlak berekent. Het bij onze metingen gebruikte Parijs'-rood is met behulp van de electronenmicroscop gefotografeerd; de deeltjes wijken niet al te veel van de bolvorm af en zijn van dezelfde orde van grootte. Aangezien de dichtheid van het poeder in de calorimeter ongeveer de helft van die der vaste stof bedraagt, hebben wij een kubische bolstapelning der deeltjes aangenomen en met een, uit de foto's afgeleide, gemiddelde deeltjesgrootte het totale oppervlak bepaald. De verkregen waarde (7000 m^2) mag echter niet anders dan als een zeer ruwe schatting worden beschouwd.

Vertoont het adsorbens een zogenaamd glad oppervlak, dan is men vaak geneigd het geometrische oppervlak als juist aan te nemen. Een vergelijking met het ware adsorptieoppervlak (bijv. bepaald met de gas-adsorptiemethode) toont aan, dat deze veronderstelling voor het geval van glas ten naastebij opgaat (Schweers¹⁸), Van Itterbeek en Vereycken³⁷); bij metalen is het microscopische oppervlak echter enige malen groter (zie bijv. Van Itterbeek en Borghs³⁸).

Er bestaan nog verschillende andere methoden om de grootte van het oppervlak te leren kennen: bijv. met behulp van radio-

actieve indicatoren of door meting van de warmtegeleiding. Wij willen hierover echter niet verder uitwijden en overgaan tot de behandeling van een door Brunauer, Emmett en Teller uitgewerkte wijze van oppervlaktebepaling.

2. De gas-adsorptiemethode.

Wij hebben vroeger v_m gedefinieerd als de hoeveelheid adsorbaat, die nodig is om het oppervlak van het adsorbens met een laag ter dikte van één molecuul te bedekken. Volgens B.E.T. is het mogelijk deze grootte uit de door hen opgestelde vergelijking ((19a) - pag. 39) af te leiden. De twee constanten worden dan zo gekozen, dat in het drukgebied tussen $p/p_0 = 0,05$ en $0,30$, waar v/v_m van de orde 1 is, de theoretische en experimentele krommen zo goed mogelijk aan elkander zijn aangepast. De aldus berekende v_m hangt uiteraard nog af van de andere veronderstellingen, die B. E. T. gemaakt hebben en het is dus niet zonder meer vanzelfsprekend, dat deze waarde met de werkelijke unimoleculaire bedekking overeenstemt. Bij gebrek aan een meer bevredigende theorie doet men echter het best een berekening van v_m op het B. E. T.-model te baseren; deze grootte zullen wij in het volgende steeds met v'_m aangeven.

TABEL IX.

Adsorptie van N_2 aan nikkelpaatjes.

T °K	v_m $\times 10^{-10}$ mol/cm ²
90,10	38,31
84,10	42,25
78,12	47,50
73,76	55,52
69,00	55,25

Er treedt een moeilijkheid op als we de temperatuurafhankelijkheid van v'_m nagaan. Brunauer¹³⁾ beweert, dat v'_m maar zeer weinig met de temperatuur verandert en wel evenredig is met $\rho_1^{2/3}$, waarin ρ_1 de dichtheid van de vloeistof bij de betreffende temperatuur voorstelt. Experimenteel vindt men echter een veel grotere verandering met de temperatuur. Tabel IX³⁷⁾ heeft betrekking op de adsorptie van N_2 aan nikkelpaatjes en toont ons de variatie van v'_m tussen 90°K en 69°K . McGavick en Patrick³⁹⁾ hebben de adsorptie van SO_2 aan silicagel gemeten en gevonden, dat $v'_m = 91,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ bij 40°C en $v'_m = 131 \text{ cm}^3/\text{g}$ bij -80°C . Bij helium wordt hetzelfde verschijnsel geconstateerd. Is de temperatuur aanzienlijk beneden het kookpunt, dan bereikt v'_m veelal een limietwaarde.

Uit v'_m volgt het aantal moleculen, dat in de eerste laag wordt geadsorbeerd. Is nu ook nog het oppervlak σ gegeven, dat door één molecuul wordt ingenomen, dan kan het oppervlak O van het adsorbens berekend worden. Zijn de moleculen volgens dichtste bolstapeling gerangschikt (— dus in de eerste laag in driehoekspakking —), dan geldt: $\sigma = \frac{1}{2} r^2 \sqrt{3}$. r (de molecuuldiameter) hangt samen met de dichtheid; in het geval van bovengenoemde pakkingswijze wordt dit verband gegeven door:

$$r = 2 \sqrt[3]{\frac{M}{4\sqrt{2} N \rho}} \quad (M = \text{moleculairgewicht van de geadsorbeerde}$$

moleculen; $N =$ getal van Avogadro).

Wij zullen r_m de diameter van het molecuul in de eerste laag noemen, r_l die in de vloeistof en r_s die in de vaste stof. Welke waarde moet men nu voor r_m nemen? Men kan $r_m = r_l$ stellen of $r_m = r_s$, maar het is ook best mogelijk, dat r_m een nog kleinere waarde heeft. Omdat $r_s < r_l$, zal men, uitgaande van de dichtheid van de vaste stof, een kleiner oppervlak vinden dan als men van de vloeistofdichtheid uitgaat. Aangezien beide dichtheden echter weinig verschillen, kan men op deze wijze toch een redelijke schatting verkrijgen omtrent de grootte van het oppervlak O. De meeste auteurs gaan van de veronderstelling uit, dat de moleculen in de eerste laag van het adsorbaat volgens driehoekspakking gerangschikt zijn en dat de molecuuldiameter gelijk is aan die in de vloeibare fase bij het kookpunt.

Men ziet vaak, dat de temperatuurafhankelijkheid van v'_m ten onrechte buiten beschouwing wordt gelaten. Te dien aanzien loopt het gedrag van verschillende geadsorbeerde stoffen sterk uiteen. Het zou daarom de voorkeur verdienen om de berekeningen van laagdikte en oppervlak te baseren op de limietwaarde van v'_m bij temperaturen ver beneden het kookpunt. Om onze resultaten met die van andere onderzoekers te kunnen vergelijken, zijn wij bij onze berekeningen toch van de gebruikelijke onderstellingen uitgegaan.

De in de Hoofdstukken II en III vermelde adsorptiemetingen van He stellen ons in staat de waarden van v'_m volgens de B. E. T.-methode te berekenen. Daarnaast hebben wij ook enkele oppervlaktebepalingen met N_2 , O_2 en A gedaan, zodat wij deze resultaten met die van He konden vergelijken.

3. De adsorptie-isothermen van stikstof, zuurstof en argon.

Om het oppervlak van het *Parijs'-rood* in de calorimeter te bepalen, hebben wij een adsorptie-isotherm van stikstof gemeten bij 77,3 °K. De calorimeter werd in een stikstofbad geplaatst en de vacuummantel met enkele cm kwikdruk gevuld. De meting van deze isotherm bleek zeer tijdrovend; zij heeft namelijk geduurd van 4 Febr. tot 17 Maart 1948. Bij de eerste punten (lage

drukken) werd het evenwicht zelfs na enige dagen nog niet bereikt; wij hebben in deze gevallen moeten extrapoleren. In Tabel X zijn de waarden van de geadsorbeerde hoeveelheid v en de bijbehorende druk p verzameld. De punten 4 tot en met 9 liggen in het gebied, waarvoor $0,05 < p/p_0 < 0,35$. Deze waarden zijn gebruikt voor de B. E. T.-grafiek (fig. 13). Men kan inderdaad een rechte lijn trekken, waarvan de experimentele punten maar weinig afwijken. Voor de constanten volgt hieruit: $C = 58$ en $v'_m = 1012 \text{ cm}^3 \text{ gas (S.T.P.)}$.

TABEL X.

Adsorptie van N_2 aan Parijs'-rood.

	V $\text{cm}^3 \text{ S.T.P.}$	p cm kwikdruk
1	185,9	0,185
2	408,6	0,420
3	625,8	1,345
4	822,5	3,55
5	919,3	6,80
6	1058,1	10,6 ₅
7	1193,4	16,0
8	1327,7	20,3
9	1437,2	25,3
10	1668,0	32,0
11	1881,2	38,3
12	2113,8	46,3
13	2437,0	54,5
14	2489,5	56,2
15	2553,4	57,5
16	2760,7	63,2
17	2869,5	65,0
18	2963,6	65,6
19	3319,8	69,5
20	3661,6	75,0

Wij nemen nu aan, dat $r_m = r_l = 4,32 \text{ \AA}$ en dat de moleculen in dichtste bolstapeling op het oppervlak gerangschikt zijn. Dan is $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$, waaruit voor het oppervlak van het adsorbens volgt: $O = 4430 \text{ m}^2$.

Een bepaling van het oppervlak van het *staalband* volgens de B. E. T.-methode moet bij lage drukken geschieden, omdat anders de correctie voor de in dampvorm aanwezige hoeveelheid gas te groot wordt. Als geadsorbeerd gas werd zuurstof gebruikt; de temperatuur van de isotherm was ongeveer $63 \text{ }^\circ\text{K}$. Het adsorptiereservoir was in een stikstofbad geplaatst, waarvan de druk werd gereduceerd. Aangezien er zich geen roerder in de cryostaat bevond, ondervonden wij veel hinder van kookstoten; de temperatuur vertoonde dan ook nogal heftige schommelingen.

Wij hebben twee adsorptie-isothermen van zuurstof gemeten: één aan het bij kamertemperatuur ontgaste staaloppervlak, het andere aan staalband, dat bij 360 °C ontgast was (zie pag. 27). De resultaten van beide metingen zijn in een B. E. T.-grafiek verwerkt. Hieruit kunnen wij afleiden, dat in het eerste geval $v'_m = 0,78 \text{ cm}^3$ gas en in het tweede geval $v'_m = 1,34 \text{ cm}^3$ gas. Gaat men er van uit, dat voor $\text{O}_2: r_m = r_l$ (bij 90 °K) = 4,04 Å, dan is $\sigma = 14,1 \text{ Å}^2$ en het totale oppervlak O van het adsorbens bedraagt in geval 1 en 2 resp. 2,95 m^2 en 5,07 m^2 .

Wij hebben op dezelfde wijze één adsorptie-isotherm van argon aan het bij 360 °C ontgaste staaloppervlak gemeten. Deze levert voor v'_m de waarde 0,94 cm^3 gas op. Uit de dichtheid van A volgt, dat bij 86 °K $r_l = 4,05 \text{ Å}$ en $\sigma = 14,2 \text{ Å}^2$. Op grond van deze gegevens zal het totale oppervlak O van het staalband 3,61 m^2 bedragen.

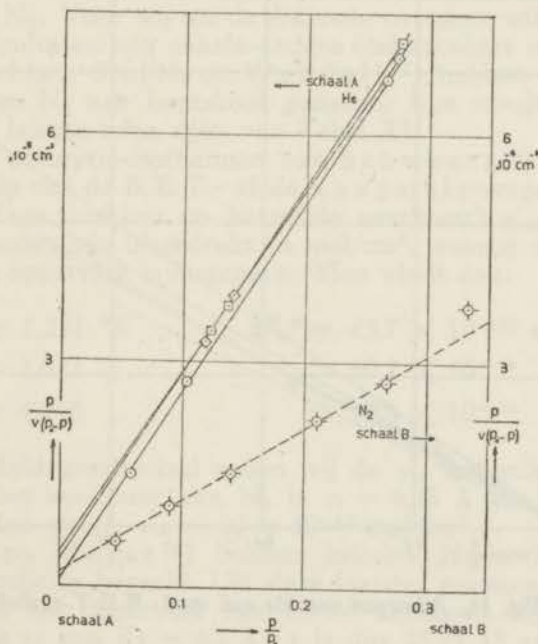


Fig. 13. B. E. T.-grafiek.

Adsorptie van He aan Parijs'-rood: $T = 1,3, 1,6$ en $2,0$ °K.

Adsorptie van N_2 aan Parijs'-rood: $T = 77,3$ °K.

4. De adsorptie-isothermen van helium.

Wij willen thans nagaan in hoeverre de door ons gemeten adsorptie-isothermen van He met de theoretisch hiervoor afgeleide vergelijkingen overeenstemmen. Het ligt voor de hand om weer te beginnen met de toetsing van het B. E. T.-model.

Tijdens de experimenten betreffende de soortelijke warmte van geadsorbeerd helium op *Parijs'-rood* hebben wij de dampspanningscurven bij verschillende filmdikten gemeten (fig. 2, Hoofdstuk II). Men kan uit deze figuur bij constante temperatuur de geadsorbeerde hoeveelheid v en de druk p aflezen. Met behulp van deze gegevens worden nu $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ en $\frac{p}{p_0}$ berekend; een grafische voorstelling vindt men in fig. 13. De constanten v'_m en C volgen hieruit op de gebruikelijke wijze.

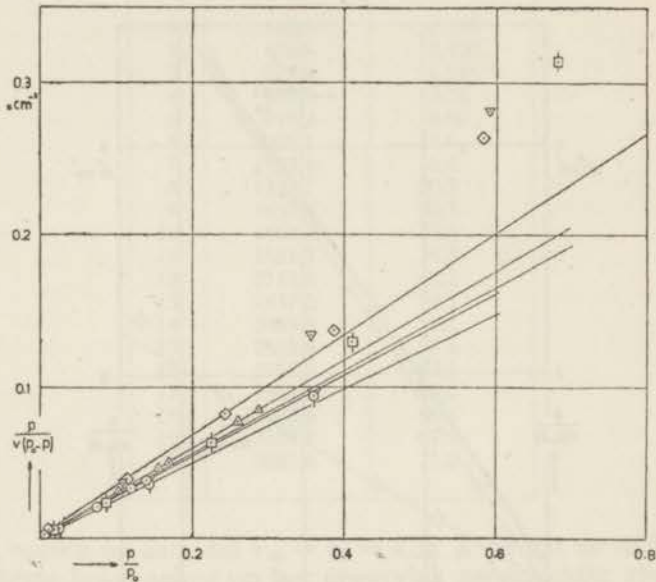


Fig. 14. Adsorptie van He aan staal: B. E. T.-grafiek.

Ook de metingen van de adsorptie-isothermen van He aan *staal* (Hoofdstuk III) stellen ons in staat de B. E. T.-vergelijking te controleren. In fig. 14 zijn weer $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ en $\frac{p}{p_0}$ tegen elkaar uitgezet. Helaas hebben wij slechts weinig gegevens bij lage drukken beschikbaar, behalve dan de isotherm van 2,26 °K, gemeten op 13 April 1949, die vijf punten (Δ) beneden $p/p_0 = 0,30$ bevat. Toch kunnen wij uit de figuren 13 en 14 concluderen, dat

de meetpunten voor waarden van $p/p_0 < 0,30$ redelijk aan het lineaire verband voldoen; daarboven treden aanzienlijke afwijkingen van de rechte lijn op.

v'_m wordt grotendeels door de helling van deze rechte bepaald, die door twee punten reeds is vastgelegd. De andere constante C , die voornamelijk afhangt van de grootte van het stuk, dat van de y -as wordt afgesneden, is echter zeer onzeker. De waarden van C , die wij uit de grafiek hebben afgeleid, dienen dan ook meer ter oriëntatie. C hangt samen met het verschil van adsorptiewarmte en verdampingswarmte volgens de formule $C = A \cdot \exp(E_1 - E_L)/RT$. Bij de berekening van $E_1 - E_L$ wordt verondersteld, dat $A = 1$ is; of dit juist is, zal bij de discussie van de adsorptiewarmte ter sprake komen.

In Tabel XI hebben wij een overzicht gegeven van de uitkomsten van deze metingen. Ter vergelijking zijn hierin opgenomen de waarden van v'_m , die volgen uit de adsorptie-isothermen van O_2 , A en N_2 . Voor wij tot de discussie overgaan willen wij eerst nog de resultaten van enkele andere onderzoekers vermelden.

Schaeffer, Smith en Wendell²³⁾ hebben de adsorptie van He en N_2 aan houtskool gemeten; hun resultaten vinden wij in de laatste twee rijen van Tabel XI.

Uit de adsorptie-isothermen van Schweers¹⁸⁾ kunnen wij met behulp van de B. E. T.- of de Langmuir-vergelijking (wat bij deze lage drukken op hetzelfde neerkomt) v'_m berekenen. Deze waarden zijn uitgedrukt in mol/cm², waarbij van het geometrische oppervlak is uitgegaan. Men vindt dan:

$T = 1,211 \text{ }^\circ\text{K}$	$v'_m = 43,7 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$
$= 1,622 \text{ ,,}$	$= 40,2 \times 10^{-10} \text{ ,,}$
$= 4,218 \text{ ,,}$	$= 19,8 \times 10^{-10} \text{ ,,}$

Als vergelijkingsmateriaal zullen wij de v_m van stikstof gebruiken. Bij het kookpunt van N_2 is $r_l = 4,38 \text{ \AA}$ en $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$, waaruit dus volgt: $v_m = 10 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$.

Long en Meyer²⁴⁾ hebben behalve He-isothermen ook een Kr-isotherm bepaald. Uit deze laatste, gemeten bij $90,2 \text{ }^\circ\text{K}$, hebben zij een oppervlak van $1,7 \text{ m}^2$ berekend. Bij het kookpunt is de r_l van Kr = $4,1 \text{ \AA}$; σ is dus $15,45 \text{ \AA}^2$ en $v'_m = 10,7 \text{ mol/cm}^2$. Voor He vinden zij $v'_m = 40,2 \text{ mol/cm}^2$ bij temperaturen beneden het λ -punt.

De waarden van v'_m zijn omgekeerd evenredig met de kwadraten der atoomdiameters, bijv.: $(v'_m)_{\text{He}} : (v'_m)_{\text{N}_2} = (r_{\text{N}_2})^2 : (r_{\text{He}})^2$. Nemen we dus voor N_2 , A , O_2 en Kr aan, dat $r_m = r_l$, dan vinden we voor de doorsnede van een He-molecuul in de eerste laag de volgende uitkomsten:

TABEL XI.

Overzicht van de verschillende waarden der constanten v'_m en C uit de B. E. T.-vergelijking.

	He				O ₂		A		N ₂	
	T °K	v'_m cm ³ S.T.P.	C	$E_1 - E_L$ cal/mol	T °K	v'_m cm ³ S.T.P.	T °K	v'_m cm ³ S.T.P.	T °K	v'_m cm ³ S.T.P.
Staal	1,99 ₅	3,0	175	20,0						
	1,39	2,89	—	—	63,8	0,78				
	1,52	3,67	—	—						
	2,26	3,37	394	27,0						
	1,36	4,20	—	—						
	1,52	3,90	—	—	63,8	1,34	63,8	0,94		
	2,02	4,03	—	—						
	2,31	3,70	301	26,3						
Parijs'-rood	1,3	} (4000)	279	14,6					77,3	1000
	1,6		72	13,7						
	2,0		53	15,9						
Kool (Schaeffer, Smith en Wendell)	A	4,2	62,1						78,0	25,9
	B	4,2	113,9						78,0	52,1

$r_{N_2} = 4,32 \text{ \AA}$	$r_{He} = 2,16 \text{ \AA}$	}	$T < 2,19 \text{ }^\circ\text{K}$
$r_A = 4,05 \text{ \AA}$	$r_{He} = 1,98 \text{ \AA}$		
$r_{O_2} = 4,04 \text{ \AA}$	$r_{He} = 2,09 \text{ \AA}$		
	$r_{He} = 2,35 \text{ \AA}$		
$r_{Kr} = 4,22 \text{ \AA}$	$r_{He} = 2,18 \text{ \AA}$ (Long en Meyer)		
$r_{N_2} = 4,32 \text{ \AA}$	$r_{He} = 2,11 \text{ \AA}$ (Schweers)		
$r_{N_2} = 4,32 \text{ \AA}$	$r_{He} = 2,84 \text{ \AA}$ (Schaeffer, Smith en Wendell)	}	$T = 4,2 \text{ }^\circ\text{K}$

Hoe verhoudt deze waarde van de molecuuldiameter zich nu tot r_l en r_s van He? Uit de vloeistofdichtheid van He volgt, dat $r_l = 4,0 \text{ \AA}$ beneden het λ -punt en $r_l = 4,2 \text{ \AA}$ bij het kookpunt. Taconis⁴⁰⁾ heeft met behulp van röntgenopnamen de structuur van vast He bij $1,45 \text{ }^\circ\text{K}$ en 38 atm bepaald; hij leidt hieruit een atoomafstand van $3,55 \text{ \AA}$ af. De diameter in de eerste laag van het adsorbaat blijkt dus aanzienlijk kleiner te zijn en benadert de gas-kinetische diameter; Massey en Mohr⁴¹⁾ hebben deze laatste uit gegevens omtrent de viscositeit van He-gas berekend en een waarde van $2,10 \text{ \AA}$ gevonden.

De veel kleinere doorsnede, die het He-molecuul onder deze omstandigheden heeft, moet zijn oorzaak vinden in de zeer grote attractiekrachten door het adsorbens hierop uitgeoefend. Deze attractie heeft tot op zekere hoogte hetzelfde effect als een sterke compressie. In het geval van He kan men zich inderdaad indenken, dat het beschikbare volume per atoom aanzienlijk wordt verkleind, aangezien de compressiecoëfficiënt van vast He de grootste is van alle vaste stoffen. Deze bedraagt volgens Kaischew en Simon⁴²⁾ $1,5 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ bij $3,7 \text{ }^\circ\text{K}$ en 115 atm . De atoomafstand in vast en vloeibaar He is onverwacht groot in vergelijking met de gas-kinetische diameter; men verklaart dit verschil op grond van de grote nulpuntsbeweging der He-atomen. Onder invloed van zeer hoge drukken (vele honderden atmosferen) blijkt het echter mogelijk deze afstand aanmerkelijk te verkleinen. De nulpuntsenergie zal daarbij volgens London⁴³⁾ zeer sterk toenemen.

Bij gassen, die een te verwaarlozen nulpunts-energie hebben en een zeer kleine compressiecoëfficiënt bezitten (bij de meeste vaste gassen is deze van de orde van 10^{-6} atm^{-1}), moet men dit verschijnsel niet verwachten. De molecuuldiameter, die men uit v'_m (bij $T \text{ }^\circ\text{K}$) berekent, zal dan redelijk met die van de gecondenseerde phase (bij dezelfde temperatuur T !) overeen moeten stemmen. Metingen van Van Itterbeek en Borghs³⁸⁾ betreffende de adsorptie van Ne, N_2 en CH_4 wetigen deze conclusie.

De zojuist geciteerde metingen bevatten ook gegevens omtrent de adsorptie van H_2 en D_2 . Deze twee elementen hebben

echter een aanzienlijke nulpuntsenergie, zodat zij zich op soortgelijke wijze als He zullen gedragen. Een vergelijking van de v'_m van H_2 en N_2 bij hun respectievelijke kookpunten levert

een verhouding $\frac{(v'_m)_{H_2}}{(v'_m)_{N_2}} = 1,85$ op³⁷). Neemt men weer voor N_2

als diameter 4,32 Å aan, dan volgt daaruit voor de afstand van twee H_2 -moleculen in geadsorbeerde toestand 3,18 Å. Deze afstand bedraagt in het normale vaste waterstof 3,75 Å; het adsorbaat blijkt dus als het ware samengeperst te zijn, wat — ook op grond van de grote compressiebiliteitscoëfficiënt (van de orde van 10^{-3} atm⁻¹) — verwacht mocht worden.

5. De adsorptievergelijking van Hüttig.

In Hoofdstuk IV (pag. 44) hebben wij melding gemaakt van de vergelijking, die Hüttig had opgesteld voor de adsorptie-isotherm. Het model, dat hieraan ten grondslag ligt, wijkt slechts weinig van dat van B. E. T. af. Vergelijking ((39) Hoofdstuk IV) kan men ook als volgt schrijven:

$$\frac{p}{v} (1 + p/p_0) = \frac{p_0}{c \cdot v_m} + \frac{p}{v_m}.$$

Een grafische voorstelling van $\frac{p}{v} (1 + p/p_0)$ tegen p (of p/p_0) moet dus een rechte lijn opleveren.

Dit hebben wij gecontroleerd ten aanzien van de adsorptie van He aan staal. De gegevens uit de Tabellen IV en V zijn op de hierboven aangegeven wijze verwerkt; de resultaten vindt men in fig. 15. Het blijkt, dat onze isothermen inderdaad beter aan Hüttig's vergelijking dan aan die van B. E. T. voldoen. Men vindt nu overeenstemming tot relatieve drukken van 0,5 à 0,6. De v_m 's van Hüttig liggen 15 tot 20% hoger dan v'_m , terwijl de waarden van $E_1 - E_L$ belangrijk kleiner zijn dan bij B. E. T.

6. De hogere lagen.

De moleculen in de hogere lagen bevinden zich op veel grotere afstand van het adsorbens en zullen dus aanzienlijk minder gecompriëerd zijn. De soortelijke warmte hiervan is groter dan die van de eerste laag (zie Hoofdstuk II). Dit wijst er op, dat de tweede laag, wat dichtheid en energie betreft, reeds veel meer gelijkenis met de vloeistof zal vertonen; in de hogere lagen wordt het vloeistofkarakter steeds duidelijker.

Als de druk de verzadigde dampspanning (van de vloeistof) begint te naderen, gaat de adsorptie voortdurend sneller toe-

nemen. Dit blijkt zowel uit onze eigen metingen als uit de resultaten van enkele Amerikaanse onderzoekers^{23) 24)}. In 1936 werd ontdekt, dat He zich als een zeer dikke en bewegelijke film op een wand kan bevinden⁴⁴⁾. De dikte bedraagt ongeveer 5×10^{-6} cm^{45), 46)}, d.w.z. meer dan 100 atoomlagen. In verband met het bovenstaande is het zeer wel mogelijk, dat deze film door adsorptie wordt gevormd.

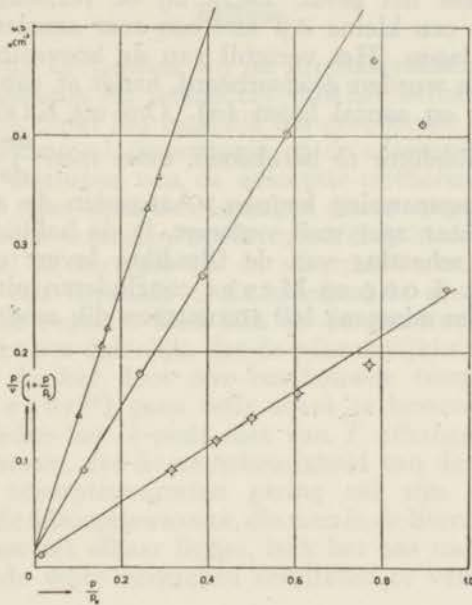


Fig. 15. Adsorptie van He aan staal: grafiek volgens Hüttig.

- \triangle $T = 2,26$ °K 13-4-'49.
 \diamond $T = 1,99$ °K 10-2-'49.
 \odot $T = 1,70$ °K 10-3-'49.

Kistemaker²²⁾ heeft dit voor het eerst onderzocht. Hij bruike twee reservoirs met verschillend inwendig oppervlak, die in een He-bad waren geplaatst. Bij 4,2 °K werden ze met He-gas gevuld en onderling verbonden. Vervolgens werd de verbinding verbroken en beide reservoirs afgekoeld. Doordat het ene vat een groter oppervlak had dan het andere, waren de geadsorbeerde hoeveelheden verschillend. Met behulp van een speciale methode was het mogelijk de uiterst kleine drukverschillen tussen beide reservoirs te meten. De hoeveelheid He, die in het reservoir met het grootste oppervlak meer werd ge-

adsorbeerd, kon daaruit berekend worden. Kistemaker leidde uit zijn metingen af, dat de dikte van de film bij het bereiken van de verzadiging ongeveer 30 atoomlagen zou bedragen (uitgaande van een diameter van $4,0 \text{ \AA}$).

Long en Meyer²⁴) hebben er op gewezen, dat er een fout in deze wijze van berekening schuilt. Kistemaker veronderstelde namelijk, dat het aantal laagjes in beide reservoirs gelijk was. Juist doordat er een klein drukverschil ontstaat, is dit echter niet meer het geval. Dicht bij de verzadigingstoestand correspondeert een kleine Δp met een zeer aanzienlijk verschil in het aantal lagen. Het verschil van de hoeveelheden, die in beide reservoirs worden geadsorbeerd, hangt af van het product van oppervlak en aantal lagen (n). Om uit Kistemaker's gegevens de filmdikte te berekenen, moet men $\frac{dn}{dp}$ vlak bij de verzadigde dampspanning kennen. Aangezien de adsorptie-isotherm hier echter zeer steil verloopt, is de helling moeilijk te bepalen. Een schatting van de filmdikte levert ongeveer 150 atoomlagen op. Long en Meyer concluderen uit hun metingen, dat de film minstens 160 atoomlagen dik moet zijn.

HOOFDSTUK VI.

Thermodynamische eigenschappen van geadsorbeerd helium.

In Hoofdstuk IV hebben wij de thermodynamica van het adsorbaat in algemene zin behandeld. Als het verband tussen v , T en p bekend is, blijkt het mogelijk om grootheden als de thermodynamische potentiaal, de entropie en de adsorptiewarmte te berekenen. De metingen van de adsorptie-isothermen van helium stellen ons in staat deze berekeningen uit te voeren.

Wij willen een waarschuwende opmerking hieraan laten voorafgaan. Zowel de entropie als de adsorptiewarmte worden verkregen door van bepaalde uitdrukkingen de afgeleide naar de temperatuur te bepalen. Een blik op de gemeten adsorptie-isothermen maakt het duidelijk, dat de afhankelijkheid van T echter zeer klein is in het door ons beschouwde temperatuurgebied. Long en Meyer²⁴⁾ gaan zelfs zover te beweren, dat de isothermen beneden het λ -punt niet van T afhangen. Men komt dus tot de slotsom, dat de nauwkeurigheid van de berekende entropieën en adsorptiewarmten gering zal zijn. Aangezien de waarden van de adsorptiewarmte, die men in de literatuur^{18, 19, 21, 23)} aantreft, zo ver uit elkaar liggen, leek het ons toch nuttig de op bovengenoemde wijze verkregen resultaten te vermelden.

1. De thermodynamische potentiaal.

Wij beschouwen hier de Polanyi-potentiaal $\Delta G = RT \ln p/p_0$. Zoals wij vroeger reeds opgemerkt hebben, is deze het verschil van de differentiële thermodynamische potentiaal van het adsorbaat en de thermodynamische potentiaal van de vloeistof. Wij zullen deze grootheid uitdrukken in cal/mol. Men kan nagaan hoe ΔG van de geadsorbeerde hoeveelheid v afhangt bij constante T of het verband tussen ΔG en T bij constante v bepalen.

Uit de dampspanningskrommen van geadsorbeerd helium aan *Parijs'-rood* hebben wij ΔG bij de gemeten temperaturen berekend. Een grafiek van ΔG tegen T voor verschillende waarden van v vinden wij in fig. 16.

Voor de adsorptie van He aan *staal* kan men de Polanyi-potentiaal en zijn afhankelijkheid van v en T uit de adsorptie-isothermen afleiden. Aangezien de isothermen maar bij enkele temperaturen bepaald zijn, krijgt men in dit geval van het verband tussen ΔG en T slechts een globale indruk.

Polanyi verwachtte, dat ΔG onafhankelijk van de temperatuur is (behalve als $v \ll v_m$, dus voor zeer dunne lagen). De potentiaalkrommen ($\Delta G = f(v)$) moeten dan bij verschillende temperaturen bijna geheel samenvallen. Dit nu is bij helium zeker niet het geval, hetgeen duidelijk blijkt uit fig. 16. Is de geadsorbeerde hoeveelheid van de orde van v_m , d.w.z. één laag, dan verandert ΔG sterk met de temperatuur. Eerst bij hogere waarden van v wordt de helling klein en nadert tot die van de vloeistof. Ook bij de adsorptie van He aan staal treedt een sterke afhankelijkheid van de temperatuur op.

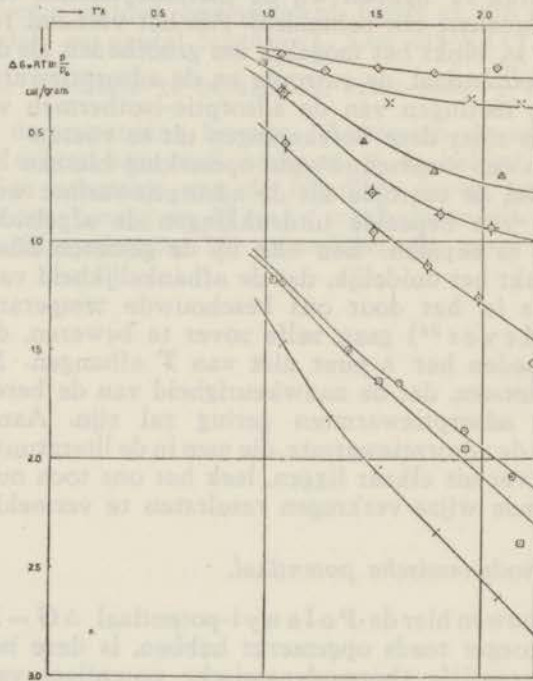


Fig. 16. ΔG als functie van T voor verschillende filmdiktes (He aan Parijs'-rood).

Hetzelfde verschijnsel doet zich — hoewel in mindere mate — bij de adsorptie van H_2 en D_2 voor. Dit wordt geïllustreerd door fig. 17 afkomstig uit een publicatie van Van Itterbæk en Borghs³⁸⁾ betreffende de adsorptie van deze gassen aan nikkelplaatjes. Een berekening van ΔG voor neon uit metingen van Keesom en Schmidt⁴⁷⁾ levert één potentiaalkromme bij verschillende temperaturen. Het blijkt dus, dat H_2 en D_2 niet aan Polanyi's verwachtingen beantwoorden, terwijl Ne, evenals de meeste andere stoffen, hiermee wel in overeenstemming verkeert.

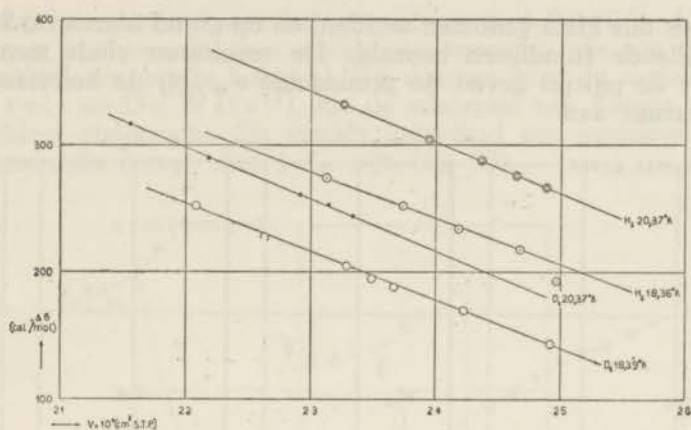


Fig. 17. Adsorptie van H_2 en D_2 aan nikkelpaatjes.

2. De entropie.

Het verschil der differentiële entropieën van adsorbaat en vloeistof (ΔS) verkrijgt men direct uit ΔG door het tegengestelde van de afgeleide naar T te nemen. Dit konden wij voor de adsorptie van He aan *Parijs'-rood* onmiddellijk uitvoeren aan de hand van fig. 16. Wij hebben het verband tussen ΔS en v voor drie temperaturen in grafiek gebracht (zie figuur 18).

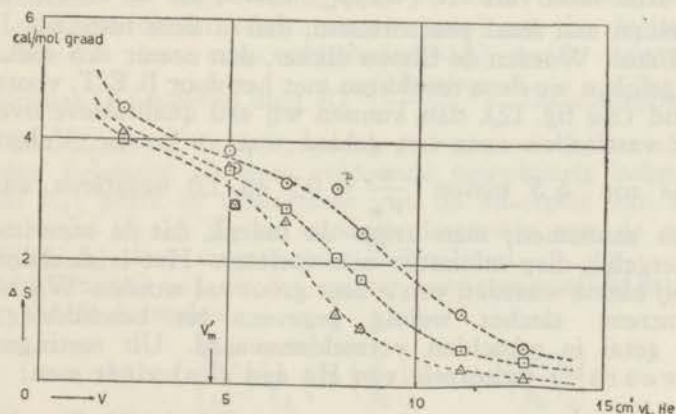


Fig. 18. ΔS als functie van v voor verschillende temperaturen (He aan *Parijs'-rood*).

Minder eenvoudig was het om $\frac{d(\Delta G)}{dT}$ uit de gegevens van de adsorptie aan het *staaloppervlak* te berekenen. Wij hebben verondersteld, dat ΔG lineair van T afhing (het temperatuurinter-

val moet dus klein genomen worden) en op grond hiervan ΔS bij verschillende filmdikten bepaald. De resultaten vindt men in fig. 19; de pijltjes geven de gemiddelde v'_m bij de betreffende temperatuur aan.

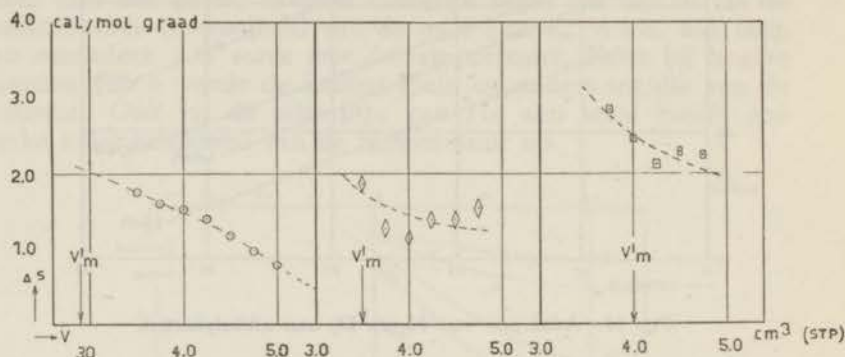


Fig. 19. ΔS als functie van v (He aan staal).

○	$T_{\text{gem}} = 1,55$ °K	10-3-1949
◇	$T_{\text{gem}} = 1,89$..	13-4-1949
□	$T_{\text{gem}} = 1,69$..	28-4-1949

De waarde van ΔS is in het gebied, waar de dikte ongeveer één laag bedraagt, zeer aanzienlijk. In het geval van adsorptie aan Parijs'-rood varieert $(\Delta S)_{v'_m}$ tussen 3,0 en 3,6 cal/mol; is het helium aan staal geadsorbeerd, dan is deze resp. 2,0, 1,8 en 2,5 cal/mol. Worden de filmen dikker, dan neemt ΔS snel af.

Vergelijken we deze resultaten met het door B. E. T. voorspelde verband (zie fig. 12), dan kunnen wij een kwalitatieve overeenkomst vaststellen voor het gebied waar $v > v'_m$. Volgens de theorie zou ΔS tussen $\frac{v}{v'_m} = 0,5$ en 1,0 negatieve waarden moeten aannemen; men krijgt de indruk, dat de experimenten een dergelijk diep minimum niet toelaten. Het is duidelijk, dat ΔS bij kleine waarden van v zeer groot zal worden. Wij hebben hieromtrent slechts weinig gegevens ter beschikking; een enkel getal is misschien vermeldenswaard. Uit metingen van Schweers¹⁸⁾ (adsorptie van He aan glas) vindt men:

$\Delta S = 3,5$	cal/mol graad	bij $v = 26,54 \times 10^{-10}$	mol/cm ²
$= 7,0$	"	$= 25,63 \times 10^{-10}$	"
$= 11,4$	"	$= 22,56 \times 10^{-10}$	"

Hierbij is de temperatuur 2,182 °K.

Zoals wij daarstraks al hebben opgemerkt is ΔG voor de meeste andere geadsorbeerde gassen weinig afhankelijk van de

temperatuur; voor waarden van $v > v_m$ is $\Delta S \approx 0$ *). Alleen als v zeer klein wordt, gaan afwijkingen optreden, die een entropieverschil tengevolge hebben. Wij noemen hier de metingen van Davis en De Witt⁴⁸), die de adsorptie van butaan aan glas hebben onderzocht. Zij vinden inderdaad een positieve ΔS bij filmen, die dunner dan $\frac{1}{2} v'_m$ zijn (fig. 20).

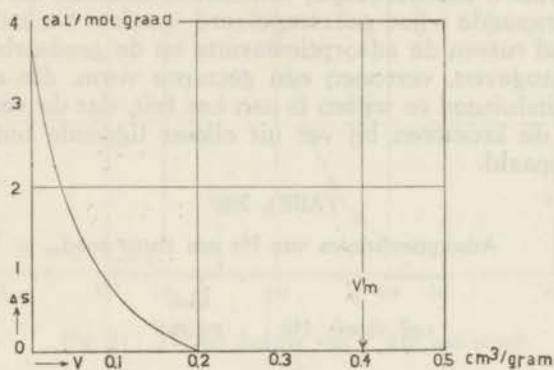


Fig. 20. ΔS als functie van v (butaan aan glas).

3. De adsorptiewarmte.

Ook de differentiële adsorptiewarmte Q_{ads} zullen wij steeds behandelen in haar verhouding tot de condensatiewarmte (= tegengestelde der verdampingswarmte) van de vloeistof. Het verschil van deze twee grootheden ΔQ wordt volgens (45b, Hoofdstuk IV) gegeven door $RT_m^2 \left(\frac{\partial \ln p/p_0}{\partial T} \right)_m$. De adsorptiewarmte zelf kan direct uit de dampspanningskrommen van het adsorbaat worden berekend als deze voldoende nauwkeurig bekend zijn. Tabel XII geeft de uitkomsten van de adsorptie van He aan Parijs'-rood bij 1.6°K; de condensatiewarmte van de vloeistof bedraagt bij deze temperatuur 21,8 cal/mol.

Men kan ΔQ ook uit de gemeten isothermen afleiden met behulp van de formule:

$$\Delta Q = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \left[\ln \left(\frac{p}{p_0} \right)_1 - \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)_2 \right].$$

Hierin zijn $\left(\frac{p}{p_0} \right)_1$ en $\left(\frac{p}{p_0} \right)_2$ de relatieve evenwichtsdrukken bij verschillende temperaturen T_1 en T_2 , maar bij dezelfde hoeveelheid

*) In Hoofdstuk IV hebben wij reeds vermeld, dat het B.E.T.-model over het algemeen een te grote entropie voorspelt.

adsorbaat. Bovenstaande formule mag alleen maar voor kleine temperatuurintervallen worden toegepast. De reden hiervan is, dat ΔQ een functie van T en p is en dat deze variabelen onderling afhankelijk zijn. Ons inziens heeft Schweers bij zijn berekeningen van de adsorptiewarmte aan deze voorwaarden niet voldoende aandacht besteed; de temperaturen T_1 en T_2 verschillen in vele gevallen aanmerkelijk; bovendien moesten de isothermen vaak op gewaagde wijze geëxtrapoleerd worden. De krommen, die het verband tussen de adsorptiewarmte en de geadsorbeerde hoeveelheid aangeven, vertonen een getrapte vorm, die echter volgens ons uitsluitend te wijten is aan het feit, dat de verschillende delen van de krommen bij ver uit elkaar liggende temperaturen werden bepaald.

TABEL XII.

Adsorptiewarmten van He aan Parijs'-rood.

v cm ³ vloeib. He	Q_{ads} cal/mol
5,00	25,5
5,16	23,3
6,52	21,9
7,87	22,8
8,55	21,6
11,22	22,2
12,86	—
14,32	—

Beneden het λ -punt is de afhankelijkheid van T veel kleiner, zodat bovengenoemde uitdrukking in dit gebied, ook bij tamelijk grote temperatuurintervallen, een behoorlijke benadering van de adsorptiewarmte zal opleveren. In fig. 21 hebben wij ΔQ als functie van v uitgezet (adsorptie van He aan *staal*).

Onze experimenten hebben uitsluitend betrekking op bedekkingen van één en meer lagen. Voor dünnere films hebben wij enkele adsorptiewarmten berekend uit de metingen van Schweers. Uit twee van zijn isothermen, resp. bij $T = 2,139^\circ\text{K}$ en $T = 2,225^\circ\text{K}$, vinden wij de volgende waarden:

$$\begin{array}{ll} \Delta Q = 33,0 \text{ cal/mol graad} & \text{bij } v = 26,54 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \\ = 25,3 & \text{,,} \quad = 25,63 \times 10^{-10} \text{ ,,} \\ = 30,8 & \text{,,} \quad = 22,56 \times 10^{-10} \text{ ,,} \end{array}$$

Hoewel de nauwkeurigheid der resultaten gering is, menen wij toch de volgende conclusies te mogen trekken. Bij completering van de eerste laag daalt de adsorptiewarmte snel; de waarde van ΔQ is voor $v = v'_m$ beneden het λ -punt gelijk aan 5 tot 10 cal/mol, d.w.z. de adsorptiewarmte is daar 27 à 32 cal/mol. Is het opper-

vlak met twee of meer lagen bedekt, dan is de adsorptiewarmte al bijna gelijk aan de condensatiewarmte van de vloeistof.

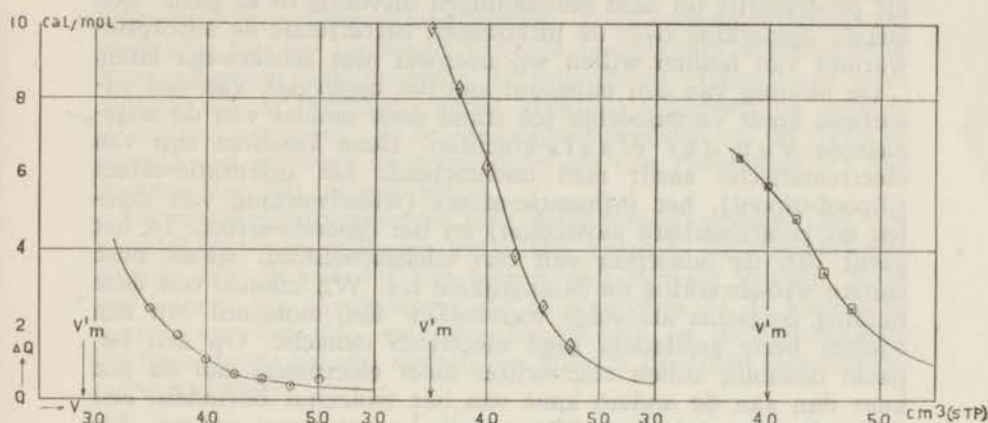


Fig. 21. ΔQ als functie van v (He aan staal).

- | | | |
|---|----------------------------|-----------|
| ○ | $T_{\text{gem}} = 1,55$ °K | 10-3-1949 |
| ◇ | $T_{\text{gem}} = 1,89$ „ | 13-4-1949 |
| □ | $T_{\text{gem}} = 1,69$ „ | 28-4-1949 |

Destijds hebben wij geconstateerd, dat de constante C uit de vergelijking van B. E. T. als volgt met de adsorptiewarmte samenhangt: $C = A \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$. Neemt men voor een ogenblik aan, dat $E_1 - E_L$ niet van de temperatuur afhangt (inderdaad zijn de variaties beneden het λ -punt klein), dan kunnen we C tegen $\frac{1}{T}$ uitzetten en aldus A bepalen. Het blijkt dan, dat A zeker niet gelijk aan 1 is, zoals wij tot dusver verondersteld hebben, maar ongeveer de waarde 20 heeft; $E_1 - E_L$ wordt dan van de orde van 8 cal/mol. Aangezien Brunaner, Emmett en Teller van een constante adsorptiewarmte in de eerste laag uitgaan, heeft het weinig zin dit getal met de resultaten der thermodynamische berekening te vergelijken.

4. Van der Waals-krachten.

Wij hebben tot dusver de adsorptie uitsluitend vanuit thermodynamisch en statistisch oogpunt gezien. Het is echter in principe ook mogelijk om de krachten te onderzoeken, die tussen de individuele moleculen van het adsorbaat en het adsorbens werken en daaruit de optredende bindingsenergie te berekenen. Hierbij past men vaak grove benaderingen toe, terwijl ook de benodigde experimentele gegevens nog niet voldoende nauw-

keurig bekend zijn, zodat de resultaten over het algemeen een semi-quantitatief karakter dragen. Het is niet de bedoeling in dit proefschrift op deze berekeningen uitvoerig in te gaan. Een enkele opmerking over de uitkomsten betreffende de adsorptiewarmte van helium willen wij evenwel niet achterwege laten.

De binding van een molecuul aan het oppervlak van een adsorbens komt vermoedelijk tot stand door middel van de zogenaamde Van der Waals-krachten. Deze krachten zijn van electrostatische aard: men onderscheidt het oriëntatie-effect (dipool-dipool), het influentie-effect (wisselwerking van dipolen en polariseerbare moleculen) en het dispersie-effect. In het geval van de adsorptie van een edelgasmolecuul speelt deze laatste wisselwerking de belangrijkste rol. Wij kunnen ons deze binding enigszins als volgt voorstellen. Een molecuul van een edelgas bezit gemiddeld geen electricisch moment. Op een bepaald oogenblik zullen zich echter meer electronen aan de ene kant dan aan de andere kant van het molecuul bevinden; een volgend moment is de ladingsverdeling weer totaal anders. Als gevolg hiervan ontstaat dus een wisselend veld, dat op zijn beurt snel veranderende ladingsverschuivingen in het adsorbens influenceert. Hierdoor komt een attractie tot stand tussen het adsorbens en de gasmoleculen, die beschreven wordt met een dispersie-potentiaal φ_D .

Deze energie φ_D is het eerst berekend door Lennard-Jones⁴⁹⁾ voor het geval van een niet-polair molecuul op een metaal oppervlak; φ_D blijkt inderdaad evenredig te zijn met r^{-3} . De metaal-electronen hebben echter een eindige relaxatietijd en zijn daarom niet in staat de hoogfrequente bewegingen van de electronen van de niet-polaire moleculen volledig te volgen. Daardoor zal de bindingsenergie kleiner zijn dan door Lennard-Jones is gevonden.

Margenau en Pollard⁵⁰⁾ hebben deze wisselwerking quantenmechanisch behandeld. Hun berekening bevat echter alleen de aantrekkende Van der Waals-krachten; door de toegepaste benaderingsmethode wordt de "exchange"-wisselwerking verwaarloosd. Aan dit laatste effect heeft Pollard⁵¹⁾ een aparte publicatie gewijd. Door sommering van beide effecten kan men het verloop, en meer speciaal het minimum van de totale potentiële energie, berekenen. Deze energie blijkt afhankelijk te zijn van D_m (d.i. de evenwichtsafstand van het niet-polaire molecuul tot het metaaloppervlak) en van een grootte r_s , die samenhangt met de dichtheid van de electronen in het metaal. Pollard vermeldt enkele uitkomsten van zijn berekeningen, die betrekking hebben op de adsorptie van helium aan een metaal. Onze experimentele resultaten in aanmerking nemende, zijn wij geneigd uit Pollard's Tabel de rij met $r_s = 1,5 \text{ \AA}$ en $D_m = 2,3 \text{ \AA}$ te kiezen; daarbij behoort dan een potentiële energie van 325 cal/mol.

Nu moet hiervan afgetrokken worden de kinetische energie E_0 van het geadsorbeerde molecuul, die in het geval van helium zeker niet verwaarloosd mag worden. Deze energie is omgekeerd evenredig met de $2/3$ -macht van het beschikbare atoomvolume. Voor vloeibaar helium, waar de gemiddelde afstand van twee atomen $4,0 \text{ \AA}$ bedraagt, wordt voor E_0 algemeen de waarde 60 cal/mol aanvaard. In de geadsorbeerde fase zal de vibratie-energie dan vanwege de grote dichtheid (zie Hoofdstuk V) van de orde van 250 cal/mol zijn.

De totale bindingsenergie mag gelijkgesteld worden aan het verschil van potentiële en kinetische energie. De nauwkeurige waarde van dit verschil kan hieruit niet bepaald worden, maar wel kunnen wij concluderen, dat de potentiële en de kinetische energie van dezelfde orde van grootte zijn en de resulterende bindingsenergie daarbij vergeleken klein is (wellicht enkele tientallen cal/mol).

5. Slotopmerkingen.

De belangrijkste resultaten van de metingen betreffende de adsorptie van helium zijn in de volgende punten kort samengevat:

- 1^o. Het verloop van de soortelijke-warmtekromme van het adsorbaat is afhankelijk van de geadsorbeerde hoeveelheid.
- 2^o. De adsorptie-isothermen zijn van het sigmoïd-type en in algemene trekken weinig afhankelijk van het adsorbens.
- 3^o. Het aantal atomen in de eerste laag (volgens B. E. T.) is bijzonder groot.
- 4^o. De moleculen van het adsorbaat, die het eerst geadsorbeerd worden, bezitten een zeer grote entropie; op afstanden van enkele molecuuldiameters van het oppervlak heeft de entropie nog waarden van de orde van $R \text{ cal/mol/graad}$.
- 5^o. De adsorptiewarmte is klein vergeleken met die van andere gassen. In de hogere lagen is de adsorptiewarmte praktisch gelijk aan de condensatiewarmte van de vloeistof.

Op grond hiervan kunnen wij ons het volgende beeld van geadsorbeerd helium vormen. De eerste laag direct op het oppervlak is sterk gecompriëerd. Op grotere afstand van het adsorbens neemt de compressie snel af; de eigenschappen van de hogere lagen benaderen die van de vloeistof.

Wij willen nog wijzen op de overeenkomst met de experimenten van Mej. A. P. Keesom²⁷⁾ betreffende de soortelijke warmte van vloeibaar helium onder hoge druk. Volgens deze metingen verschuift het overgangspunt in de soortelijke-warmte-

kromme naar lagere temperaturen als de druk toeneemt. De overgang vindt plaats bij één bepaalde temperatuur. Hetzelfde verschijnsel merken wij in de He-films op, met dit verschil, dat we in het adsorbaat met een overgangsgebied te maken krijgen; naarmate de films dunner worden, wordt het maximum breder en lager. Ook het verloop van de soortelijke warmte boven het λ -punt en bij 1,0 °K vertoont in beide gevallen hetzelfde bedrag: boven het λ -punt neemt de soortelijke warmte af bij toenemende dichtheid; bij 1,0 °K vinden we het omgekeerde effect.

Het ligt voor de hand om aan te nemen, dat het adsorbaat beneden het λ -punt, evenals de vloeistof, uit een normaal- en een superfluidum bestaat. Een bevestiging van deze veronderstelling is gelegen in het feit, dat de warmtegeleiding — volgens Ganz⁵²⁾ — ook in dunne geadsorbeerde filmen zeer groot is.

* * *

Het onderzoek, dat in dit proefschrift wordt beschreven, is mij opgedragen door Prof. Dr W. J. de Haas; na diens aftreden is het onder leiding van Prof. Dr C. J. Gorter voortgezet en voltooid.

Het technisch personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium ben ik zeer erkentelijk voor de hulp verleend bij de constructie der toestellen; met name vermeld ik hier de chef-glasblazer H. Kuipers en de technicus eerste klasse A. Ouwerkerk.

Tenslotte wil ik mijn dank betuigen aan Dr K. W. Taconis en Dr J. H. Mellink voor de voortdurende belangstelling en de prettige samenwerking.

ADSORPTION OF HELIUM.

SUMMARY.

This thesis deals with the physical adsorption of helium on solids in the temperature region below its boiling point. For that purpose the specific heats of thin helium films have been measured as well as the adsorption isotherms. As adsorbing materials both a porous substance and a flat surface have been used. The pressures ranged from 5% to 90% of the saturated vapour pressure.

After the introduction, giving an historical survey of the different theories and experiments on physical adsorption, the specific heats experiments are described in Chapter II. In order to obtain a reasonable accuracy for calorimetric measurements it is necessary to employ a large adsorption area. Jewellers rouge was found to fulfil this purpose most effectively. Details of the calorimeter, filled with this powder, are described. A common method of measuring specific heats is employed: different quantities of heat were supplied to the system and the temperature rise was recorded. A correction has to be applied for the gradual evaporation of the adsorbed film. This can be calculated from the vapour pressure curves.

The results of the experiments are as follows. The specific heats are strongly dependent on the thickness of the film. The number of layers ranges from 1 to 4, according to the B. E. T.-model (see below). With decreasing amounts of adsorbed helium the maximum is flattened and moved towards lower temperatures. In the one layer film no maximum can be detected. At 1.0°K the specific heats of the adsorbate are larger than that of the bulk liquid, and, above the transition point smaller (fig. 3).

Chapter III contains the measurements of the adsorption isotherms by the volumetric method. By using two adsorption reservoirs in the same cryostat (one filled with jewellers rouge and the other with a tightly coiled ribbon of thin steel) the adsorption on the two adsorbents could be studied simultaneously. Experiments have been carried out at temperatures between 1.34 and 2.30°K.

All the isotherms are of the sigmoid-type and only slight differences exist between adsorption on a flat surface and on a porous substance (figures 6, 7, 8 and 9). The shapes of the curves are in general agreement with the results of Schaeffer, Smith and Wendell and of Long and Meyer; contrary

to the experiments of the latter, a temperature dependence was found even below the λ -point.

The next Chapter discusses the general theory of physical adsorption. First an account is given of the theories of Langmuir, Williams, Fowler, etc., concerning unimolecular films. Most adsorbed gases, however, give isotherms of the multimolecular type. Several authors have tried to describe these isotherms analytically. Much attention is paid to the model suggested by Brunauer, Emmett and Teller (abbreviated to B.E.T.), who derived an equation, which fits the experimental data in the low pressure region quite well. A few suggestions by other authors for improving the theory are mentioned. The last section deals with the relations between the thermodynamical quantities of the adsorbate, such as Gibbs function, entropy, and heat of adsorption. A calculation of the entropy as a function of the amount of gas adsorbed for the case of the B.E.T.-model (fig. 12) gives an idea about the statistical distribution of the molecules over the first and higher layers (fig. 11).

From the B.E.T. isotherm equation one can find the amount of adsorbate, necessary for a unimolecular covering of the surface. If the adsorbing area is also known, some statements about the density and the thickness of the films can be made. This is the subject of Chapter V. The method has been applied to the helium isotherms. In addition the adsorption of a few other gases (O_2 , N_2 and A) on the same adsorbents have been measured and in every case the unimolecular covering determined. A comparison of these quantities shows some interesting results: it appears that the amount of helium adsorbed (below the λ -point) is higher by a factor 4 than for the other gases (Table XI, p. 56). The diameter of the volume available per molecule is reduced from 4 Å in the liquid to 2.2 Å in the first layer of the adsorbate. Thus the first layer is strongly compressed under the influence of the Van der Waals forces. Such a high compression apparently occurs only with molecules having large zero point energies (He , H_2 and D_2). The final section discusses the formation of thicker films of two and more layers.

In the last Chapter the thermodynamical quantities of the helium adsorbate are calculated from the measurements. A good qualitative agreement with the B.E.T.-model is obtained.

In connection with the heat of adsorption a few remarks are made about the binding energy of a molecule to a surface consisting of the attractive dispersion energy and the repulsive zero point energy.

In conclusion the structure of the helium films is visualised and the analogy with liquid helium under high pressure is pointed out.

LITERATUUR.

1. I. Langmuir, *J. am. chem. Soc.* **40**, 1361, 1918.
2. A. M. Williams, *Proc. roy. Soc., London A* **96**, 287, 298, 1919; *Proc. roy. Soc. Edinburgh* **38**, 23, 1918, en **39**, 48, 1919.
3. D. C. Henry, *Phil. Mag.* (6) **44**, 689, 1922.
4. R. H. Fowler, *Proc. Cambr. phil. Soc.* **32**, 144, 1936.
5. S. Brunauer, P. H. Emmett en E. Teller, *J. am. chem. Soc.* **60**, 309, 1938.
6. R. B. Anderson, *J. am. chem. Soc.* **68**, 686, 1946.
7. M. A. Cook, *J. am. chem. Soc.* **70**, 2925, 1948.
8. G. F. Hüttig, *Monatsh. Chemie* **78**, 185, 1948.
9. A. B. D. Cassie, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 450, 1945.
10. T. L. Hill, *J. chem. Phys.* **14**, 263, 1946.
11. M. Polanyi, *Verh. dtsch. phys. Ges.* **15**, 55, 1916.
12. F. Goldmann en M. Polanyi, *Z. phys. Chem. A* **132**, 313, 1928.
13. S. Brünauer, *The adsorption of gases and vapors*, vol. I (Princeton University Press) 1945.
14. F. Simon en R. C. Swain, *Z. phys. Chem. B* **28**, 189, 1935.
15. H. Cassel, *J. am. chem. Soc.* **57**, 2724, 1935.
16. J. A. Morrison en G. J. Szasz, *J. chem. Phys.* **16**, 280, 1948.
17. W. H. Keesom en G. Schmidt, *Commun. Kamerlingh Onnes Lab. No. 226 b*; *Proc. kon. Akad., Amsterdam* **36**, 832, 1933.
18. J. Schweers, *Proefschrift Leiden*, 1941; *Physica, 's-Grav.* **8**, 1020 en 1032, 1941.
19. J. W. Stout en W. F. Giauque, *J. am. chem. Soc.* **60**, 393, 1938.
20. A. van Itterbeek en W. van Dingenen, *Physica, 's-Grav.* **5**, 529, 1938.
21. A. van Itterbeek, W. van Dingenen en J. Borghs, *Physica, 's-Gravenhage*, **6**, 951, 1939.
22. J. Kistemaker, *Commun. Kamerlingh Onnes Lab. No. 271 b*; *Physica, 's-Grav.* **13**, 81, 1947.
23. W. D. Schaeffer, W. R. Smith en C. B. Wendell, *J. am. chem. Soc.* **71**, 863, 1949.
24. E. A. Long en L. Meyer, *Phys. Rev.* **76**, 440, 1949.
25. J. A. Kok, *Proefschrift Leiden*, 1935, p. 24.
26. P. H. Keesom, *Proefschrift Leiden*, 1948, p. 30.
27. Mej. A. P. Keesom, *Proefschrift Leiden*, 1938; *Physica, 's-Grav.* **2**, 557, 1935.
28. W. H. Keesom en W. K. Westmijze, *Physica*, **8**, 1044, 1941.
29. W. Thomson, *Phil. Mag.* (4) **42**, 448, 1871.

30. J. F. Allen en A. D. Misener, Proc. Cambridge phil. Soc. **34**, 299, 1938.
31. D. H. Bangham en S. Mosallam, Proc. roy. Soc., London **A 165**, 552, 1938.
32. W. H. Keesom, Helium (Elsevier Publishing Cy.) 1942, p. 119 e.v.
33. R. H. Fowler en E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics (Cambridge Univ. Press.), 1939.
34. S. Ross, Journ. phys. colloid Chem. **53**, 383, 1949.
35. G. J. Szasz en J. G. Aston, persoonlijke mededeling.
36. H. L. Johnston en C. O. Davis, J. am. chem. Soc. **56**, 271, 1934.
37. A. van Itterbeek en W. Vereycken, Z. phys. Chem. **B 48**, 131, 1941.
38. A. van Itterbeek en J. Borghs, Z. phys. Chem. **B 50**, 128, 1941.
39. J. McGavick en W. A. Patrick, J. am. chem. Soc. **42**, 946, 1920.
40. W. H. Keesom en K. W. Taconis, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., No. 250e; Physica, 's-Grav. **5**, 161, 1938.
41. H. S. W. Massey en C. B. O. Mohr, Proc. roy. Soc., London **A 141**, 434, 1933.
42. R. Kaischew en F. Simon, Nature, London **133**, 460, 1934.
43. F. London, Proc. roy. Soc., London **A 153**, 576, 1936.
44. B. V. Rollin, Act. 7e Congr. int. Froid, La Haye-Amsterdam **1**, 187, 1936.
45. A. K. Kikoin en B. G. Lasarew, Nature, London **142**, 289, 1939.
46. J. G. Daunt en K. Mendelssohn, Proc. roy. Soc., London **A 170**, 423, 439, 1939.
47. W. H. Keesom en G. Schmidt, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., No. 226a; Proc. kon. Akad. Amsterdam **36**, 825, 1933.
48. R. T. Davis en T. W. DeWitt, J. am. chem. Soc. **70**, 1135, 1948.
49. J. E. Lennard—Jones, Trans. Faraday Soc. **28**, 333, 1932.
50. H. E. Margenau en W. G. Pollard, Phys. Rev. **60**, 128, 1941.
51. W. G. Pollard, Phys. Rev. **60**, 578, 1941.
52. E. Ganz, Proc. Cambridge phil. Soc. **35**, 114, 1939.

INHOUD.

	Blz.
Hoofdstuk I: <i>Inleiding</i>	1
1. Overzicht.	1
2. Metingen van andere onderzoekers.	3
Hoofdstuk II: <i>Metingen betreffende de soortelijke warmte van geadsorbeerd helium</i>	6
1. Apparatuur	6
2. Verloop van de meting en berekening	8
3. Resultaten	10
Hoofdstuk III: <i>Metingen van de adsorptie-isothermen van helium</i>	20
1. Apparatuur	20
2. Metingen op staal.	25
3. Metingen op Parijs'-rood	30
4. Bespreking van de resultaten.	30
Hoofdstuk IV: <i>Theorie van de physische adsorptie</i>	32
1. Unimoleculaire adsorptie	32
2. Multimoleculaire adsorptie.	37
A. Het B.E.T.-model	37
a. De kinetische afleiding van de B.E.T.-vergelijking	37
b. De statistische afleiding van de B.E.T.-vergelijking	40
B. Wijzigingen in het B.E.T.-model	43
3. Thermodynamica van het adsorbaat	44
Hoofdstuk V: <i>Dichtheid en dikte der geadsorbeerde lagen</i>	49
1. Oppervlak en laagdikte.	49
2. De gas-adsorptiemethode	50
3. Adsorptie-isothermen van stikstof, zuurstof en argon	51
4. Adsorptie-isothermen van helium	53
5. Adsorptievergelijking van Hüttig	58
6. De hogere lagen	58
Hoofdstuk VI: <i>Thermodynamische eigenschappen van geadsorbeerd helium</i>	61
1. De thermodynamische potentiaal	61
2. De entropie.	63
3. De adsorptiewarmte	65
4. Van der Waals-krachten	67
5. Slotopmerkingen	69
Summary.	71
Literatuur	73

1	1. De geschiedenis van de...
2	2. De...
3	3. De...
4	4. De...
5	5. De...
6	6. De...
7	7. De...
8	8. De...
9	9. De...
10	10. De...
11	11. De...
12	12. De...
13	13. De...
14	14. De...
15	15. De...
16	16. De...
17	17. De...
18	18. De...
19	19. De...
20	20. De...
21	21. De...
22	22. De...
23	23. De...
24	24. De...
25	25. De...
26	26. De...
27	27. De...
28	28. De...
29	29. De...
30	30. De...
31	31. De...
32	32. De...
33	33. De...
34	34. De...
35	35. De...
36	36. De...
37	37. De...
38	38. De...
39	39. De...
40	40. De...
41	41. De...
42	42. De...
43	43. De...
44	44. De...
45	45. De...
46	46. De...
47	47. De...
48	48. De...
49	49. De...
50	50. De...
51	51. De...
52	52. De...
53	53. De...
54	54. De...
55	55. De...
56	56. De...
57	57. De...
58	58. De...
59	59. De...
60	60. De...
61	61. De...
62	62. De...
63	63. De...
64	64. De...
65	65. De...
66	66. De...
67	67. De...
68	68. De...
69	69. De...
70	70. De...
71	71. De...
72	72. De...
73	73. De...
74	74. De...
75	75. De...
76	76. De...
77	77. De...
78	78. De...
79	79. De...
80	80. De...
81	81. De...
82	82. De...
83	83. De...
84	84. De...
85	85. De...
86	86. De...
87	87. De...
88	88. De...
89	89. De...
90	90. De...
91	91. De...
92	92. De...
93	93. De...
94	94. De...
95	95. De...
96	96. De...
97	97. De...
98	98. De...
99	99. De...
100	100. De...

PHYSIKALISCH CHEMISCH LABORATORIUM
LEIDEN

STELLINGEN

I

De dichtheid van helium in de eerste geadsorbeerde laag is belangrijk kleiner dan in de vloeibare phase.

Hoofdstuk V van dit proefschrift.

II

Een adsorptie-isotherm kan in het algemeen niet door een vergelijking met slechts twee constanten worden voorgesteld.

Hoofdstukken IV en V van dit proefschrift.

S. Brunauer: „The adsorption of gases and vapors”, 1945.

III

Om de adsorptie- en soortelijke warmte van geadsorbeerde lagen bij zeer lage temperaturen (ook beneden $1,0^{\circ}\text{K}$) te bepalen, verdient het aanbeveling als adsorbens een paramagnetisch zout te gebruiken.

IV

De verklaring, die Went geeft van de vergroting der overgangsweerstand tussen twee gladde metaaloppervlakken ($T \infty - 160^{\circ}\text{C}$) bij verhoging van de zuurstofdruk van 0 tot ongeveer 0,01 mm kwik, is in strijd met de metingen omtrent de adsorptie van dit gas.

J. J. Went, Philips Techn. Tijdschr. 5, 249, 1940.

A. v. Itterbeek en W. v. Dingenen, Physica 's-Grav. 4, 631 en 1169, 1937.

V

De methode der constante deflexie ter bepaling van de viscositeit biedt grote voordelen boven die der slingerende schijf. Ondanks de technische moeilijkheden lijkt de eerstgenoemde methode ook bij lage temperaturen wel uitvoerbaar.

W. P. J. Lignac, Proefschrift Leiden, 1949.

J. A. Bearden, Phys. Rev. 56, 1023, 1939.

VI

De scheidingsmethode door middel van thermodiffusie (Clusius en Dickel) kan verbeterd worden door de warme en de koude wand ten opzichte van elkaar in tegengestelde richting te bewegen.

K. Clusius en G. Dickel, *Zs. phys. Chem.* B 44, 397, 1939.

H. Fleischmann en H. Jensen, *Erg. der exacten Naturw.* 20, 121, 1942.

VII

Simon, Larsen en Jones beschrijven een zuiveringsinstallatie voor waterstof, waarbij het gas onder hoge druk door vloeibare lucht van ± 63 °K wordt geleid. Ten onrechte menen zij het percentage stikstof tot minder dan 0,2% te kunnen terugbrengen.

G. O. Jones, A. H. Larsen en F. E. Simon, *Research* 1, 420, 1948.

M. Ruhemann: "The separation of gases", 1940.

VIII

Men kan de nauwkeurigheid van een experimenteel bepaalde grootheid beschrijven met de middelbare, de gemiddelde en de waarschijnlijke fout. Van deze drie verdient in bepaalde gevallen de waarschijnlijke fout de voorkeur.

W. de Sitter: „Inleiding tot de methode der kleinste kwadraten”, 1914.

K. Mader, *Handb. der Physik*, Bd III, p. 493 e.v.

IX

Het is twijfelachtig of de vlakke structuur van het stilbeenmolecuul in de vaste toestand uitsluitend aan resonantie-effecten moet worden toegeschreven.

J. M. Robertson, *Proc. roy. Soc. A* 162, 568, 1937.

L. Pauling: "The nature of the chemical bond", 1945.

X

De bescherming tegen röntgen- en radioactieve straling dient ook in Nederland wettelijk geregeld te worden.

XI

Het godsdienstige gesprek kan beter door op-zich-zelf-staande personen dan door de Kerken als zodanig worden gevoerd.

F. Thijssen: "Het godsdienstige gesprek", 1947.

