

ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE  
DE ISOTOPEN VAN NEON EN VAN  
ZUURSTOF



J. HAANTJES

BIBLIOTHEEK

CORLAEUS LABORATORIA

Postbus 9502

2300 RA LEIDEN

Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 084 5



kast dissertaties







ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE DE ISOTOPEN VAN  
NEON EN VAN ZUURSTOF



THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY

ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE  
DE ISOTOPEN VAN NEON EN VAN  
ZUURSTOF

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP  
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
Mr. A. S. DE BLÉCOURT, HOOGLEERAAR IN  
DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,  
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
29 JUNI 1936, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

JOHAN HAANTJES

GEBOREN TE ITENS

AMSTERDAM — 1936  
N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
LIBRARY  
DIVERSITY





*Aan mijn Ouders.*  
*Aan Lydia.*

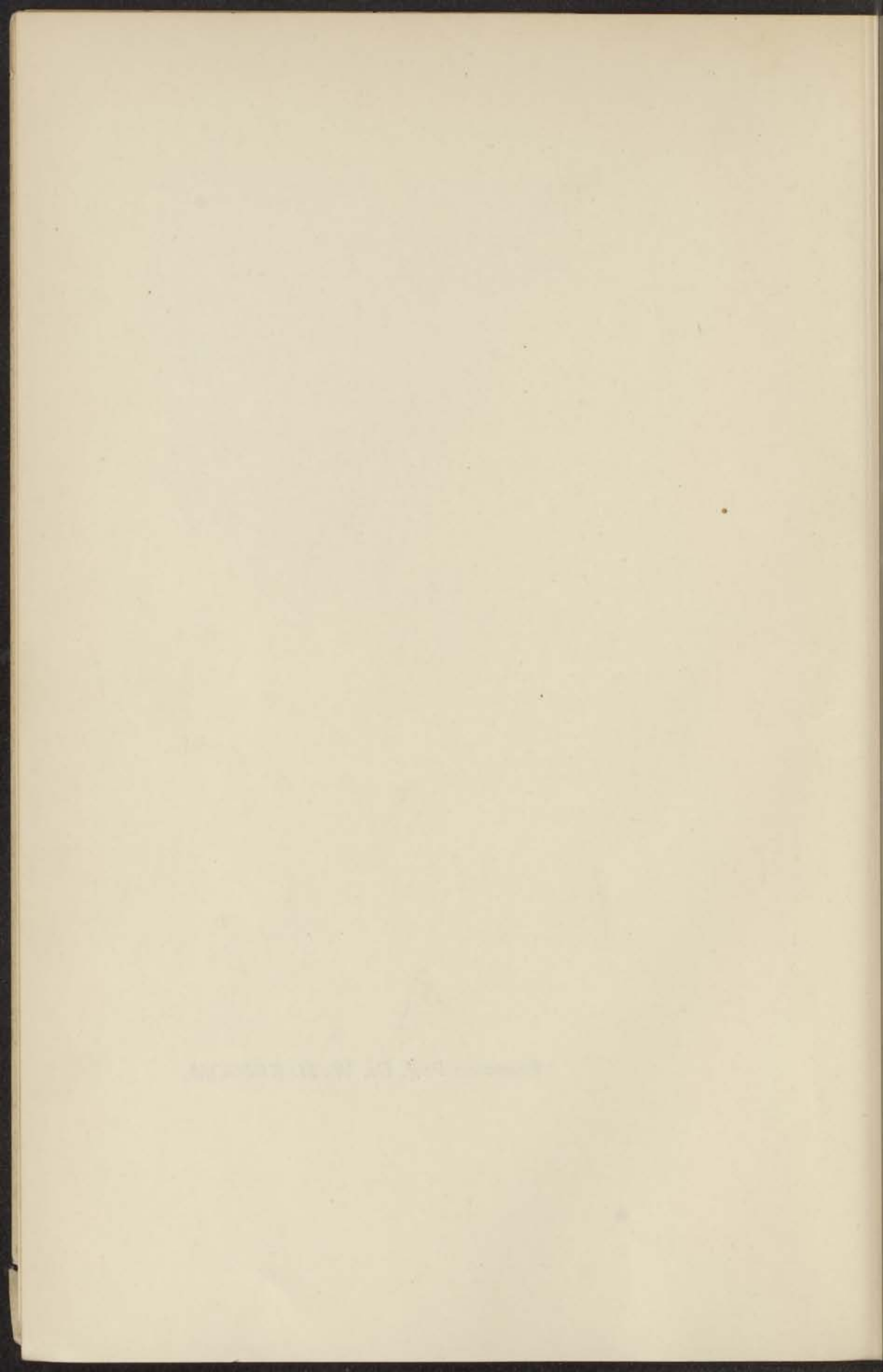
THE  
LIBRARY

# INHOUD

*[The following table of contents is extremely faint and largely illegible. It appears to be organized into sections with numbered entries.]*

1	...
2	...
3	...
4	...
5	...
6	...
7	...
8	...
9	...
10	...
11	...
12	...
13	...
14	...
15	...
16	...
17	...
18	...
19	...
20	...
21	...
22	...
23	...
24	...
25	...
26	...
27	...
28	...
29	...
30	...
31	...
32	...
33	...
34	...
35	...
36	...
37	...
38	...
39	...
40	...
41	...
42	...
43	...
44	...
45	...
46	...
47	...
48	...
49	...
50	...

Promotor: Prof. Dr. W. H. KEESOM.





# INHOUD

	BLADZ.
<b>HOOFDSTUK I. Scheiding van Neonisotopen . . . . .</b>	<b>1</b>
§ 1. Inleiding . . . . .	1
§ 2. Samengestelde scheidingsprocessen . . . . .	2
§ 3. Behandeling en berging van het neon . . . . .	5
§ 4. De rectificatieapparaten . . . . .	8
§ 5. Insteltijd en terugloopverhouding . . . . .	12
§ 6. De rectificaties . . . . .	16
§ 7. De dichtheidsbepalingen . . . . .	18
§ 8. Berekening van de efficiëntiefactor van apparaat B. . . . .	22
§ 9. Vooruitzichten voor verdere scheiding . . . . .	25
§ 10. Onderzoekingen, die met de verschillende neonfracties mogelijk zijn . . . . .	26
 <b>HOOFDSTUK II. Scheiding van Zuurstofisotopen . . . . .</b>	 <b>28</b>
§ 1. Inleiding . . . . .	28
§ 2. De isotopie van zuurstof . . . . .	28
§ 3. Apparatuur . . . . .	29
§ 4. De rectificaties . . . . .	30
§ 5. Bepaling van de dichtheid der zuurstof . . . . .	32
§ 6. Discussie der resultaten . . . . .	36
§ 7. Vooruitzichten voor verdere scheiding . . . . .	42
§ 8. Reeds bereikte resultaten in de scheiding van zuurstofisotopen . . . . .	43
 <b>HOOFDSTUK III. Beschouwingen omtrent de verhouding van de dampdrukken van isotopen . . . . .</b>	 <b>45</b>
§ 1. De verhouding van de dampdrukken van éénatomige isotopen . . . . .	45
§ 2. Invloed van de nulpuntsenergieën der elec- tronen op de verdampingswarmte . . . . .	48
§ 3. Verhouding van de dampdrukken van twee- atomige isotopen . . . . .	49
§ 4. De invloed der libratie op de verhouding van de dampdrukken . . . . .	51
§ 5. De mogelijke invloed der vibraties op de verhouding van de dampdrukken . . . . .	52

<b>HOOFDSTUK IV. Dampdrukmetingen van Isotopen . . . . .</b>	<b>56</b>
§ 1. Inleiding . . . . .	56
§ 2. Meetapparatuur . . . . .	57
§ 3. Dampspanningsmetingen van gewoon neon bij de temperaturen van vloeibare waterstof . . . . .	60
§ 4. Dampspanningsmetingen van gewoon neon boven 20.5°K. . . . .	62
§ 5. Dampspanningsmetingen van neon van verschillend atoomgewicht . . . . .	65
§ 6. De verandering van de dampdruk van neon met het atoomgewicht . . . . .	68
§ 7. Bepaling van het atoomgewicht van neon uit de dampdruk . . . . .	70
§ 8. Verhouding van de dampdrukken van de isotopen van neon in de vaste toestand . . . . .	71
§ 9. Verhouding van de dampdrukken van de isotopen van neon in de vloeibare toestand . . . . .	75
§ 10. De tripelpunten van de isotopen van neon. Smeltwarmten . . . . .	77
§ 11. De dampspanningen van waterstof en deuterium . . . . .	78
§ 12. Dampspanningen van verbindingen van waterstof en deuterium . . . . .	80
<b>Summary . . . . .</b>	<b>83</b>

## HOOFDSTUK I.

### Scheiding van Neonisotopen.

#### § 1. *Inleiding.*

J. J. THOMSON ontdekte in 1913 de isotopie van het element neon. Dit was de eerste maal, dat bij een niet radioactief element de isotopie werd waargenomen. Sedert zijn verschillende pogingen gedaan om de isotopen van neon geheel of gedeeltelijk te scheiden. Zoo werd door ASTON door middel van herhaalde diffusie reeds een gedeeltelijke scheiding der neonisotopen teweeggebracht. Het gelukte hem, uitgaande van het gewone neon van atoomgewicht 20.18, neon van atoomgewicht 20.15 en neon van atoomgewicht 20.28 te verkrijgen. In het algemeen hadden de eerste scheidingspogingen echter weinig succes <sup>1)</sup>.

Aan HERTZ en zijn medewerkers <sup>2)</sup> is het echter gelukt, om neon in zijn isotopen te scheiden met behulp van een samengesteld diffusieproces. Zij slaagden er in de beide isotopen met massa's 20 en 22 tot op 1 à 2 % zuiver te verkrijgen, door gebruik te maken van een scheidingsapparaat met 48 diffusiecellen. Deze methode is slechts uitvoerbaar bij lage drukken in de apparatuur, zoodat de hoeveelheden, die tenslotte verkregen worden, gering zijn.

Op grond van berekeningen omtrent de dampdrukken van isotopen, door O. STERN uitgevoerd <sup>3)</sup>, besloot Prof. KEESOM om in het Leidsche laboratorium te trachten een scheiding der neonisotopen te bereiken door middel van rectificatie van de vloeistof.

Het doel van deze pogingen was tweeledig, omdat uit de verkregen resultaten tevens een conclusie zou kunnen worden getrokken omtrent het bestaan van de translatie-nulpuntsenergie in de vaste stof. (Zie III, 1) <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Zie: F. W. ASTON, *Mass-spectra and isotopes*, London, 1933;

Mad. P. CURIE, *L'Isotopie et les éléments isotopes*, Paris, 1924.

<sup>2)</sup> G. HERTZ, *Zeitschr. f. Phys.* **79**, 108, 1932;

H. HARMSSEN, *Zeitschr. f. Phys.* **82**, 589, 1933.

<sup>3)</sup> Vergelijk: F. A. LINDEMANN, *Phil. Mag.* **38**, 173, 1919.

<sup>4)</sup> (III, 1) verwijst naar § 1 van hoofdstuk III. Deze notatie zal ook verder gebruikt worden.

Een voordeel van de methode der rectificatie is, dat groote hoeveelheden van de stof behandeld kunnen worden en de uiterste fracties, die verkregen worden, steeds enkele liters groot zijn, zoodat tamelijk groote hoeveelheden voor verdere onderzoekingen beschikbaar komen.

In dit hoofdstuk zal een overzicht gegeven worden van de rectificatieproeven en de daarbij behaalde resultaten. Vooraf zal nog eenige aandacht worden besteed aan de samengestelde scheidingsprocessen in het algemeen.

## § 2. Samengestelde scheidingsprocessen.

Als een enkelvoudig proces leidt tot een gedeeltelijke scheiding van een mengsel van eenige stoffen, is het mogelijk om meerdere van deze processen tot een samengesteld proces met een grootere scheidingsgraad te combineeren. Het ligt voor de hand, dat de wijze, waarop deze processen samengesteld worden, van invloed is op de resultaten, die bereikt kunnen worden.

De samengestelde scheidingsprocessen hebben steeds een groote rol gespeeld in de scheiding van isotopen. Wanneer we ze bestudeeren, blijkt, dat enkele van deze processen, die oppervlakkig beschouwd weinig overeenkomst vertoonen, toch tot hetzelfde scheidingsschema teruggebracht kunnen worden.

We zullen dit schema thans bespreken en daarbij veronderstellen, dat we met een apparaat, dat volgens dit schema is gebouwd, een mengsel van twee componenten (concentraties  $x$  en  $1-x$ ) willen scheiden. Er zij nog gegeven, dat een enkelvoudig scheidings-element in staat is, om uit een mengsel van de samenstelling  $x$  continu twee fracties met de onderling verschillende samenstellingen  $x'$  en  $x''$  te leveren.

We kunnen thans een willekeurig aantal  $n$  van deze scheidings-

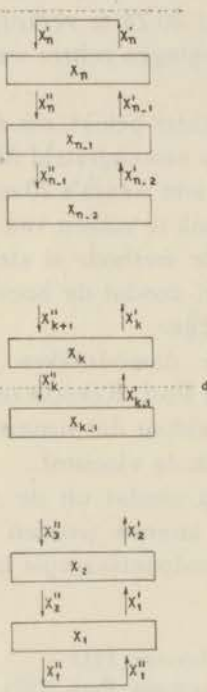


Fig. 1. Samengesteld scheidingsproces.



elementen (genummerd 1, 2, ...n) achter elkaar schakelen op de wijze, als in fig. 1 schematisch is aangegeven. Hierbij wordt aan het  $k^{\text{de}}$  scheidingselement de  $x''$ -fractie van het  $k + 1^{\text{ste}}$  element toegevoerd en de  $x'$ -fractie van het  $k - 1^{\text{ste}}$  element.

Wanneer geen stof wordt toegevoerd of onttrokken aan het aldus samengestelde apparaat en wanneer voor iedere  $k$  geldt, dat de hoeveelheden der fracties met de samenstellingen  $x'_k$  en  $x'_{k-1}$  onderling gelijk zijn, zal er na oneindig lange tijd een stationnaire samenstellingsverdeeling in het apparaat ontstaan. In deze stationnaire toestand moet de som der hoeveelheden van elk van de componenten, die in een bepaalde richting door een willekeurige doorsnede  $d$  van het apparaat gaan, gelijk aan nul zijn, daar anders in bepaalde deelen van het apparaat nog concentratieveranderingen zouden moeten optreden. Hieruit volgt, dat voor willekeurige  $k$  geldt:

$$x''_k = x'_{k-1} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (1)$$

Wanneer we nu  $x'_k - x''_k$  de scheidingsgraad van het  $k^{\text{de}}$  element noemen en  $x'_n - x''_1$  de scheidingsgraad van het geheele apparaat, dan zien we, dat met de in fig. 1 afgebeelde schakeling in de stationnaire toestand een scheidingsgraad wordt bereikt, die gelijk is aan de som der scheidingsgraden van de elementen, daar

$$x'_n - x''_1 = (x'_n - x''_n) + (x'_{n-1} - x''_{n-1}) + (x'_{n-2} - x''_{n-2}) + \dots + (x'_1 - x''_1). \quad (2)$$

Eén van de eerste vraagstukken, die bij de bestudeering van deze processen op de voorgrond treden, is de bepaling van de tijd, die noodig is om de reeds genoemde stationnaire toestand tot een bepaalde graad te benaderen, wanneer van een zekere begintoestand wordt uitgegaan.

Wanneer alle elementen dezelfde hoeveelheid,  $h$ , van de te scheiden stof bevatten en wanneer voor het  $k^{\text{de}}$  element geldt, dat het per tijdseenheid een hoeveelheid  $l$  met samenstelling  $x'_k$  en dezelfde hoeveelheid met samenstelling  $x''_k$  produceert, kan men de volgende differentiaalvergelijking neerschrijven:

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{l}{h} \{ (x''_{k+1} - x'_k) - (x'_k - x'_{k-1}) \} \cdot \dots \cdot \dots \quad (3)$$

Deze vergelijking geldt voor elke waarde van  $k$  met uitzondering van  $k = 1$  en  $k = n$ .

Voor  $k=1$  geldt:

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{l}{h} (x_2'' - x_1') \dots \dots \dots (3a)$$

en voor  $k=n$ :

$$\frac{dx_n}{dt} = -\frac{l}{h} (x_n'' - x_{n-1}') \dots \dots \dots (3b)$$

Uit deze vergelijkingen ziet men reeds, dat de tijd, die noodig is om een bepaalde toestand te bereiken, evenredig is met  $h/l$ . Het is dus van belang, dat deze verhouding in de diverse processen zoo klein mogelijk is, vooral omdat in de meeste gevallen de tijd, die voor een redelijke benadering van de stationnaire toestand noodig is, tamelijk groot blijkt te zijn.

Voor het oplossen der vergelijkingen (3) is noodig  $x_k'$  en  $x_k''$  als functies van  $x_k$  te kennen. De vorm van deze functies hangt af van de aard van het proces en van het mengsel, dat er mee behandeld wordt.

Veelal wordt nu een benadering van de oplossing gezocht, door het hier optredende stelsel simultane differentiaalvergelijkingen te vervangen door een partieele differentiaalvergelijking van de tweede orde, waarbij  $x$  wordt opgevat als een continue functie van  $k$  en  $t$ . [Zie I, 5].

Het hier besproken scheidingsschema werd tot nu toe verwezenlijkt in de rectificatie van vloeistoffen, het diffusieproces van HERTZ<sup>1)</sup> en het samengestelde proces voor electrolyse van water van UREY en WAHL<sup>2)</sup>.

Bij de rectificatie is  $x_k'' = x_k$ , terwijl het verband tusschen  $x_k'$  en  $x_k$  nog verschillende vormen kan aannemen. Een lineaire betrekking tusschen deze beide grootheden geeft in de regel dit verband voldoende weer. De meeste berekeningen kunnen dan nog goed uitgevoerd worden.

Hoe de verdeling der samenstellingen over de verschillende

1) G. HERTZ, Zeitschr. f. Phys. 79, 108, 1932.

2) H. C. UREY en M. H. WAHL, Phys. Rev. (2) 45, 566, 1934.

elementen wordt, wanneer op bepaalde punten aan het apparaat iets wordt toegevoerd of onttrokken, is een tweede vraagstuk, dat opgelost dient te worden. Ook dan zal zich in bepaalde gevallen weer een stationnaire toestand instellen. Voor de rectificatie is dit vraagstuk van zeer groot belang. Het werd dan ook reeds door verschillende auteurs behandeld. Door KEESOM<sup>1)</sup> is met behulp der thermodynamica een meetkundige constructie aangegeven, waarmee men de verschillende samenstellingen in een rectificatiekolom kan bepalen. De kennis van de enthalpieën der mengsels van de behandelde stoffen is hiervoor noodig. THORMANN<sup>2)</sup> geeft een oplossing voor het geval, dat de verdampingswarmte per mol van het mengsel onafhankelijk is van de samenstelling. De constructie van THORMANN kan als bijzonder geval uit de methode van KEESOM worden afgeleid. VAN DIJK<sup>3)</sup> voerde in zijn proefschrift verschillende berekeningen uit, die betrekking hebben op de rectificatie van de neonisotopen. Hij maakte hierbij gebruik van dezelfde veronderstellingen als THORMANN, wat voor de isotopen van neon een zeer goede benadering geeft.

### § 3. *Behandeling en berging van het neon.*

Het voor de rectificatie benodigde neon is ons welwillend ter beschikking gesteld door de N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven. Dit neon bevatte als belangrijkste verontreiniging ongeveer 18 % helium. Hiervan werd het bevrijd, door het op het kookpunt van vloeibare waterstof te brengen. Het neon condenseert en het gasvormige helium wordt weggepompt. Het gezuiverde gas werd, na te zijn opgevangen in gashouders, in bussen opgeperst. Deze bussen waren voorzien van de in het KAMERLINGH ONNES Laboratorium gebruikelijke afsluiters. Bij de proeven werd gebruik gemaakt van een batterij van 7 bussen met een totale inhoud van 190 l.

Aanvankelijk werd voor het oppersen van het neon in de bussen gebruik gemaakt van een hoogedrukcondensator, waarin het neon

<sup>1)</sup> W. H. KEESOM, *Thermodynamische theorie van het rectificatieproces*, Amsterdam, 1933.

<sup>2)</sup> K. THORMANN, *Destillieren und Rektifizieren*, Leipzig, 1928.

<sup>3)</sup> H. VAN DIJK, *Proefschrift*, Leiden, 1935.



met behulp van vloeibare waterstof gecondenseerd werd. Deze werkwijze bleek echter bezwaren te kunnen opleveren, waarom later gebruik gemaakt is van twee achter elkaar geschakelde pompen, die speciaal voor dit doel ter beschikking bleven.

Daar het neon bij het staan in gashouders boven olie en tijdens

het oppersen door de pompen weer verontreinigd werd, moest het bij elke rectificatie vooraf goed gezuiverd worden. Hiervoor diende het in fig. 2 afgebeelde condensatieapparaat.

Bij een zuivering wordt de cryostaat met vloeibare waterstof gevuld, waarna het neon via *D* in de ruimte *C* gecondenseerd wordt. Wanneer alle neon gecondenseerd is, wordt het condensaat afgepompt met de bedoeling het nog aanwezige helium geheel te verwijderen. Dit is noodzakelijk, daar een kleine hoeveelheid helium bij het rectificatieproces een aanzienlijke storing teweeg kan brengen.

Met behulp van een stookspiraal wordt het neon langs *E* uit het toestel verdampt en vandaar naar het rectificatieapparaat gevoerd. Daarbij worden de resten, die het laatst verdampen en die de minder vluchtige verontreinigingen bevatten, afgezonderd.

In fig. 3 worden de verschillende apparaten, die tijdens de rectificaties voortdurend in gebruik waren, met hun verbindingsleidingen schematisch weergegeven.  $B_1$  tot en met  $B_7$  stelt de gebruikte busenbatterij voor,  $P_1$  en  $P_2$  zijn de pompen, die gebruikt worden voor het oppersen van het neon,  $P_3$  en  $P_4$  zijn oliekapselpompen. De gashouders  $G_1$  en  $G_2$  hebben inhoud van 500 en 400 l,  $G_3$  en  $G_4$

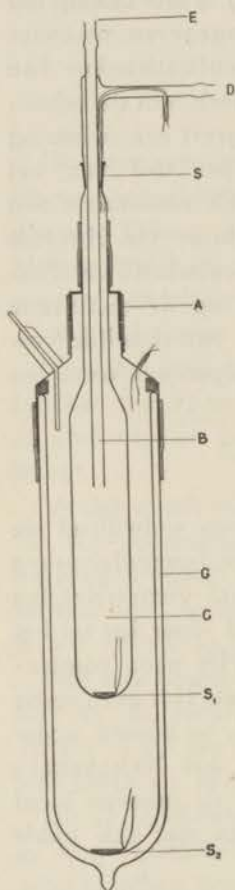


Fig. 2. Apparaat voor de zuivering van neon.

van ongeveer 40 l, *C* is het reeds genoemde condensatieapparaat en *S* een stroomingsmeter waarmee de hoeveelheden, die voortdurend aan het rectificatieapparaat, *R*, worden onttrokken, gemeten worden.  $M_1$  en  $M_2$  zijn metaalmanometers.

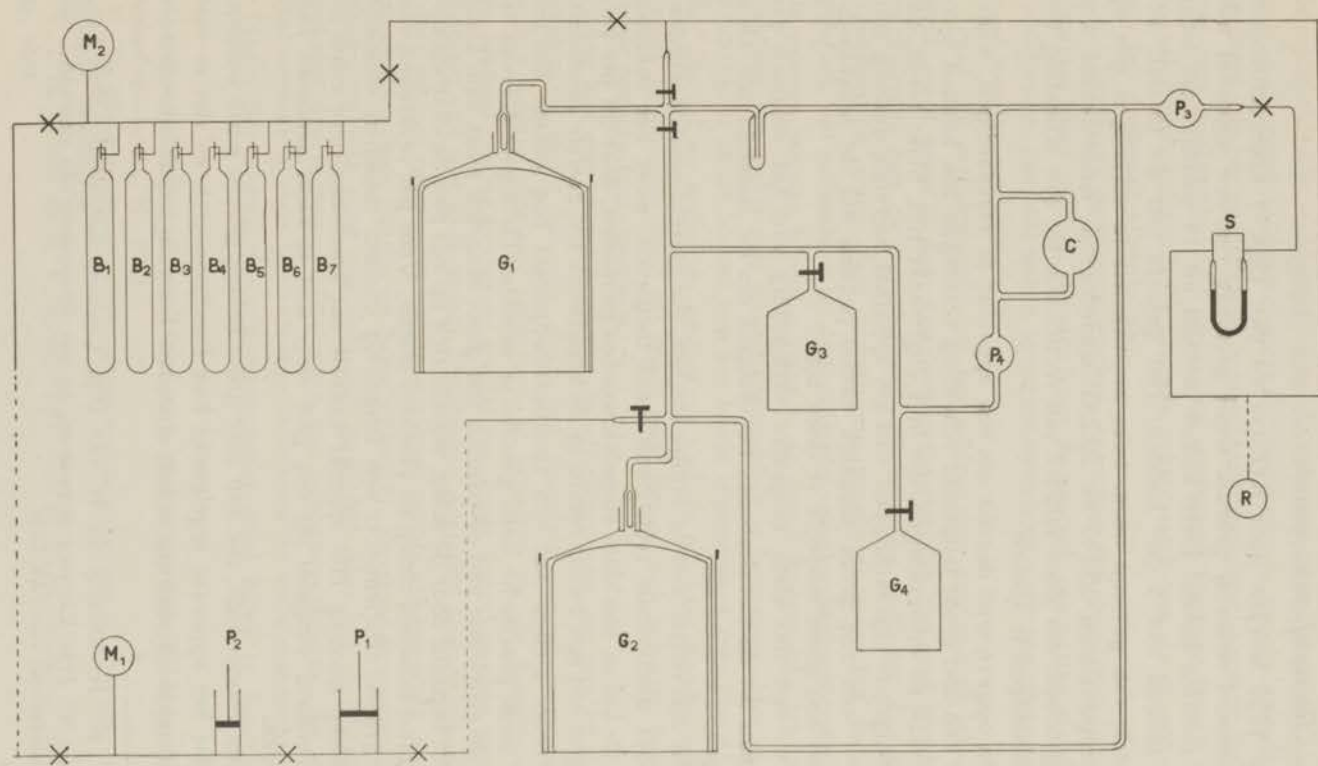


Fig. 3. Schema van de hulpapparatuur van de neonrectificaties.

#### § 4. *De rectificatieapparaten.*

In 1930 werden door KEESOM en VAN DIJK<sup>1)</sup> neonrectificaties uitgevoerd, waarbij gebruik werd gemaakt van een apparaat met een metalen kolom. Deze kolom bestond uit 19 pannen, die ieder een inhoud van 5 cm<sup>3</sup> hadden. Het gelukte met dit toestel, uitgaande van gewoon neon, twee neonfracties te verkrijgen met de atoomgewichten 20.147 en 20.233, waardoor de mogelijkheid was aangetoond, om door middel van rectificatie tot een scheiding der neonisotopen te komen.

De opgave was daarna om een apparaat te vervaardigen, waarmee een zoo groot mogelijke scheiding verkregen zou kunnen worden. Uit de opmerkingen, die in § 2 gemaakt zijn, blijkt reeds, dat de volgende eigenschappen van het apparaat hiervoor gunstig zijn:

1<sup>o</sup>. een zoo groot mogelijk aantal pannen om de scheidingsgraad zoo groot mogelijk te doen zijn;

2<sup>o</sup>. een zoo klein mogelijke verhouding van het volumen der pannen tot de circuleerende hoeveelheid om de insteltijd zoo klein mogelijk te doen zijn.

Dit zijn echter niet de eenige eischen, die gesteld moeten worden. Omdat discontinue rectificatie werd toegepast, moet het volumen van de kolom zoo klein mogelijk worden gehouden, daar dit het verkrijgen van een zwaar residu in de kookflesch ten zeerste bevordert.

Verder dienen aan een rectificatieapparaat nog eenige eischen van meer praktische aard gesteld te worden. De eerste hiervan is, dat de efficiëntie van de pannen zoo groot mogelijk moet zijn. Deze wordt bepaald door de mate, waarin zich op een pan de evenwichtstoestand tusschen damp en vloeistof instelt. Voor het verkrijgen van een groote efficiëntie is een langdurig contact tusschen vloeistof en damp gunstig. Het spreekt vanzelf dat krachtens deze eisch de hoeveelheid vloeistof op een pan weer niet te klein genomen kan worden.

Een voorwaarde, die van zeer groot belang geacht moet worden, is, dat het apparaat regelmatig kan functionneeren en dat er niet te gemakkelijk stuwing in kan optreden. Stuwing treedt op, wanneer

---

<sup>1)</sup> W. H. KEESOM en H. VAN DIJK, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, N<sup>o</sup>. 213a. Zie voor de proeven, die met dit apparaat zijn uitgevoerd, ook het proefschrift van VAN DIJK.



de vloeistof niet voldoende van de pannen naar beneden loopt, wat in de regel wordt veroorzaakt door een te groote circulatiesnelheid van het gas, die een te groote drukgradient langs de kolom met zich meebrengt. Alle apparaten vertoonen stuwings boven een bepaalde circulatiesnelheid. Deze is echter sterk van de constructie van het apparaat afhankelijk.

De hierboven genoemde eischen, waaraan een goed rectificatie-apparaat moet voldoen, leveren voor de practijk eenigszins strijdige condities op, vandaar dat in sommige opzichten vaak een compromis moet worden gesloten.

Daar een metalen apparaat het nadeel van een groote lekkans heeft, werd gezocht naar een glasconstructie, die zoo veel mogelijk tegelijkertijd aan de verschillende eischen zou voldoen. Na vele experimenten werd deze constructie tenslotte gevonden in het apparaat, dat gebruikt is bij de rectificatie van vloeibare waterstof<sup>1)</sup>. De pannen bestaan hierbij uit een in de wand ingesmolten trechter, waaraan een bakje met enkele glaspuntjes is bevestigd. Het overlooppijpje is in de bodem van het bakje ingesmolten (zie fig. 4)<sup>2)</sup>. Het gas zal nu onder de onderkant van de trechter doorborrelen, terwijl de vloeistof door het pijpje naar het er zich beneden bevindende plateau kan stroomen.

Men kan niet verwachten, dat de efficientie van een pan bij deze constructie groot zal zijn, doch het voordeel is, dat de pannen slechts weinig vloeistof behoeven te bevatten en de hoogte van een plateau slechts gering is, zoodat een groot aantal pannen in een apparaat van niet al te groote afmetingen geplaatst kunnen worden.

Een andere constructie voor een glazen rectificatieapparaat wordt aangegeven door BRUUN en SCHICKTANZ<sup>3)</sup>. De door hen gebruikte constructie was voor ons doel niet geschikt, daar het rectificatie-apparaat dan te groote afmetingen zou hebben verkregen. Ze verdient overigens voor laboratoriumdoeleinden de volle aandacht.

Nadat het waterstofrectificatieapparaat goed bleek te function-

<sup>1)</sup> W. H. KEESOM, H. VAN DIJK en J. HAANTJES, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, N<sup>o</sup>. 224a.

<sup>2)</sup> De glazen apparaten werden op meesterlijke wijze door H. KUIPERS, chef-glasblazer, vervaardigd.

<sup>3)</sup> J. H. BRUUN en S. T. SCHICKTANZ, Bur. of Stand., Journ. of Res. 7, 851, 1931.



neeren, werd een apparaat geconstrueerd, waarmee neon gerectificeerd kan worden. Dit apparaat, dat afgebeeld is in fig. 4, bevat 60 pannen, waarvan de bovenste 30 elk ongeveer  $2 \text{ cm}^3$  vloeistof bevatten en de onderste 30 ongeveer  $1 \text{ cm}^3$ . Deze constructie was gekozen met het oog op de mogelijkheid, dat tengevolge van een slechte warmte-isolatie, de circulatie aan het bovineinde van de kolom grooter zou zijn dan beneden. De genomen maatregel bleek echter overbodig te zijn.

De kolom is omgeven door een vacuumruimte, waarvan de wanden verzilverd zijn, met uitzondering van een smalle spleet, zoodat een voortdurende controle van de rectificatie mogelijk is. De kolom is aan het benedeneinde verbonden met een kookflesch van ongeveer  $250 \text{ cm}^3$  inhoud. Deze kookflesch is voorzien van een aftap *a*, die op de halve hoogte van de kolom door de vacuumwand naar buiten wordt geleid. Door deze aftap zijn de toevoerdraden van het stookelement van de kookflesch getrokken. Van het bovineinde van de kolom kan worden afgetapt door het buisje *b*. De geheele kolom met vacuummantel bevindt zich weer in een vacuumglas van ongeveer 2 m lengte, dat tijdens de rectificatie met vloeibare lucht gevuld is. Het reservoir, dat de vloeibare waterstof, die benodigd is voor de koeling, bevat, is boven de rectificatiekolom geplaatst. Het heeft een inhoud van 3.5 l. Het niveau van de vloeibare waterstof wordt aangewezen met behulp van een glazen vlotter. Aan het benedeneinde van het waterstofreservoir bevindt zich de condensator, die uit dunwandig koper bestaat. De waterstoftoevoer van het reservoir naar de condensator kan geregeld worden met een ventiel. Bij het uitvoeren der rectificaties bleek evenwel, dat men het beste het regelventiel geheel kan openen. De condensator bedekt zich dan met een laagje vast neon van ongeveer 1 mm dikte. Doordat dit laagje het warmtetransport belemmert, wordt automatisch de juiste hoeveelheid warmte onttrokken. De temperatuur aan het bovineinde van de kolom is die van het tripelpunt. Het feit, dat deze constant is, bevordert een regelmatig verloop van de rectificaties.

We zullen het hierboven beschreven apparaat verder aanduiden met apparaat A<sup>1)</sup>. Reeds spoedig na de eerste rectificatie was het

<sup>1)</sup> Voor nadere technische bijzonderheden van dit apparaat zij verwezen naar het proefschrift van VAN DIJK.

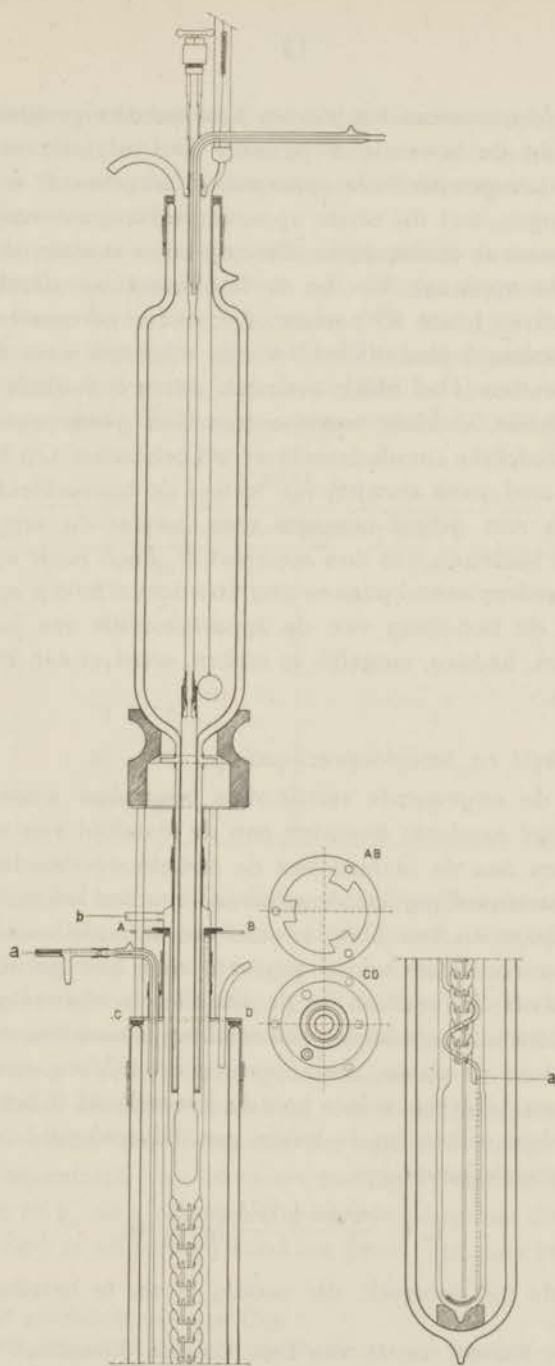


Fig. 4. Rectificatieapparaat.

apparaat defect, waarna het slechts kon worden gerepareerd met weglating van de bovenste 5 pannen. De volgende rectificaties werden met het gerepareerde apparaat, *B*, uitgevoerd.

De ervaringen, met dit eerste apparaat verkregen, werden benut om een apparaat te construeeren, dat nog beter aan zijn doel beantwoordde. Dit apparaat, *C*, dat in hoofdzaak op dezelfde wijze geconstrueerd is, bevat 85 pannen, die, onder de omstandigheden waaronder normaal gerectificeerd wordt, ieder iets meer dan 1 cm<sup>3</sup> vloeistof bevatten. Het bleek evenwel, dat we hiermee ongeveer de grens bereikt hadden, waartoe men kan gaan, wanneer men althans een redelijke circulatiesnelheid wil behouden. Op het bovenste plateau trad soms stuwung op, terwijl de hoeveelheid vloeistof in de kolom niet geheel constant was, zoodat dit apparaat iets moeilijker te bedienen was dan apparaat *B*. Toch biedt apparaat *C* door het meerdere aantal pannen nog voordeelen boven apparaat *B*.

Teneinde de bediening van de apparaten, die een hoogte van ongeveer 3 m. hadden, mogelijk te maken, werd er een stellage om aangebracht.

#### § 5. *Insteltijd en terugloopverhouding.*

Voordat de uitgevoerde rectificaties besproken worden, zullen we nog eenige aandacht besteden aan de insteltijd van een rectificatiekolom en aan de invloed van de terugloopverhouding op het verschil in samenstelling aan de uiteinden van een kolom.

Door KEESOM en VAN DIJK<sup>1)</sup> werd een formule voor de insteltijd van een rectificatiekolom gegeven voor het geval, dat een oneindig groote hoeveelheid in de kookflesch aanwezig is en er steeds een constant verschil in samenstelling is tusschen de vloeistof van een pan en de damp, die er van opstijgt. Voor een apparaat met *n* pannen, waarvan iedere pan de hoeveelheid *h* bevat, terwijl de circulatiehoeveelheid in de kolom per tijdseenheid *l* is, werd de volgende formule gevonden

$$t_m = \frac{4}{\pi^2} \frac{(n+1)^2 h}{l} \ln \frac{8}{\pi^2} m, \quad \dots \dots (4)$$

waarin  $t_m$  de tijd voorstelt, die noodig is om te bereiken, dat de

<sup>1)</sup> W. H. KEESOM en H. VAN DIJK, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden. Suppl. N<sup>o</sup>. 71c.

samenstelling van de bovenste pan nog een  $m^{\text{de}}$  deel van het aanvankelijk verschil van haar waarde voor  $t = \infty$  verwijderd is. Bij de afleiding is verondersteld, dat voor  $t = 0$  de samenstelling in het geheele apparaat dezelfde is.

Men kan ook een lineair verband tusschen de samenstellingen van vloeistof en damp aannemen en verkrijgt dan een meer ingewikkelde formule <sup>1)</sup>. Daar formule (4) toch steeds de goede orde van grootte aangeeft, zijn in tabel I enkele waarden opgegeven, die met behulp van deze formule werden berekend en betrekking hebben op apparaat C. Hiervoor is  $n = 85$  en  $h/l = 0.6$ .

TABEL I.

Insteltijd van apparaat C.	
$t_m$	$m$
7 uur 4 min.	2
13 „ 6 „	3
17 „ 13 „	4
20 „ 41 „	5
30 „ 40 „	10

We zullen nu het verschil in samenstelling berekenen, dat zich tusschen de uiteinden van een kolom instelt, wanneer met een terugloopverhouding  $r$  wordt geredificeerd en wanneer de hoeveelheid in de kookflesch oneindig groot is, daar zich slechts in dit geval een stationnaire samenstellingsverdeling instelt. De terugloopverhouding wordt daarbij gedefinieerd als de verhouding van de hoeveelheid, die per tijdseenheid van de condensator terugvloeit en de hoeveelheid, die boven aan het apparaat wordt afgenomen.  $y_k$  zij de concentratie van de zware isotoop in de vloeistof van het  $k^{\text{de}}$  plateau en  $y'_k$  deze concentratie voor de damp van dit plateau <sup>2)</sup>. De berekening is uitgevoerd voor het geval, dat tusschen  $y'_k$  en  $y_k$

1) Zie het proefschrift van VAN DIJK.

2)  $x$  wordt gewoonlijk gebruikt om de concentratie van de meest vluchtige component aan te duiden. Hier wordt dus  $y$  voor  $1-x$  geschreven.



een lineair verband bestaat, wat voor neon meestal een goede benadering is.

We stellen dus

$$y'_k = a y_k + \beta \dots \dots \dots (5)$$

Voor  $k=1, 2 \dots n-1$  kunnen we nu de volgende differentiaalvergelijking opschrijven:

$$h \frac{dy_k}{dt} = \frac{r}{r+1} l y_{k+1} - \frac{r}{r+1} l y_k + l(a y_{k-1} + \beta) - l(a y_k + \beta) \dots (6)$$

Noemen we  $y_k - y_{k-1} = u_k$ , dan kunnen we hiervoor schrijven

$$h \frac{dy_k}{dt} = \frac{r}{r+1} l u_{k+1} - l a u_k = R l a u_{k+1} - l a u_k, \dots (7)$$

als we  $\frac{r}{a(r+1)} = R$  stellen.

Voor het bovenste plateau ( $k=n$ ) wordt de vergelijking

$$h \frac{dy_n}{dt} = \frac{r}{r+1} l(a y_n + \beta) - \frac{r}{r+1} l y_n + l(a y_{n-1} + \beta) - l(a y_n + \beta) \dots (6a)$$

of

$$h \frac{dy_n}{dt} = \frac{r}{r+1} l \{ (a-1) y_n + \beta \} - l a u_n = \left. \begin{aligned} & \\ & = R l a \{ (a-1) y_n + \beta \} - l a u_n, \end{aligned} \right\} \dots (7a)$$

terwijl de samenstelling in de kookflesch,  $y_0$ , constant blijft.

Voor de stationnaire toestand, waarin alle  $\frac{dy}{dt}$ 's gelijk aan nul zijn, volgt uit (7a)

$$u_n = R \{ (a-1) y_n + \beta \} \dots \dots \dots (8a)$$

en uit (7)

$$u_k = R u_{k+1} \quad (\text{voor } k=1, 2 \dots n-1) \dots (8)$$

We kunnen nu voor het verschil in samenstelling tusschen het

$n^{\text{de}}$  plateau en de samenstelling van de kookflesch neerschrijven:

$$y_n - y_0 = \sum_{k=1}^{k=n} u_k = \left\{ (\alpha - 1) y_n + \beta \{ R + R^2 + \dots + R^n \} \right\} \dots (9)$$

$$= \left\{ (\alpha - 1) y_n + \beta \frac{R(1 - R^n)}{1 - R} \right\}$$

Met deze formule kan de scheidingsgraad als functie van de terugloopverhouding berekend worden. Daar ze de constanten  $\alpha$  en  $\beta$  bevat, is er dus ook nog een afhankelijkheid van het verband, dat er tusschen de samenstellingen van vloeistof en damp bestaat. In tabel II is de scheidingsgraad van apparaat C opgegeven als functie van de terugloopverhouding, waarbij  $\alpha = 1$  genomen is. Als eenheid is de scheidingsgraad genomen, die aanwezig is in de stationnaire toestand voor  $r = \infty$ .

TABEL II

Scheidingsgraad van apparaat C als functie van $r$ .	
$r$	Scheidingsgraad
20	0.232
30	0.331
40	0.414
50	0.479
60	0.520
100	0.671
200	0.813
$\infty$	1.000

Wanneer  $\alpha$  weinig van 1 verschilt, zooals bij de verschillende neonrectificaties het geval is, zullen de resultaten van tabel II hierdoor niet sterk gewijzigd worden. Het verdient opmerking, dat de hier berekende getallen wel sterk van het aantal pannen afhankelijk zijn. Zoo zou bij een apparaat met minder pannen voor een bepaalde terugloopverhouding een grootere waarde voor de scheidingsgraad worden gevonden, wanneer tenminste weer als eenheid de schei-



dingsgraad van dat apparaat voor  $r = \infty$  werd genomen. Wanneer deze scheidingsgraad echter in de optredende samenstellingsverschillen wordt uitgedrukt, zal blijken, dat de waarde in dit geval kleiner is.

§ 6. *De rectificaties*<sup>1)</sup>.

Hoewel continue rectificatie, waarbij dus op een bepaald punt van het apparaat gas of vloeistof wordt toegevoerd en waar op andere punten diverse fracties regelmatig worden afgenomen, in vele gevallen met voordeel had kunnen worden toegepast, is hiervan toch geen gebruik gemaakt. De reden hiervan is, dat het moeilijkheden oplevert het toe te voeren neon steeds van de gewenschte zuiverheid te doen zijn. Steeds werd dus discontinue rectificatie toegepast. Het apparaat werd met een bepaalde hoeveelheid gevuld, vervolgens werd eenige tijd met gesloten apparaat gerectificeerd om de evenwichtsverdeling van de samenstellingen behoorlijk te benaderen, waarna begonnen werd met regelmatig aan het boven-einde van de kolom een hoeveelheid gas te onttrekken. Uit de tabellen I en II van de vorige paragraaf volgt, dat een groote insteltijd en een groote terugloopverhouding noodig zijn, om het apparaat met een behoorlijke scheidingsgraad te laten functioneeren. Dit beteekent, dat met de behandeling van één vulling van het apparaat een lange tijd gemoeid is. De zuivering van het neon, de vulling van het apparaat en de eigenlijke rectificatie namen dan ook tezamen ongeveer vier etmalen in beslag.

Het gas, dat gedurende de rectificatie boven afgetapt werd, werd in de regel in twee fracties verdeeld, een lichte en een middelste fractie. Wanneer aan het einde van een rectificatie de kookflesch leegraakte, vormde de inhoud van de kolom de zware fractie. De middelste fractie werd nu zoo veel mogelijk zóó gekozen, dat de samenstelling gelijk werd aan de beginsamenstelling, zoodat ze als zoodanig ook weer bij verdere rectificaties gebruikt kon worden. De lichte fracties der rectificaties van gewoon neon werden opgezameld, totdat een voldoende hoeveelheid verkregen was, om hier-

<sup>1)</sup> Ik breng mijn dank aan Dr. H. VAN DIJK, Dr. A. A. VAN DER DUSSEN, W. BEVELANDER, B. F. SARIS en D. G. DILLENUS voor de hulp, die zij bij de uitvoering der rectificaties verleend hebben. Ook aan het technisch personeel, in het bijzonder aan L. OUWERKERK en L. NEUTEBOOM, technici 1ste klas, ben ik veel dank verschuldigd.

mee een afzonderlijke rectificatie uit te voeren. Hetzelfde vond plaats met de zware fracties.

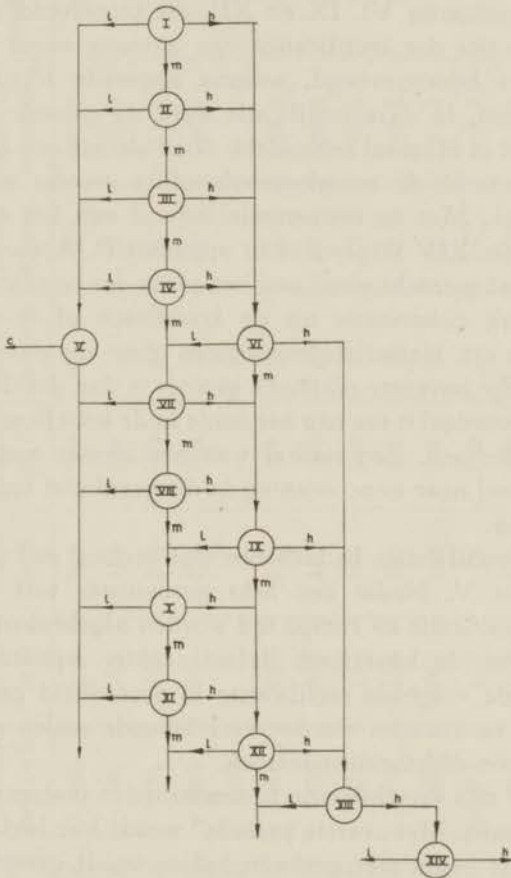


Fig. 5. Schema der neonrectificaties.

In totaal werden zoo 14 rectificaties uitgevoerd, waarvan het onderling verband in het schema van fig. 5 is weergegeven. Een cirkel stelt hierin een rectificatie voor; l, m en h stellen de lichte, middelste en zware fracties voor. De pijlen geven aan, welke fracties bij elkaar zijn gevoegd. Zoo werd b.v. het uitgangsmateriaal van rect. VI gevormd door de zware fracties der rect. I, II, III en IV.

Bij de rectificaties, die liggen op de verbindingslijn van de rectificaties I en XI, werd uitgegaan van gewoon neon. De hiervoor

benodigde hoeveelheden werden aangevuld uit onze neonvoorraad, hetgeen niet in het schema is aangegeven.

Van de rectificaties VI, IX en XII, die uitgevoerd werden met de zware fracties der rectificaties van gewoon neon, werden de zware fracties bijeengevoegd, waarna hiermede rectificatie XIII uitgevoerd werd. In deze rectificatie werd de geheele vulling van het toestel niet in éénmaal behandeld, doch slechts een lichte fractie afgenomen, waarbij de terugloopverhouding grooter was gekozen dan gewoonlijk. Met de resteerende inhoud van het toestel werd later rectificatie XIV uitgevoerd in apparaat *B*. Apparaat *B* werd gekozen, omdat getracht werd aan het einde der rectificatie een zoo zwaar mogelijk gasmonster uit de kookflesch af te nemen. Dit apparaat had een kleiner kolomvolumen dan apparaat *C*, terwijl het volumen der bovenste plateau's grooter is dan dat der onderste, hetgeen van voordeel is om aan het einde in de kookflesch een zware fractie te verkrijgen. Een nadeel was het kleiner aantal pannen, hetgeen evenwel naar onze meening in dit geval niet tegen de voordeelen opwoog.

De meeste rectificaties hadden een vlot verloop met uitzondering van rectificatie V. Nadat een licht gasmonster was afgenomen, moest deze rectificatie na eenige tijd worden afgebroken, omdat het stoekelement in de kookflesch defect raakte. Apparaat *C* werd daarna voor de volgende rectificaties in gereedheid gebracht.

Tijdens de rectificaties werden verschillende malen gasmonsters afgenomen voor dichtheidsonderzoek.

In tabel III zijn verschillende bijzonderheden omtrent de rectificaties opgenomen. Met „eerste periode” wordt hier bedoeld de tijd, waarin aan het begin met gesloten kolom wordt gerectificeerd. In de „tweede periode” worden de lichte en de middelste fracties afgenomen. Verder is de gemiddelde terugloopverhouding tijdens de tweede periode opgegeven. De hoeveelheden neon, die behandeld zijn, worden opgegeven, terwijl het gebruikte apparaat ook aangegeven wordt.

Gedurende de vier etmalen, waarin gerectificeerd werd, moest de vloeibare-waterstofmachine ongeveer 300 l vloeibare waterstof leveren voor de noodige koeling. De moeilijkheid was, om gedurende deze tijd een verstopping van de machine te voorkomen. Nadat eenige extra voorzorgen genomen waren, om verontreiniging van de



TABEL III.

Gegevens betreffende de neonrectificaties.

Nummer der rectificatie	Datum	Apparaat	Aanvangshoeveelheid (in l)	Lichte fractie (in l)	Middelste fractie (in l)	Zware fractie (in l)	Eerste periode (in uren)	Tweede periode (in uren)	Gemiddelde terugloopverhouding	Afgenomen gasmonsters
I	25—29 Sept. '33	A	420	140	140	140	18	64 <sup>1)</sup>	58.5	a en b
II	23—27 Oct. '33	B	420	162	138	120	18	70	59.8	
III	11—15 Dec. '33	B	451	156	146	149	18	72	61.1	
IV	15—19 Jan. '34	B	448	194	111	143	18	72	60.5	
V	12—13 Febr. '34	B	390				19			c
VI	14—18 Mei '34	C	483	153	140	184	19	73.7	44.3	d
VII	18—22 Juni '34	C	424	148	110	166	20	72	46.6	
VIII	16—20 Juli '34	C	423	157	101	165	21	72	46.6	
IX	8—12 Oct. '34	C	454	156	133	159	20	72.6	41.8	e
X	5—9 Nov. '34	C	461	161	104	196	20	66	41.4	
XI	10—14 Dec. '34	C	372	118	64	190	22	70	64.9	
XII	28 Jan.—1 Febr. '35	C	513	170	138	205	21	73	41.6	
XIII	25 Febr.—1 Mrt. '35	C	545	213		332	22.5	70	58.1	f
XIV	25—29 Maart '35	B	324	183		135	22	72	97.4	g en k

<sup>1)</sup> Bij deze rectificatie werd de tweede periode gevolgd door een derde van 10 uur, waarin opnieuw met gesloten kolom werd gerectificeerd. Daarna werd gasmonster *b* aan de kookflesch onttrokken.

waterstof zoo veel mogelijk tegen te gaan, heeft dit geen bijzondere moeilijkheden meer opgeleverd.

§ 7. *De dichtheidsbepalingen.*

De gasmonsters, waarvan de dichtheid werd bepaald, werden van te voren herhaaldelijk gezuiverd. Deze zuiveringen vonden plaats, door het gas met behulp van vloeibare waterstof te condenseeren en daarna gefractionneerd te verdampen. Waterstof en helium worden daardoor gemakkelijk verwijderd. Een verontreiniging, die moeilijker te verwijderen is, is de stikstof. Om zeker te zijn, dat het neon voldoende stikstofvrij was, werd de gefractionneerde verdamping meestal vijf à zes maal uitgevoerd. Door de het laatst verdampende fractie spectroscopisch te onderzoeken en het spectrum te vergelijken met dat van de het laatst verdampende fractie van neon van een bekende verontreinigingsgraad, kon de verontreiniging der neonfracties bepaald worden. Het bleek, dat de bovengenoemde behandeling, mits goed uitgevoerd, voldoende waarborg voor een goede zuivering biedt.

De gasdichtheidsmetingen werden uitgevoerd door weging van een ballon neon, die bij een bepaalde temperatuur en druk gevuld was. Bij de wegingen werd het gewichtsverschil met een tegenwichtballon van nagenoeg gelijk gewicht en gelijk uitwendig volumen bepaald. Correcties voor de opwaartsche druk worden daardoor tot een gering bedrag teruggebracht.

De balanskast, waarin de wegingen plaats vonden, was met een metalen scherm omgeven, om een gelijkmatige temperatuur van de kast te bevorderen, waardoor convectiestroomingen van de lucht in de kast werden tegengegaan. De balanskast kon tijdens de wegingen gesloten blijven, omdat alle handelingen, die bij de wegingen noodig zijn, van buitenaf kunnen worden uitgevoerd.

Wanneer een ballon in de balanskast wordt opgehangen, kunnen eerst op de volgende dag definitieve wegingen gedaan worden.

Bij de wegingen werd steeds het gemiddelde genomen van de wegingen op vijf à zes achtereenvolgende dagen. In tabel IV is als voorbeeld een serie wegingen opgenomen, die gedaan zijn bij de dichtheidsbepaling van gasmonster f. Om het gewicht van de ledige ballon te bepalen, werd de ballon met zuivere waterstof van

bekende temperatuur en druk gewogen en het berekende gewicht van de waterstofvulling afgetrokken. Voor de volumencalibratie

TABEL IV.

Datum	Gewichtsverschil der ballons in mg
28 Maart '35	654.42
29 .. '35	654.46
1 April '35	654.45
2 .. '35	654.46
3 .. '35	654.50

van de dampdichtheidsballon was nog een weging met een zuurstofvulling van bekende temperatuur en druk noodig.

Het gewicht van een neovulling bedroeg ongeveer 650 mg. De nauwkeurigheid van de uitgevoerde dampdichtheidsbepalingen moet ongeveer 1 op 10000 gesteld worden.

Toen eenmaal de dampdrukken van neon als functie van de samenstelling bekend waren, kon hiervan gebruik gemaakt worden

TABEL V.

Gasdichtheden der verschillende gasmonsters.			
Gasmonster	Gasdichtheid	Atoomgewicht	Herkomst der gasmonsters
<i>a</i>	0.0008958 <sup>0</sup>	20.091	Rect. I, na periode 1, boven afgetapt.
<i>b</i>	0.0008173 <sup>3</sup>	20.574	Rect. I, na periode 3, uit kookflesch.
<i>c</i>	0.0008936 <sup>6</sup>	20.043	Rect. V, na periode 1, boven afgetapt.
<i>d</i>	0.0009212 <sup>9</sup>	20.663	Rect. VI, na periode 2, uit kookflesch.
<i>e</i>	0.0009209 <sup>3</sup>	20.655	Rect. IX, na periode 2, uit kookflesch.
<i>f</i>	0.0009130 <sup>7</sup>	20.478	Uitgangsmateriaal rect. XIII.
<i>g</i>	0.0009433 <sup>4</sup>	21.157	Rect. XIV, na periode 2, uit kookflesch.
<i>k</i>	0.0009267 <sup>2</sup>	20.785	Zware fractie van rect. XIV.



om de dichtheid van willekeurige neonfracties te bepalen (zie IV, 7). Voor de zware fractie van rectificatie XIV (gasmonster  $k$ ) werd dit toegepast.

In tabel V zijn de resultaten der diverse gasdichtheidsbepalingen opgegeven. De letters der gasmonsters komen overeen met die in de laatste kolom van tabel III. Het atoomgewicht werd berekend in de veronderstelling, dat de gasdichtheid van normaal neon 0.00089990 is en het atoomgewicht 20.183 <sup>1)</sup>. In de laatste kolom van tabel V wordt de herkomst der diverse gasmonsters aangegeven. In de gevallen, dat bij het einde van de rectificatie uit de kookflesch afgetapt werd, was de rectificatie steeds zoover gevorderd, dat zich nog slechts enkele cm<sup>3</sup> vloeistof, die noodzakelijk waren om de rectificatie te kunnen onderhouden, in de kookflesch bevonden.

#### § 8. Berekening van de efficiëntiefactor van apparaat B.

We noemen de concentratie van de zware isotoop in vloeibaar neon  $y$ , die van de lichte isotoop  $1-y$ , terwijl  $y^c$  en  $1-y^c$  de concentraties in de daarmee coëxisterende damp zullen voorstellen. De dampspanningen van de zuivere lichte isotoop en van de zuivere zware isotoop bij de beschouwde temperatuur worden voorgesteld door  $p_1$ , resp.  $p_2$ .

Bij het rectificatieproces is  $y'$ , de samenstelling van de damp, die van een pan opstijgt, niet gelijk aan  $y^c$ , tengevolge van het feit, dat het thermodynamisch evenwicht niet verwezenlijkt is. Dit wordt onder meer veroorzaakt door meevoering van de vloeistof door de damp en onvoldoende contact tusschen vloeistof en damp. De efficiëntiefactor,  $e$ , van een pan wordt nu als volgt gedefinieerd:

$$e = \frac{y' - y}{y^c - y} \dots \dots \dots (10)$$

Er wordt nu aangenomen, dat deze factor voor alle pannen dezelfde is, zoodat dan van de efficiëntiefactor van het apparaat gesproken kan worden. VAN DIJK voerde in zijn dissertatie reeds berekeningen uit om de efficiëntiefactor te bepalen. De waarde van

<sup>1)</sup> G. P. BAXTER en H. W. STARKWEATHER. Proc. Nat. Acad. Washington, 14, 50 en 57, 1928.

$p_1/p_2$  stelde hij op 1.043, een waarde, die voor het tripelpunt was berekend met behulp van de formules voor de verhouding van de dampdrukken van isotopen in de vaste toestand (III, 1). Intusschen is gebleken dat deze verhouding even boven het tripelpunt 1.046 is (IV, 9). Brengen we dit in rekening, dan wordt de door VAN DIJK bepaalde efficientiefactor 0.50.

De efficientiefactor kan thans het eenvoudigst berekend worden uit de gegevens van rectificatie XIV. Bij deze rectificatie werd de dichtheid van de zware fractie bepaald en hiervoor een atoomgewicht van 20.785 gevonden. Dit was dus aan het einde der rectificatie de gemiddelde samenstelling van de vloeistof in het toestel, nadat aan de kookflesch het gasmonster  $g$  met een atoomgewicht van 21.157 was onttrokken. De rectificatie werd uitgevoerd met een gemiddelde terugloopverhouding 97.4. Tegen het einde was de terugloopverhouding evenwel nog belangrijk hooger en werd zelfs nog eenige tijd met gesloten kolom gerectificeerd, zoodat de stationnaire verdeling voor een gesloten kolom zich bijna volkomen had ingesteld. Na het aftappen van het gasmonster was de kookflesch nagenoeg leeg.

Tusschen  $y^c$  en  $y$  bestaat in het geval van een ideaal mengsel de volgende betrekking:

$$\frac{y^c}{1-y^c} = \frac{p_2}{p_1} \frac{y}{1-y} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (11)$$

Men kan dit omvormen tot

$$y^c - y = \frac{p_2 - p_1}{p_1} y (1 - y^c) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (12)$$

waarbij vaak als benadering de  $y^c$  in het tweede lid door  $y$  vervangen wordt. We rekenen nu, dat tusschen  $y'$  en  $y$  een analogoos verband bestaat als tusschen  $y^c$  en  $y$  nl.

$$\frac{y'}{1-y'} = a \frac{y}{1-y} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (13)$$

waarbij nu  $a$  en  $p_2/p_1$  in zeer groote benadering verbonden zijn door de betrekking

$$1 - a = e \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (14)$$

Uit de beschouwingen, die in § 2 van dit hoofdstuk over de evenwichtsverdeling van een samengesteld scheidingsproces zijn gehouden, volgt nu, dat het verband tusschen  $y_k$ , de samenstelling op het  $k^{\text{de}}$  plateau van beneden af geteld, en  $y_0$ , de samenstelling in de kookflesch, weergegeven kan worden met behulp van de formule

$$\frac{y_k}{1-y_k} = a^k \frac{y_0}{1-y_0} \dots \dots \dots (15)$$

De samenstelling is nu voor elk plateau bekend. De gemiddelde samenstelling van de kolom moet nu in  $y_0$  uitgedrukt worden. Daar de samenstellingen hier over een tamelijk groot gebied verspreid liggen, zou het onjuist zijn, om te rekenen met een lineair verband tusschen de samenstellingen van de verschillende plateau's. Daarom wordt een andere methode gevolgd, waarbij de  $y$  beschouwd wordt als een continue functie van  $k$ <sup>1)</sup>. Het verband van formule (15) willen we echter behouden. Door logaritmisch differentieëren wordt de volgende differentiaalvergelijking uit (15) afgeleid:

$$\frac{dy}{dk} = \ln a \cdot y(1-y) \dots \dots \dots (16)$$

De gemiddelde samenstelling in een gedeelte van de kolom van het  $k_1^{\text{de}}$  tot aan het  $k_2^{\text{de}}$  plateau is dan gelijk aan

$$y_{gem.} = \int_{k_1}^{k_2} \frac{y dk}{k_2 - k_1} \dots \dots \dots (17)$$

Met behulp van (16) kan hiervoor geschreven worden

$$y_{gem.} = \frac{1}{(k_2 - k_1) \ln a} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{1-y} \dots \dots \dots (18)$$

zoodat voor de totale hoeveelheid van de zware componente in dit

<sup>1)</sup> Deze rekenmethode werd door W. H. KEESOM en H. VAN DIJK toegepast bij de berekeningen van de insteltijd van het rectificatieproces. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, Suppl. N<sup>o</sup>. 71c.



gedeelte van het toestel, waar de hoeveelheid vloeistof per pan  $h$  is, geschreven kan worden

$$h(k_2 - k_1) y_{gem.} = \frac{h}{\ln a} \ln \frac{1 - y_1}{1 - y_2} \dots \dots \dots (19)$$

Wanneer we dit op apparaat  $B$  toepassen, moeten we bedenken, dat de bovenste 25 pannen een tweemaal zoo groote inhoud hebben als de onderste 30. Voor het verband tusschen  $y_0$  en  $\bar{y}$ , de gemiddelde samenstelling van het neon in het geheele apparaat, kan dan geschreven worden

$$\frac{1}{\ln a} \ln \frac{1 - y_0}{1 - y_{30}} + \frac{2}{\ln a} \ln \frac{1 - y_{30}}{1 - y_{55}} = (30 + 2 \times 25) \bar{y} \dots \dots (20)$$

Dit geeft een vergelijking in  $a$ , daar  $y_{30}$  en  $y_{55}$  met behulp van (15) in  $y_0$  en  $a$  kunnen worden uitgedrukt. De gezochte waarde van  $a$  wordt gevonden, door enkele waarden te substitueeren. Voor  $a = 0.977$  vinden we voor het linkerlid van vgl. (20)  $80 \times 0.3964$  en voor  $a = 0.976$  vinden we  $80 \times 0.3895$ . Daar bij de proeven is gebleken, dat  $\bar{y} = 0.3925$  was, vinden we nu door interpolatie  $a = 0.9764$ .

Dit komt overeen met een efficiëntiefactor  $e = 0.53$ , wat dus in goede overeenstemming is met de vroeger bepaalde waarde.

#### § 9. Vooruitzichten voor verdere scheiding.

De scheiding der neonisotopen door middel van rectificatie zou zonder principieele bezwaren op dezelfde wijze voortgezet kunnen worden. Het zou er daarbij hoofdzakelijk om gaan een nog zwaardere neonfractie te verkrijgen. Wanneer we het rectificatieschema van fig. 5 nader beziën, blijkt, dat rectificatie XIII de voortzetting was van drie rectificaties, die uitgevoerd werden met de zware fracties der rectificaties van gewoon neon. Om met het neon van deze rectificatie een zoo zwaar mogelijke fractie te bereiken, werd met een groote terugloopverhouding gerectificeerd, zoodat met de behandeling van dit neon twee rectificatieperioden gemoeid waren. Het spreekt echter vanzelf, dat deze behandeling, zij het ook met minder succes, in één periode had kunnen geschieden. We kunnen nu eens nagaan, hoeveel rectificaties nog hadden moeten worden uitgevoerd, om in het rectificatieproces een trap verder te komen. Daarvoor moet genoeg zwaar neon opgezameld worden, om nog twee rectificaties met hetzelfde uitgangsmateriaal als rectificatie

XIII te kunnen uitvoeren. Van deze drie rectificaties moeten de zware fracties gecombineerd en gezamenlijk gerectificeerd worden, waarbij aan het einde de bedoelde zware fractie afgenomen kan worden. Het blijkt, dat daarvoor nog 13 rectificaties noodig zouden zijn, waarbij dan een atoomgewicht van ongeveer 21.40 bereikt zou kunnen worden. Hiermee wordt duidelijk, dat een verdere scheiding met steeds meer moeite gepaard zal gaan, waarom dan ook besloten werd voorloopig de serie rectificaties af te sluiten en eenige proeven met de verschillende verkregen fracties uit te voeren.

Men kan echter ook nog een verdere scheiding bewerkstelligen, door b.v. uit te gaan van de zware fractie van rectificatie XIV, die 135 l groot is en een atoomgewicht heeft van 20.785. Deze hoeveelheid zou afzonderlijk verder behandeld kunnen worden in een apparaat met een kleiner kolomvolumen. Om dit te bereiken, kan niet worden volstaan met een kolom, die een kleiner aantal pannen, van dezelfde inhoud als de gebruikte, bezit, daar dan het residu in de kookflesch nog minder zwaar zou zijn dan het thans verkregen zwaarste gasmonster. De rectificatie zou in dit geval uitgevoerd moeten worden met pannen van kleiner volumen, doch die minstens dezelfde efficiëntie hebben. Dit is zeer zeker te bereiken door een constructie, waarbij dan de hoeveelheden, die kunnen circuleren, geringer zijn. Dit zou voor deze rectificatie geen bezwaar opleveren, daar de te behandelen hoeveelheid toch ook kleiner is, terwijl de rectificatie, indien noodig, toch ook over meerdere perioden verdeeld zou kunnen worden.

Berekend kan worden, dat, wanneer een rectificatieapparaat van 60 pannen van  $\frac{1}{3}$  cm<sup>3</sup> inhoud ter beschikking stond, daarmee een atoomgewicht van ongeveer 21.32 bereikt zou kunnen worden. Mocht dan ook een voortzetting van de scheiding der neonisotopen om de een of andere reden gewenscht zijn, dan verdient de genoemde methode zeer zeker overweging.

§ 10. *Onderzoekingen, die met de verschillende neonfracties mogelijk zijn.*

In hoofdstuk IV zullen de resultaten van de dampspanningsmetingen der verschillende neonsoorten besproken worden, zoodat deze bij een bespreking van de metingen, die men met het neon van verschillende isotopensamenstelling kan uitvoeren, hier achterwege

kunnen blijven. Wel is naar aanleiding van deze onderzoeken gebleken, dat er eenige aanleiding bestaat om te vermoeden, dat de attractiepotentialen in het rooster van de vaste stof voor de beide isotopen eenigszins zullen verschillen. Dit zal waarschijnlijk veroorzaakt worden door een verschil in atoomvolumen. Een klein verschil in atoomvolumen zal voor de vaste stof niet gemakkelijk te constateeren zijn, doch voor de vloeistof zullen de metingen met tamelijk groote nauwkeurigheid kunnen worden uitgevoerd.

Een tweede eigenschap, die men nog zou kunnen bestudeeren is de afhankelijkheid van de energie-inhoud van een vaste stof van de massa. Volgens de theorie van DEBIJE, waarin het calorisch gedrag van een vaste stof met behulp van de karakteristieke temperatuur  $\Theta$  wordt vastgelegd, zal deze  $\Theta$  omgekeerd evenredig met de wortel uit de massa zijn. In het gebied waar de soortelijke warmte nog evenredig is met  $T^3$  (voor neon is dit bij heliumtemperaturen nog het geval), moet deze dan evenredig zijn met  $1/\Theta^3$ , zoodat we moeten verwachten, dat ze evenredig met  $m^{3/2}$  is (zie III, 1). Voor de beide zuivere neonisotopen zou dit een verschil van 15 % beteken. Zouden we dit verschil willen bepalen voor gewoon neon en neon van atoomgewicht 20.785, waarvan een voldoende hoeveelheid voorradig is, dan zouden we nog een verschil van 4,5 % moeten vinden, wanneer we tenminste aannemen, dat de soortelijke warmte lineair met de isotopensamenstelling verandert. Bij hogere temperaturen zou dit verschil percentueel steeds minder worden.

Verschillende verschijnselen, zooals inwendige wrijving, diffusie en warmtegeleiding, zijn volgens de theorie afhankelijk van de massa. Er is geen reden om aan te nemen, dat de door de theorie gegeven afhankelijkheid van de massa niet zal optreden, doch contrôle door het experiment is zeer zeker gerechtvaardigd. Hetzelfde is het geval met de voortplantingssnelheid van het geluid.

Wat betreft de afwijkingen van de ideale-gaswet, moet men verwachten, dat deze in eerste benadering voor twee isotopen dezelfde zullen zijn. Mocht bij de temperaturen, waar neon nog een behoorlijke dampdruk bezit, de gasontarding een rol spelen bij de afwijkingen van de ideale-gaswet, dan zullen de afwijkingen voor de beide isotopen niet meer dezelfde zijn. Om deze reden is een onderzoek naar de afwijkingen van de ideale-gaswet bij zoo laag mogelijke temperaturen aan te bevelen.



## HOOFDSTUK II.

### Scheiding van Zuurstofisotopen.

#### § 1. *Inleiding.*

Nadat apparaat *C* (I, 4) vervaardigd was, kon tegelijk met een neonrectificatie nog een andere rectificatie uitgevoerd worden, daar het heel goed mogelijk was de apparaten *B* en *C* gelijktijdig te bedienen. Van verschillende stoffen, die bij lage temperatuur koken, zooals  $N_2$ ,  $CO$ ,  $Ar$ ,  $O_2$  bestaan isotopen. Theoretisch was omtrent de stof, die het meest gunstig voor een scheiding is, weinig te voorspellen. In de eerste plaats zijn de meeste grootheden, die in de formules voor twee atomige stoffen (III, 5) optreden, niet of onvoldoende bekend. In de tweede plaats zijn deze formules van toepassing op de vaste stof. Ze kunnen dus moeilijk met eenig vertrouwen tot in de vloeistoestand geëxtrapoleerd worden, vooral in verband met de onbekende onderlinge ligging der tripelpunten.

Onze keus viel op zuurstof. Als koelvloeistof kon bij een zuurstofrectificatie vloeibare lucht gebruikt worden. Een tweede voordeel was, dat de relatieve dichtheid van een zuurstoffractie ten opzichte van gewone zuurstof nauwkeurig bepaald kan worden en wel op eenvoudige manier. Een nadeelige factor voor het bereiken van een groot absoluut verschil in de dichtheid der zuurstof is echter het geringe percentage waarin de isotopen  $O^{17}$  en  $O^{18}$  voorkomen.

#### § 2. *De isotopie van Zuurstof.*

Door GIAUQUE en JOHNSTON <sup>1)</sup> werden in 1929 de twee isotopen van zuurstof met massa's 17 en 18 ontdekt, doordat zij in het absorptiespectrum der atmosfeer banden vonden, die geïnterpreteerd moesten worden als afkomstig te zijn van het  $O^{16}O^{17}$ - en het  $O^{16}O^{18}$ -molecuul. Door BABCOCK <sup>2)</sup> werd uit metingen der intensiteiten van deze banden afgeleid, dat  $O^{18}$  en  $O^{16}$  in de verhouding 1 : 1250 voorkomen. Daarna hebben verschillende onderzoekers zich

<sup>1)</sup> W. F. GIAUQUE en H. L. JOHNSTON, *Nature* 123, 318 en 831, 1929.

<sup>2)</sup> H. D. BABCOCK, *Phys. Rev.* (2) 35, 540, 1929.

bezig gehouden met de vraag, hoe de verhouding van de concentraties der isotopen is, evenwel met nogal uiteenlopende resultaten. De resultaten der diverse onderzoekers zijn in tabel VI samengesteld. Bij de in dit hoofdstuk uitgevoerde berekeningen is de concentratie van de  $O^{18}$  op  $1/625$  gesteld.

TABEL VI.

Verhouding van de concentraties der zuurstofisotopen.		
Onderzoekers	Concentratieverhouding $O^{16} : O^{17} : O^{18}$	Wijze waarop de verhouding werd bepaald
BABCOCK <sup>1)</sup>	1250 : 1	Absorptiebanden $O_2$ in de atmosfeer.
MEIRING NAUDÉ <sup>2)</sup>	1075 : 0.12 : 1	Absorptiebanden van $NO$ .
MECKE en CHILDS <sup>3)</sup>	630 : 0.2 : 1	Absorptiebanden $O_2$ in de atmosfeer.
ASTON <sup>4)</sup>	536 : 0.24 : 1	} (Massaspectrograaf, uit intensiteit van $O^{16} O^{16+}$ , $O^{16} O^{17+}$ , en $O^{16} O^{18+}$ .)
KALLMANN en LASAREFF <sup>5)</sup>	630 : 1	
SMYTHE <sup>6)</sup>	503 : 1	
MUCKENTHALER <sup>7)</sup>	1058 : 1	Massasp. $O^{16-}$ en $O^{18-}$ .

### § 3. Apparatuur.

Voor de rectificaties werd gebruik gemaakt van de reeds beschreven apparaten *B* en *C* (I, 4), waarbij een nieuw vacuumglas van 4 l inhoud vervaardigd werd, om de koelvloeistof te kunnen bevatten. De toestellen werden naast elkaar opgesteld in de daarvoor reeds bestaande stellage en door triplexplaten van elkaar afgeschermd.

Voor de berging der gerectificeerde zuurstof werden twee bussen van ongeveer 20 l inhoud van speciale kranen voorzien en gekoppeld aan een hooge-drukleiding, die behalve een manometer een

<sup>1)</sup> H. D. BABCOCK, Phys. Rev. (2) 34, 540, 1929.

<sup>2)</sup> S. MEIRING NAUDÉ, Phys. Rev. (2) 36, 333, 1930.

<sup>3)</sup> R. MECKE en W. H. J. CHILDS, Zeitschr. f. Phys. 68, 362, 1931.

<sup>4)</sup> F. W. ASTON, Nature 130, 21, 1932.

<sup>5)</sup> H. KALLMANN en W. LASAREFF, Zeitschr. f. Phys. 80, 237, 1933.

<sup>6)</sup> W. R. SMYTHE, Phys. Rev. (2) 45, 299, 1934.

<sup>7)</sup> H. MUCKENTHALER, Phys. Zeitschr. 35, 851, 1934.

hooge-drukcondensator bevatte. Met behulp hiervan was het mogelijk de zuurstof in de bussen te persen, na ze vooraf door middel van vloeibare lucht in de condensator te hebben gecondenseerd.

#### § 4. *De Rectificaties.*

Bij de rectificaties werd als koelvloeistof gebruik gemaakt van vloeibare lucht. De temperatuur der koelvloeistof steeg voortdurend, zooals in de regel het geval is met de kooktemperatuur van een mengsel tijdens de verdamping, om bij bijvullen van versche vloeibare lucht weer plotseling te dalen. Deze temperatuurschommelingen hadden geen gunstige invloed op de regelmatigheid van het verloop der rectificaties. De hoeveelheden, die circuleeren, moesten nu wat lager genomen worden dan gewoonlijk, omdat anders op sommige momenten stuwung op het bovenste plateau kon optreden. De onregelmatigheden werden beperkt, door de benodigde hoeveelheid vloeibare lucht met korte tusschenpoozen bij te vullen, zoodat de samenstelling der koelvloeistof niet in sterke mate gewijzigd werd.

Deze onregelmatigheden hadden kunnen worden voorkomen, door gebruik te maken van vloeibare stikstof als koelvloeistof. Dit had bovendien nog tengevolge gehad, dat de rectificaties bij eenigszins lager temperatuur uitgevoerd hadden kunnen worden, bij welke het relatieve dampspanningsverschil der zuurstofisotopen waarschijnlijk nog iets grooter zou zijn geweest. Van het gebruik van vloeibare stikstof werd echter in verband met de kosten afgezien.

Bij de rectificaties werd als volgt te werk gegaan. Nadat de neonrectificatie op gang was gebracht, werd het zuurstofrectificatie-apparaat langzaam gevuld. De noodige zuurstof werd door een regelventiel vanuit een cylinder in het toestel gelaten, waarmee werd doorgegaan, totdat de kookflesch van het apparaat geheel met vloeibare zuurstof was gevuld. Daarna werd gerectificeerd op dezelfde wijze als bij neon. Tijdens periode I werd dus weer met gesloten kolom gerectificeerd, waarna regelmatig boven aan de kolom gas werd afgenomen met een bepaalde terugloopverhouding. Het afpompen van het gas vond plaats door een stroomingsmeter. In de regel werd met afpompen doorgegaan, totdat de kookflesch nagenoeg leeg was. Daarna werd de zuurstof, die zich nog in het toestel bevond, de eindfractie, in de bussen verzameld. Een zuurstofrectificatie duurde ongeveer 80 uur.



Enkele malen werden monsters afgetapt voor dichtheidsonderzoek. Deze gasmonsters moesten tamelijk groot zijn om voldoende materiaal te leveren voor de dichtheidsbepaling.

In 't geheel werden vijf rectificaties uitgevoerd. Eenige gegevens, die hierop betrekking hebben, zijn in tabel VII verzameld. De

TABEL VII.

Gegevens betreffende de zuurstofrectificaties.							
Rectificaties	Datum	Toe- stel	Aanvangs- hoeveel- heid gas	Periode I (in uren)	Gemiddel- de terug- loopver- houding	Afgetapte hoeveel- heid gas	Eind- fractie
	5—9 Nov. '34	B	290 l	19	ongev. 20	a. 50 l	50 l
II	10—14 Dec. '34	B	280 l	19	34.1	b. 31 l	44 l
III	28 Jan.—1 Febr. '35	B	290 l	20	37.6		67 l
IV	25 Febr.—1 Mrt. '35	B	160 l	23	110	c. 40 l	50 l
V	25—29 Maart '35	C	400 l	23	19.7	d. 45 l	79 l

fracties, die voor dichtheidsonderzoek afgetapt zijn, worden hierin ook aangegeven.

Bij rectificatie I trad, zooals later werd bemerkt, condensatie der zuurstof op aan de benedenaftap, die op ongeveer de halve hoogte van de kolom in het luchtglas komt. Hierdoor is de terugloopverhouding van deze rectificatie niet precies bekend. Bij de volgende rectificaties werd gezorgd, dat het niveau van de vloeibare lucht steeds beneden de doorvoer van de aftap bleef.

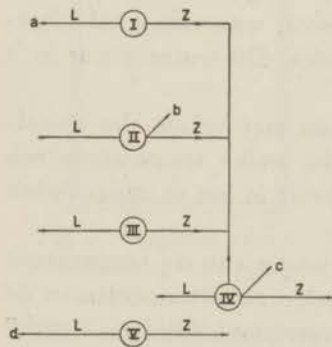


Fig. 6.

Schema der Zuurstofrectificaties.

De rectificaties zijn schematisch aangegeven in fig. 6. In dit schema stelt *L* de afgepompte lichte zuurstof voor en worden de verschillende eindfracties met *Z* aangegeven.

De rectificaties I, II, III en V werden gedaan met zuurstof uit de handel als uitgangsmateriaal. Deze zuurstof bleek een gering



percentage vluchtige verontreiniging te bevatten, die echter gemakkelijk verwijderd kon worden, door bij het vullen en in de aanvang van de rectificatie eenige malen boven aan de kolom iets af te pompen.

Bij rectificatie I werd als lichte fractie 50 l (fractie *a*) afgezonderd voor dichtheidsonderzoek. Bij rectificatie II werd aan het einde der rectificatie, toen de kookflesch bijna leeg was, de resteerende inhoud aan de kookflesch onttrokken (fractie *b*). Fractie *c* werd op dezelfde wijze bij rectificatie IV afgenomen. Deze rectificatie werd begonnen met de eindfracties van de drie vorige rectificaties. Bij rectificatie V werd fractie *d* als lichte fractie afgenomen, waarbij tijdens het aftappen de terugloopverhouding 19,2 was.

#### § 5. *Bepaling van de dichtheid der zuurstof.*

De verschillende zuurstoffracties werden aan waterstof gebonden. Dit gebeurde door de gassen beurtelings in een verbrandingsoven over gloeiend kopergeas te leiden. Omdat niet bekend was of de gebruikte waterstof de normale isotopensamenstelling had, en tevens omtrent de isotopensamenstelling van de zuurstof, waarvan werd uitgegaan, niets met zekerheid bekend was, werd de dichtheid van het verkregen water steeds vergeleken met die van water, dat verkregen was door de zuurstof, waarvan werd uitgegaan, met dezelfde waterstof te verbranden. Dit water wordt in 't vervolg aangeduid als normaal water.

De dichtheid van water werd nagegaan met behulp der zweefmethode. Hierbij wordt geconstateerd bij welke temperatuur een voorwerp van een bepaalde dichtheid zweeft in het te onderzoeken water <sup>1)</sup>.

Doordat de dichtheid van water als functie van de temperatuur nauwkeurig bekend is, kan men uit de beide zweeftemperaturen de relatieve dichtheden van de beide watersoorten afleiden, waarbij rekening gehouden moet worden met de uitzetting van de drijver.

---

<sup>1)</sup> Door E. S. GILFILLAN Jr., *Journal Amer. Chem. Soc.* 56, 406, 1934, werd een dichtheidsapparaat beschreven, waarbij werd nagegaan, bij welke hydrostatische druk de drijver zweeft bij een bepaalde temperatuur.

Het gebruikte dichtheidsapparaat is in fig. 7 afgebeeld. Een vacuumglas is geplaatst in een accubak, die tijdens de metingen met ijs is gevuld. Het vacuumglas bevat een waterbad, waarin zich een BECKMANN-thermometer *B*, een roerder met stookspiraal en het eigenlijke dichtheidsapparaat bevinden. Het vacuumglas is gesloten met een houten stop, die uitwendig zoo goed mogelijk thermisch geïsoleerd wordt. Het dichtheidsapparaat bestaat uit een dunwandige glazen buis (wanddikte enkele tiende mm), waarin het te onderzoeken water en de hardglazen drijver *C* zich bevinden. Voor een dichtheidsbepaling is een hoeveelheid van 10 cm<sup>3</sup> water voldoende.

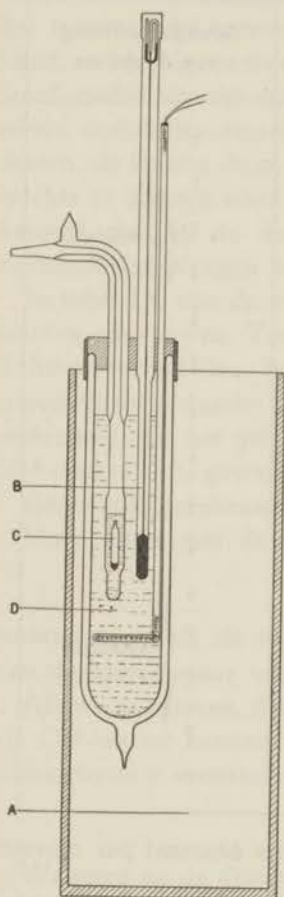


Fig. 7. Apparaat voor dichtheidsmeting van water.

Wordt geen stookstroom door de stookspiraal gezonden, dan koelt het bad langzaam af onder invloed van het ijs om de cryostaat. Door met een geschikte stroom te stoken, kan iedere gewenschte opwarmingssnelheid worden verkregen, waardoor de temperatuur van het bad steeds in de buurt van de zweeftemperatuur gehouden kan worden.

Met behulp van een kijker, die van een kruisdraad voorzien is, wordt nagegaan in welke richting de drijver zich beweegt. Door de zweeftemperatuur van de drijver eenige malen te passeeren, kan deze temperatuur op 0.001 à 0.002 graad nauwkeurig worden vastgelegd<sup>1)</sup>.

Om een denkbeeld te geven omtrent de metingen wordt in tabel VIII een gedeelte van een waarnemingsreeks gegeven.

<sup>1)</sup> De temperatuur zelf is niet zoo nauwkeurig bekend, doch het gaat hier om temperatuurverschillen, die wel met deze nauwkeurigheid gemeten kunnen worden.

TABEL VIII.

Waarnemingen met het dichtheidsapparaat.			
Tijd	Stookstroom in A.	Aanwijzing BECKMANN- thermometer	Bewegingsrichting van de drijver
15 h 50 min	0.25	2.275	↑
51	0.25	2.277	↑
52	0.25	2.281	↑
53	0.18	2.284	↓
54	0.00	2.286	↓
55	0.00	2.289	↓
56	0.00	2.291	↓
57	0.00	2.290	↓
58	0.00	2.289	↓
59	0.00	2.288	↓
16 h 0	0.00	2.286	↓
1	0.00	2.285	?
2	0.00	2.283	?
3	0.00	2.281	↑
4	0.00	2.280	↑

De temperatuuraflezingen vonden minstens éénmaal per minuut plaats.

De mogelijkheid bestaat, dat de dichtheid van de drijver verandert, doordat er kleine stukjes afbreken. Daarom werd steeds met behulp van gewoon water nagegaan of de zweeftemperatuur hierin dezelfde bleef. Kort na de vervaardiging van de drijver werd een regelmatige afname van zijn dichtheid geconstateerd, die we toeschrijven aan de nawerking van het glas.

De aflezingen van de BECKMANN-thermometer werden gecorrigeerd voor afwijkingen van de normale barometerstand.

De zuivering van het te onderzoeken water vond op de navol-



gende wijze plaats. Eerst werd het water eenige tijd in een apparaat met terugvloeikoeler gedestilleerd, waarbij tijdens de destillatie een kleine hoeveelheid kaliumpermanganaat was toegevoegd. Daarna werd het tweemaal na toevoeging van kaliumpermanganaat overgedestilleerd, en vervolgens werd het in het dichtheidsapparaat overgedestilleerd, nadat tevoren eenig bariumoxyde was toegevoegd. De beide eerste destillaties dienen, om organische verontreinigingen te oxydeeren, de laatste dient, om opgelost  $\text{CO}_2$ , wat overigens de dichtheid slechts in geringe mate kan beïnvloeden, op te nemen. Het spreekt vanzelf, dat bij de destillaties alleen de middelfracties van het destillaat opgevangen werden.

In tabel IX zijn de resultaten der waarnemingen aan de diverse fracties opgenomen. Tevens zijn in deze tabel opgegeven de uit de dichtheidsverschillen berekende  $\text{O}^{18}$ -concentraties. De normale concentratie is daarbij  $c_n$  gesteld, terwijl bij de berekening is verondersteld, dat het geheele dichtheidsverschil aan een verschillende  $\text{O}^{18}$ -concentratie geweten moet worden.

Genoemde berekening werd als volgt uitgevoerd:

Voor water met de normale zuurstofisotopenconcentratie geldt

$$d_w(t_z) = d_d(t_z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

waarin  $d_w$  en  $d_d$  de dichtheden van water en drijver als functie van de temperatuur voorstellen en  $t_z$  de zweeftemperatuur is.

Als we aannemen, dat  $\text{O}^{18}$ -water een zelfde atoomvolumen heeft als  $\text{O}^{16}$ -water, kunnen we de dichtheid van water met een  $\text{O}^{18}$ -concentratie  $c$  voorstellen door

$$\left\{1 + \frac{1}{9}(c - c_n)\right\} d_w(t).$$

Wanneer nu de drijver in dit water zweeft bij een temperatuur  $t'_z$ , hebben we de relatie

$$\left\{1 + \frac{1}{9}(c - c_n)\right\} d_w(t'_z) = d_d(t'_z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

of

$$c = c_n + 9 \frac{d_d(t'_z) - d_w(t'_z)}{d_w(t'_z)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

In het rechterlid van vgl. (23) kan  $d_w(t'_z)$  in de noemer gelijk aan 1 genomen worden. Een grafiek werd nu van de grootheid  $d_d - d_w$  gemaakt waaruit  $c$  onmiddellijk berekend kon worden.



TABEL IX.

Dichtheidsmetingen van water met verschillende $O^{18}$ -concentraties.			
Fractie	Zweeftemperatuur in $^{\circ}C$ <sup>1)</sup>	$d_d - d_w$	$O^{18}$ -concentratie
<i>a</i>	10.477	-0.0000165	$c_n - 149 \times 10^{-6}$
normaal	10.698	0	$c_n$
<i>b</i>	11.260	+0.0000495	$c_n + 446 \times 10^{-6}$
gedest. water	10.695	-0.0000003	$c_n - 3 \times 10^{-6}$
<i>c</i>	11.610	+0.0000684	$c_n + 616 \times 10^{-6}$
normaal	10.841	0	$c_n$
<i>d</i>	10.614	-0.0000186	$c_n - 167 \times 10^{-6}$

De zweeftemperaturen in de bovenste en de onderste helft van tabel IX vermeld, kan men niet onderling vergelijken, daar de dichtheid van de drijver tusschen deze metingen eenigszins was gewijzigd.

Wat de nauwkeurigheid betreft, zij opgemerkt dat 0.001 graad in de zweeftemperatuur ongeveer overeenkomt met  $1 \times 10^{-7}$  in de dichtheid. Wij achten daarom de opgegeven getallen nauwkeurig tot op eenige eenheden van de laatste decimaal, die opgegeven wordt.

Nog zij opgemerkt, dat hier geen belangrijk verschil werd gevonden tusschen de dichtheden van ons „normaal” water en gewoon gedestilleerd water. Bij andere door ons gedane metingen werd meestal wat grooter verschil geconstateerd. We meenen dit hoofdzakelijk aan een wisselende deuteriumconcentratie der door ons gebruikte waterstof te moeten toeschrijven.

#### § 6. *Discussie der resultaten.*

Het is mogelijk om nog eenige conclusies te trekken uit de gedane metingen. Dit zal gedaan worden aan de hand van de dichtheden der fracties *b* en *d*, omdat de omstandigheden waar-

<sup>1)</sup> Zie noot op pag. 33.

onder deze fracties verkregen zijn, het beste bekend zijn. Deze waren voor fractie  $d$  de volgende:

Apparaat C werd gevuld met  $480 \text{ cm}^3$  vloeibare zuurstof, waarvan zich  $95 \text{ cm}^3$  in de kolom bevonden. Nadat 23 uren met gesloten kolom was gerezificeerd, werd een hoeveelheid gas, die met  $54 \text{ cm}^3$  vloeistof correspondeert, aan de condensatieruimte onttrokken met een terugloopverhouding 19.2.

Aanvankelijk zal nu de zuurstof bij de berekeningen worden beschouwd als een mengsel van  $O^{16}$  met een kleine hoeveelheid  $O^{18}$ . Achteraf zal dan een correctie worden aangebracht voor de aanwezigheid van  $O^{17}$ .

De  $O^{16} O^{18}$ -concentratie der vloeistof zij  $y$ , die van de damp  $y'$ . We kunnen nu de formules, die in hoofdstuk I genoemd zijn, hier ook toepassen. Ze kunnen evenwel vereenvoudigd worden, omdat we hier steeds met kleine waarden van  $y$  te maken zullen hebben. Zoo gaat formule (13) over in

$$y' = ay, \dots \dots \dots (24)$$

waarbij hier dus ook betrekking (14) geldt

$$1 - a = e \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right), \dots \dots \dots (14)$$

In deze betrekking is  $e$  de efficiëntiefactor van het apparaat en is  $p_1$  de dampdruk van  $O^{16} O^{16}$  en  $p_2$  die van  $O^{16} O^{18}$  bij de beschouwde temperatuur.

Teneinde nu het samenstellingsverschil tusschen de uiteinden van de kolom te vinden, passen we formule (9) toe. Wegens (24) is nu  $\alpha = a$  en  $\beta = 0$ , zoodat gevonden wordt

$$y_n - y_0 = (a - 1) y_n \frac{R(1 - R^n)}{1 - R} \dots \dots \dots (25)$$

In deze formule is  $R = \frac{r}{a(1+r)}$ . Daar  $r$  niet groot genomen wordt bij de zuurstofrectificatie en  $a$  heel dicht bij 1 ligt, is de term  $R^n$  meestal klein. Wanneer dit het geval is, kan men met behulp van (25) het verschil in samenstelling van de vloeistof in de kookflesch en de damp van het bovenste plateau,  $y'_n$ , met inachtneming van (24), berekenen.

Gevonden wordt:

$$y_0 - y'_n = (r+1)(1-a)y_0 \dots \dots \dots (26)$$

De boven toegepaste benadering geldt slechts voor een oneindig aantal pannen. De exacte berekening voor  $y_0 - y'_n$  bij een eindig aantal pannen zou een ingewikkelde formule opleveren. Een goede benadering hiervan kan nog worden verkregen door het rechter lid van (26) met  $1 - R^n$  te vermenigvuldigen.

We willen thans berekenen, hoe het verloop van de samenstelling in de kookflesch zal zijn gedurende de rectificatie. In de kookflesch is  $M$  cm<sup>3</sup> vloeistof van de samenstelling  $y_0$  aanwezig. Boven aan het apparaat wordt regelmatig een hoeveelheid gas, die correspondeert met  $c$  cm<sup>3</sup> vloeistof per tijdseenheid, afgenomen. Op elk plateau is  $h$  cm<sup>3</sup> vloeistof aanwezig. Op het  $k^{\text{de}}$  plateau is de samenstelling  $y_k$ .

De volgende differentiaalvergelijking geeft dan het verloop van de samenstelling in het toestel aan:

$$d(\Sigma h y_k) + d(My_0) = -c y'_n dt \dots \dots \dots (27)$$

$$\text{Daar } M = M_0 - ct \text{ is, is } dM = -c dt, \dots \dots \dots (28)$$

en dus

$$\Sigma h \cdot dy_{gem.} + y_0 dM + M dy_0 = y'_n dM. \dots \dots (29)$$

Hierin is  $y_{gem.}$  de gemiddelde samenstelling van de vloeistof in de kolom. Deze samenstelling kan berekend worden (zie diss. VAN DIJK, pag. 69) en kan ook worden bepaald door de constructie van THORMANN<sup>1)</sup> voor het betreffende geval uit te voeren. Het blijkt dat  $y_{gem.}$  goed kan worden voorgesteld door

$$y_{gem.} = a^q y_0, \dots \dots \dots (30)$$

waarbij  $q$  dus door een afzonderlijke berekening bepaald wordt.

In vlg. (29) wordt nu (30) gesubstitueerd en ook (26), na toevoeging van de factor  $1 - R^n$  in het tweede lid van deze vergelijking, waardoor verkregen wordt

$$a^q \Sigma h dy_0 + M dy_0 = - (1 - R^n) (r+1) (1-a) y_0 dM, \dots (31)$$

of

$$\frac{dM}{M + a^q \Sigma h} = - \frac{dy_0}{(r+1)(1-a)(1-R^n)y_0} \dots \dots (32)$$

<sup>1)</sup> K. THORMANN, l.c.



Integratie hiervan geeft

$$\log \frac{M + a^q \Sigma h}{M_0 + a^q \Sigma h} = - \frac{1}{(r+1)(1-a)(1-R^n)} \log \frac{y_0}{y_0^0} \quad (33)$$

waarin  $M_0$  en  $y_0^0$  de hoeveelheid en de samenstelling in de kookflesch voorstellen op het oogenblik, waarop bovenaan de kolom met aftappen werd begonnen.

Hiervoor kan ook geschreven worden

$$\log \frac{y_0}{y_0^0} = (1-R^n)(r+1)(1-a) \log \frac{M_0 + a^q \Sigma h}{M + a^q \Sigma h} \quad (34)$$

Voor de berekening van fractie  $d$  wordt gesubstitueerd  $1-R^n = 0.92$ ,  $q=6$ ,  $M_0=385 \text{ cm}^3$ ,  $M=331 \text{ cm}^3$ ,  $\Sigma h=95 \text{ cm}^3$ .

Door probeeren zullen we de juiste waarde van  $a$  trachten te vinden. Daartoe wordt hier eerst gesubstitueerd  $a=0.9940$ , waarna wordt gevonden

$$y_0 = 1.0135 y_0^0.$$

$y_0^0$  is echter de samenstelling in de kookflesch, nadat de evenwichtsamenstelling tot de gewenschte graad is bereikt. Deze samenstelling is niet gelijk aan de beginsamenstelling  $y_a$ , die de normale samenstelling van zuurstof is, doch wordt bepaald door het verband

$$y_a (M_0 + \Sigma h) = y_0^0 (M_0 + a^q \Sigma h) \quad (35)$$

Voor fractie  $d$  geeft dit onder de genoemde omstandigheden  $y_0^0 = 1.0070 y_a$ . De samenstelling van fractie  $d$ ,  $y_d$ , volgt nu uit de vergelijking

$$H \times y_d + (M + a^q \Sigma h) y_0 = y_a (M_0 + \Sigma h) \quad (36)$$

waarin  $H$  ( $54 \text{ cm}^3$ ) de hoeveelheid van de fractie  $d$  is. Daar uit de vgl. (34) en (35) het verband tusschen  $y_0$  en  $y_a$  volgt, kan men met behulp van (36)  $y_d$  in  $y_a$  uitdrukken en vindt dan

$$y_d = 0.9013 y_a \quad (37)$$

Een gedeelte der bovengenoemde formules kan nu ook bij de berekening van fractie  $b$  gebruikt worden. Deze fractie werd verkregen, door aan het einde van rectificatie II, die aangevangen werd met  $336 \text{ cm}^3$  vloeistof, waarvan zich  $53 \text{ cm}^3$  in de kolom bevonden, de laatste  $37 \text{ cm}^3$  aan de kookflesch te onttrekken. Nadat



19 uren met gesloten kolom was gerectificeerd, werd de rectificatie met een terugloopverhouding 34.1 uitgevoerd.

Na substitutie van  $1-R^n = 0.716$ ,  $q = 11$ ,  $M_0 = 283 \text{ cm}^3$ ,  $M = 37 \text{ cm}^3$ ,  $\Sigma h = 53 \text{ cm}^3$ ,  $r = 34.1$  en  $a = 0.9940$  in de vgl. (34) en (35) wordt gevonden

$$y_b = 1.237 y_a \dots \dots \dots (38)$$

Bij de berekeningen is tot nu toe de aanwezigheid van  $O^{17}$  verwaarloosd. Naar alle waarschijnlijkheid zal de dampdruk van  $O^{16}O^{17}$  niet veel verschillen van het rekenkundig gemiddelde der dampdrukken van  $O^{16}O^{16}$  en  $O^{16}O^{18}$ . De  $O^{16}O^{17}$  zal dan in de rectificaties een half maal zoo veel geconcentreerd worden als de  $O^{16}O^{18}$ , terwijl de dichtheidsverschillen, die voor een bepaalde hoeveelheid  $O^{16}O^{17}$  optreden, de helft zijn van die voor een zelfde hoeveelheid  $O^{16}O^{18}$ . Dit heeft tengevolge dat de dichtheidsveranderingen, veroorzaakt door de aanwezigheid van  $O^{17}$  tijdens de rectificaties, bij de dichtheidsmetingen analoog zijn met die, veroorzaakt door de aanwezigheid van een een kwart maal zoo groote hoeveelheid  $O^{18}$ .

Stellen we de normale  $O^{18}$ -concentratie op  $1600 \times 10^{-6}$  en de  $O^{17}$ -concentratie op  $1/5$  hiervan, dan moeten we dus rekenen met

$$c_n = 1680 \times 10^{-6}.$$

Gebruiken we de resultaten genoemd in (37) en (38), dan wordt gevonden

$$c_d = c_n - 166 \times 10^{-6} \text{ (gemeten } c_n - 167 \times 10^{-6})$$

en

$$c_b = c_n + 398 \times 10^{-6} \text{ (gemeten } c_n + 446 \times 10^{-6}).$$

Substitueert men bij de berekening van fractie  $b$  voor  $a$  de waarde 0.9930, dan vindt men

$$y_b = 1.2832 y_a \text{ en } c_b = c_n + 476 \times 10^{-6}.$$

Worden de waarden van  $a$  zoo gekozen dat de berekeningen met de meetresultaten in overeenstemming zijn, dan vindt men uit de berekening van fractie  $d$  de waarde 0.9940 en uit die van fractie  $b$  de waarde 0.9934 en dus gemiddeld 0.9937.

De berekende waarde van  $a$  verandert sterk, wanneer men een andere oorspronkelijke  $O^{18}$ -concentratie aanneemt. De waarde van

$1 - a$ , die men dan berekent, is ongeveer omgekeerd evenredig met de grootte van deze concentratie. Zou de aanvangsconcentratie eens lager genomen worden, dan wordt bovendien de overeenstemming tusschen de waarden van  $1 - a$ , die men dan uit de dichtheden der fracties  $b$  en  $d$  berekent, beter.

Wordt  $c_n = 1000 \times 10^{-6}$  genomen, dan volgt uit de dichtheid van fractie  $d$  voor  $a$  de waarde 0.9900, en uit die van fractie  $b$  de waarde 0.9896.

Het is evenwel de vraag, of de hier uitgevoerde berekeningen met voldoende graad van nauwkeurigheid het gehouden rectificatieproces weergeven, om op grond van een slechtere of betere overeenkomst van de beide waarden, die voor  $1 - a$  berekend worden, de aanvankelijke concentratie van de  $O^{18}$  te kunnen vaststellen. Hoewel de  $O^{18}$ -concentratie  $1000 \times 10^{-6}$  in gewone zuurstof nog niet uitgesloten geacht moet worden (zie het resultaat van MUCKENTHALER, tabel VI), zullen we onze conclusies voor de verhouding van de dampspanningen van  $O^{16} O^{16}$  en  $O^{16} O^{18}$  baseeren op de tot nu toe in de literatuur als het meest juist aangenomen waarde  $1600 \times 10^{-6}$ .

De waarde van  $p_1/p_2$  kan nu met behulp van vgl. (14) berekend worden wanneer de grootte van  $e$  bekend is. Nemen we hiervoor de waarde, die bij de neonrectificaties bepaald is, nl. 0.53 (zie I, 8), dan wordt gevonden

$$\frac{p_1}{p_2} = 1.0118.$$

Het verschil van deze waarde met 1 zal ongeveer op 10 % nauwkeurig zijn, waarbij dan de aanvankelijke  $O^{18}$ -concentratie als juist is verondersteld. Deze opgave heeft, zooals vanzelf spreekt, betrekking op de temperatuur waarbij gerectificeerd werd. Deze bedroeg ongeveer  $87^\circ K$ .

Ons resultaat is in strijd met dat van KLAR en KRAUS<sup>1)</sup> (II, 8), die voor deze verhouding de waarde 1.05 vinden.

De mogelijkheid bestaat, dat de  $O^{18}$  zich tijdens de behandeling der zuurstof, tusschen het aftappen en de dichtheidsmetingen, heeft kunnen uitwisselen met zuurstofhoudende verbindingen waarmee het in aanraking is geweest. Dit wordt evenwel niet waarschijnlijk

<sup>1)</sup> R. KLAR en A. KRAUS, Naturw. 22, 119, 1934.

geacht in verband met de tamelijk goede overeenstemming der berekende waarden van  $a$  uit de dichtheden der fracties  $b$  en  $d$ , de overeenstemming in dichtheid der fracties  $a$  en  $d$  en de toename in dichtheid der fractie  $c$  ten opzichte van fractie  $b$ . De uitgangszuurstof voor rectificatie IV, waarvan fractie  $c$  afkomstig is, werd geruimen tijd in gashouders boven olie en in bussen bewaard.

Dat de  $O^{18}$ -concentratie zich niet wijzigt in water met een afwijkende  $O^{18}$ -concentratie, dat in een fleschje werd bewaard, kon door ons met eenige dichtheidsmetingen worden aangetoond.

De tijdens de zuiveringen toegevoegde hoeveelheden kaliumpermanganaat en bariumoxyde werden steeds zoo klein genomen, dat de afwijking der  $O^{18}$ -concentratie slechts enkele percenten zou kunnen bedragen, wanneer uitwisseling met de zuurstof van deze verbindingen mocht plaats vinden. De mogelijkheid bestaat nog, dat er uitwisseling van de zuurstof is geweest met de zuurstof van de glazen buis van de verbrandingsoven, waar de hooge temperatuur deze uitwisseling zou kunnen bevorderen.

#### § 7. Vooruitzichten voor verdere scheiding.

Om met eenige zekerheid directe metingen omtrent het dampspanningsverschil van  $O^{16}O^{16}$  en  $O^{16}O^{18}$  te kunnen doen zou men minstens een verschil van 1 % in de  $O^{18}$ -concentratie moeten bereiken. Dit zou namelijk een dampdrukverschil van bijna 0.2 m.m. bij het kookpunt geven, overeenkomende met een verschil in kookpunt van 0.0025 graad.

Om met een rectificatieapparaat een concentratie van 1 % in de kookflesch te bereiken, terwijl de vloeistof op de bovenste pan de normale samenstelling heeft, zou het apparaat 400 pannen moeten bezitten, terwijl dan de evenwichtsverdeling der samenstellingen in de kolom zou moeten bestaan. Dezelfde concentratie zou bereikt kunnen worden in ongeveer 50 rectificaties, wanneer deze op dezelfde wijze werden uitgevoerd als de rectificaties, die in dit hoofdstuk besproken zijn.

Wanneer de rectificaties mochten worden voortgezet, zou het echter aanbeveling verdienen een rectificatieapparaat te gebruiken, dat grooter hoeveelheden kan verwerken. Er zou dan met grooter terugloopverhouding gerectificeerd kunnen worden, waardoor de rectificaties belangrijker meer effect zouden kunnen hebben.



§ 8. *Reeds bereikte resultaten in de scheiding van de zuurstof-isotopen.*

Terwijl we ons bezighielden met de in dit hoofdstuk beschreven onderzoekingen zijn er eenige, voor het meerendeel beknopte, mededeelingen verschenen over de resultaten, die door anderen in de scheiding der zuurstofisotopen zijn bereikt. Zoo hebben KLAR en KRAUS<sup>1)</sup> zuurstof onderzocht, die afkomstig was van indamping van vloeibare zuurstof. Ze vinden een toename in  $O^{18}$ -concentratie van  $336 \times 10^{-6}$  en besluiten daaruit, dat de dampdruk van  $O^{16}O^{18}$  meer dan 5 % kleiner zou zijn dan die van  $O^{16}O^{16}$  bij het kookpunt, een resultaat dat dus met het onze in strijd is. Ook werd door hen een dichtheidsafwijking, corresponderende met een vermindering van  $50 \times 10^{-6}$  in de  $O^{18}$ -concentratie, gevonden in de zuurstof, die nog met de stikstof afgescheiden wordt uit een rectificatiekolom, zooals die in de industrie gebruikt wordt voor de bereiding van zuurstof. Dat er een klein verschil in dichtheid bestaat tusschen normale zuurstof en zuurstof, afkomstig van rectificatie van vloeibare lucht, werd bevestigd door SMITH<sup>2)</sup>.

Verschillende onderzoekers hebben een gedeeltelijke scheiding der zuurstofisotopen bemerkt bij electrolyse van water<sup>3)</sup>. Opgaven over de mate, waarin de  $O^{18}$  bij dit proces geconcentreerd wordt, loopen nogal uiteen. Het meest vertrouwenwekkend lijkt ons het resultaat van SELWOOD, TAYLOR, HIPPLE, en BLEAKNEY<sup>4)</sup>, die 117 l water electrolyseerden tot 1 cm<sup>3</sup> en 10 % toename in de  $O^{18}$ -concentratie vaststelden, waaruit voor de fractionneeringsfactor de waarde 1.0088 volgt. Deze fractionneeringsfactor stelt hier voor de verhouding der concentraties van de  $O^{18}$  in het water tot die in de geëlectrolyseerde zuurstof.

Ook is reeds opgemerkt, dat rectificatie van water, behalve een scheiding in de waterstofisotopen, ook een scheiding der zuurstof-

<sup>1)</sup> R. KLAR en A. KRAUS, l.c.

<sup>2)</sup> E. R. SMITH, Journ. of Chem. Phys. 2, 298, 1934.

<sup>3)</sup> E. W. WASHBURN, E. P. SMITH en M. FRANDSEN, Bur. of Standards, Journ. of Res. 11, 453, 1933.

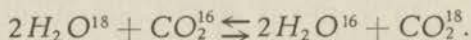
C. H. GREENE en R. J. VOSKUYL, J. A. C. S. 56, 1649, 1934.

<sup>4)</sup> P. W. SELWOOD, H. S. TAYLOR, J. A. HIPPLE Jr. en W. BLEAKNEY, J. A. C. S. 57, 642, 1935.



isotopen tengevolge heeft <sup>1)</sup>). Door WAHL en UREY <sup>2)</sup>) wordt opgegeven, dat de dampdrukverhouding van  $H_2O^{16}$  tot  $H_2O^{18}$  varieert van 1.012 tot 1.008 in het gebied tusschen 11°C en 46°C. De metingen zijn gedaan door deuteriumvrij water te laten indampen bij de verschillende temperaturen en de dichtheden van de residu's te onderzoeken.

Een mogelijkheid, waaraan in de laatste tijd weer meer de aandacht wordt geschonken, is de scheiding door middel van chemische reacties. Door UREY en GREIFF <sup>3)</sup>) werden de concentreringsfactoren voor verschillende isotopen in verschillende reacties berekend. Zoo werd een concentreringsfactor 1.047 berekend voor de reactie



waarbij de  $O^{18}$  zich iets in de  $CO_2$  concentreert. Dit laatste werd experimenteel bevestigd door WEBSTER, WAHL en UREY <sup>4)</sup>), die tevens een goede numerieke overeenstemming vonden met de door UREY en GREIFF berekende waarde van de concentreringsfactor. Wanneer men een dergelijk proces weet te combineren tot een samengesteld proces (I, 2), zou hiermee voor de zuurstofisotopen een scheidingsapparaat met een behoorlijke scheidingsgraad verkregen zijn.

<sup>1)</sup> G. N. LEWIS en R. E. CORNISH, J. A. C. S. 55, 2616, 1933.

<sup>2)</sup> M. H. WAHL en H. C. UREY, Journ. of Chem. Phys. 3, 411, 1935.

<sup>3)</sup> H. C. UREY en L. J. GREIFF, J. A. C. S. 57, 321, 1935.

<sup>4)</sup> L. A. WEBSTER, M. H. WAHL en H. C. UREY, Journ. of Chem. Phys. 3, 129, 1935.

### HOOFDSTUK III.

#### Beschouwingen omtrent de verhouding van de dampdrukken van isotopen.

§ 1. *De verhouding van de dampdrukken van éénatomige isotopen.*

Uit de vgl. van CLAPEYRON-CLAUSIUS kan men de volgende dampspanningsvergelijking voor de vaste stof afleiden:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_p}{R} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_c dT + i + a. \quad (39)$$

Hierin is  $\lambda_0$  de verdampingswarmte van de stof bij het absolute nulpunt in cal./mol,  $C_p$  de soortelijke warmte bij constante druk van 1 mol. van het gas (voor éénatomige stoffen  $\frac{5}{2} R$  cal/gr mol),  $C_c$  de soortelijke warmte van het condensaat onder de druk van de verzadigde damp, terwijl  $a$  een correctieterm is, die aangebracht moet worden, wanneer de damp afwijkingen van de ideale-gaswet vertoont.

De z.g.n. dampdrukconstante  $i$  van vgl. (39) is een integratieconstante. Men kan haar grootte afleiden met behulp van statistische beschouwingen.

FOWLER en STERNE<sup>1)</sup> hebben de dampdrukconstanten van één- en twee-atomige stoffen afgeleid en voor éénatomige stoffen gevonden

$$i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \dots \dots \dots (40)$$

in overeenstemming met de op klassieke wijze afgeleide formules<sup>2)</sup>. Hiervoor kan men schrijven

$$i = a + \frac{3}{2} \ln m \dots \dots \dots (41)$$

<sup>1)</sup> R. H. FOWLER en T. E. STERNE, *Rev. of Mod. Phys.* **4**, 635, 1932.

<sup>2)</sup> O. SACKUR, *Ann. der Phys.* (4) **40**, 67, 1913.

H. TETRODE, *Ann. der Phys.* (4) **38**, 434 en **39**, 255, 1912.

O. STERN, *Phys. Zeitschr.* **14**, 629, 1913.

waarin  $a$  een universele constante is en  $m$  thans het atoomgewicht zal voorstellen.

De soortelijke warmte van ééncatomige vaste stoffen kan men voorstellen met behulp van de formule van DEBIJE. Wanneer de soortelijke warmte door een bepaalde waarde van  $\Theta$  gekarakteriseerd kan worden, is de dubbelintegraal uit vgl. (39) een functie van  $\Theta/T$ , die in tabelvorm gegeven wordt in LANDOLT-BÖRNSTEIN en in Handbuch der Physik, deel X, pag. 369.

Voor deze functie zullen we schrijven

$$\frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_c dT = -\frac{F}{T} \dots \dots \dots (42)$$

De benodigde waarden van  $F/T$  werden steeds grafisch uit de tabellenwaarden geïnterpoleerd.

Thans zal vgl. (39) gebruikt worden om de verhouding van de dampdrukken van twee isotopen af te leiden. De grootheden, betrekking hebbende op de lichtste isotoop, zullen van de index 1 worden voorzien, terwijl de grootheden, die op de zwaarste isotoop betrekking hebben, van de index 2 worden voorzien. Wanneer vgl. (39) nu éénmaal met index 1 opgeschreven wordt en éénmaal met index 2, en de beide vergelijkingen daarna van elkaar worden afgetrokken, krijgt men

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\lambda_{01} - \lambda_{02}}{RT} + \frac{F_1 - F_2}{RT} + i_1 - i_2 + a_1 - a_2 \dots \dots (43)$$

Voor  $\lambda_0$  kan geschreven worden:

$$\lambda_0 = -V_0 - \epsilon_0^t \dots \dots \dots (44)$$

Hierin is  $\epsilon_0^t$  de translatie-nulpuntsenergie van de atomen in de vaste stof en  $V_0$  de potentieele energie bij het absolute nulpunt. Deze potentieele energie wordt geacht nul te zijn voor een oneindige onderlinge afstand der atomen.

Nu is dus

$$\lambda_{01} - \lambda_{02} = -(V_{01} - V_{02}) - (\epsilon_{01}^t - \epsilon_{02}^t) \dots \dots \dots (45)$$

Veelal wordt nu aangenomen, dat twee isotopen in het rooster

dezelfde krachten ondervinden, omdat alle aanwezige ladingen dezelfde zijn en dus  $V_{01} = V_{02}$  genomen.

De berekening der translatie-nulpuntsenergie kan geschieden met behulp van de theorie van DEBIJE. Men vindt dan

$$\varepsilon_0^t = \frac{9}{8} R \Theta, \dots \dots \dots (46)$$

zoodat gesubstitueerd kan worden

$$\lambda_{01} - \lambda_{02} = -\frac{9}{8} R (\Theta_1 - \Theta_2) \dots \dots \dots (47)$$

Volgens (41) is

$$i_1 - i_2 = \frac{3}{2} \ln \frac{m_1}{m_2} \dots \dots \dots (48)$$

Wat de correctieterm  $a_1 - a_2$  betreft, zij opgemerkt, dat deze te verwaarloozen zal zijn, wanneer de tweede viriaalcoëfficiënt van de toestandsvergelijking,  $B$ , voor de beide isotopen niet te veel verschilt en de dampdrukken van de beide isotopen niet te veel uiteenloopen, wat in de regel het geval zal zijn, met uitzondering van waterstof en deuterium<sup>1</sup>). Deze term zal dan ook weggelaten worden.

Wanneer nu de waarden van  $\Theta_1$  en  $\Theta_2$  bekend zijn, kunnen alle grootheden in formule (43) berekend worden, daar immers  $F/T$  een functie van  $\Theta/T$  is.

Teneinde de verhouding van de beide waarden van  $\Theta$  te bepalen, wordt nu aangenomen, dat de krachten, die de atomen op elkaar uitoefenen, voor beide isotopen dezelfde zijn en dat de optredende roostertrillingen harmonisch zijn. Wanneer dit het geval is, zullen de overeenkomstige trillingen van de beide isotopen in frequentie slechts een factor verschillen, die gelijk is aan de wortel uit de

verhouding der massa's. Daar in de theorie van DEBIJE  $\Theta = \frac{h \nu_{max.}}{k}$  is, kunnen we neerschrijven

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (49)$$

<sup>1</sup>) Zie voor de berekening van  $\alpha$  (IV, 4).



Voor formule (43) kan dan geschreven worden

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{3}{8} \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{T} + \frac{F}{RT} \left( \frac{\Theta_1}{T} \right) - \frac{F}{RT} \left( \frac{\Theta_2}{T} \right) + \frac{3}{8} \ln \frac{m_1}{m_2}, \quad (50)$$

waarbij het verband tusschen  $\Theta_1$  en  $\Theta_2$ , uitgedrukt in (49), in acht genomen moet worden. Het rechter lid van (50) levert steeds positieve waarden op, wat dus wil zeggen, dat de lichtste isotoop de hoogste dampspanning heeft. Wanneer de vaste stof geen nulpuntsenergie bezat, zou de eerste term in het tweede lid van (50) wegvallen en de uitdrukking daardoor negatief worden.

In formule (50) kan men het verschil der beide functies  $F$  ook in een reeks ontwikkelen, waardoor men de formule voor de dampspanningsverhouding van ééname isotopen verkrijgt in de vorm, waarin ze door LINDEMANN is gegeven<sup>1)</sup>. Voor niet te groote waarden van  $\Theta/T$  verkrijgt men dan in eerste benadering

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{3}{40} \left( 1 - \frac{m_1}{m_2} \right) \frac{\Theta^2}{T^2} \cdot \dots \dots \dots (51)$$

## § 2. *Involed van de nulpuntsenergieën der electronen op de verdampingswarmte.*

In de vorige paragraaf zijn de berekeningen uitgevoerd met de veronderstelling, dat de verdampingswarmten der isotopen slechts zouden verschillen, doordat de nulpuntsenergieën der atomen in de vaste stof voor de beide isotopen niet dezelfde zouden zijn. Er bestaat evenwel nog een mogelijkheid waardoor er een verschil in deze verdampingswarmten zou kunnen optreden, en wel wanneer verschil aanwezig is tusschen de nulpuntsenergieën der electronen in het condensaat en in het vrije atoom en wanneer dit verschil massa-afhankelijk zou zijn. Hoewel hieromtrent thans nog niets positiefs bekend is, kunnen toch enkele mogelijkheden genoemd worden, die tot een verschil der electronen-nulpuntsenergieën zouden kunnen leiden.

1°. Wanneer, zooals het geval is bij waterstof en deuterium, de atoomvolumina der isotopen verschillen, mag men niet meer aannemen dat de electriche velden, waarin de electronen zich bewegen, voor de beide isotopen in de gecondenseerde toestand

<sup>1)</sup> F. A. LINDEMANN, Phil. Mag. 38, 173, 1919.

geheel dezelfde zullen zijn. Dit zal dan ook de nulpuntsenergieën der electronen in de vaste toestand der stof doen verschillen, welk verschil in dat der verdampingswarmten tot uiting zal komen.

2°. Volgens de klassieke quantentheorie van BOHR heeft de meebeweging van de kern invloed op de energieniveau's der electronen. Door de onderlinge storing in de gecondenseerde toestand moet men de mogelijkheid niet uitgesloten achten, dat de invloed van deze meebeweging, althans voor de buitenste electronen, gedeeltelijk opgeheven wordt, doordat deze electronen niet meer met één bepaalde kern in wisselwerking zijn.

We wijzen hierop omdat, wanneer dit effect mocht bestaan, het hierdoor veroorzaakte kleine verschil der nulpuntsenergieën zich op gevoelige wijze laat gelden in het verschil der verdampingswarmten. Wanneer we b.v. zouden aannemen, dat de electronenenergieën van waterstof en deuterium dezelfde zouden zijn in de gecondenseerde toestand, terwijl in de gastoestand de verschillen gelijk zouden zijn aan die in het vrije atoom volgens de theorie van BOHR, dan kunnen we voor de hierdoor veroorzaakte bijdrage in  $\lambda_{02} - \lambda_{01}$  berekenen 169.5 cal/mol. Voor  $Ne^{20}$  en  $Ne^{22}$  vindt men onder dezelfde voorwaarden 0.766 cal/mol, beantwoordende aan het verschil voor één electron per atoom.

Het spreekt vanzelf, dat de hiergenoemde extreme veronderstelling niet juist zal zijn. Ze werd hier gemaakt om de maximale invloed te bepalen, die door deze oorzaak zou kunnen optreden.

### § 3. *Verhouding van de dampdrukken van tweeatomige isotopen.*

Voor de berekening van de verhouding van de dampdrukken van isotopen in tweeatomige stoffen, kunnen we weer uitgaan van formule (39). We zullen veronderstellen, dat de vibratie nog geen bijdrage levert in de soortelijke warmte van gas en condensaat.  $C_p$  wordt dan  $\frac{1}{2}R$  cal/gr mol.

Volgens FOWLER en STERNE<sup>1)</sup> moeten we voor de dampdrukconstante van tweeatomige stoffen schrijven

$$i = \ln \frac{8\pi^2 J k^{7/2} (2\pi M)^{3/2}}{h^5} + \ln \frac{G_g}{G_c} \dots \dots (52)$$

<sup>1)</sup> R. H. FOWLER en T. E. STERNE, l.c.

Hierin is  $J$  het traagheidsmoment en  $M$  het gewicht van het molecuul,  $G_g$  is het statistisch gewicht van de laagste rotatietoestand in de gasfase en  $G_c$  het statistisch gewicht van de laagste „rotatietoestand“ der moleculen in de vaste stof.

Voor de door FOWLER en STERNE nagegane gevallen blijkt de grootheid  $G_g/G_c$  niet te verschillen voor twee isotopen, zoodat ze in deze beschouwingen geen rol speelt.

Wanneer we veronderstellen, dat de onderlinge afstanden der atomen in het molecuul voor twee isotopen dezelfde is, kan men afleiden, dat het traagheidsmoment evenredig is met de gereduceerde massa  $\mu$ , die gedefinieerd wordt door

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}, \dots \dots \dots (53)$$

waarin  $m_a$  en  $m_b$  de massa's der atomen zijn, waaruit het molecuul is opgebouwd.

Voor het verschil in dampdrukconstante van twee isotopen wordt dus gevonden

$$i_1 - i_2 = \ln \frac{\mu_1}{\mu_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{M_1}{M_2} \dots \dots \dots (54)$$

Voor het geval, dat  $m_a$  en  $m_b$  niet te veel verschillen (b.v. voor  $O^{16}O^{16}$  en  $O^{16}O^{18}$ ), kan men in goede benadering schrijven

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{M_1}{M_2}, \dots \dots \dots (55)$$

en dus wordt dan

$$i_1 - i_2 = \frac{3}{2} \ln \frac{M_1}{M_2} \dots \dots \dots (56)$$

In het geval der tweeatomige stof is het moeilijk om de soortelijke warmte der vaste stof goed te analyseeren. Wanneer we eens zouden aannemen, dat de rotatievrijheidsgraad der moleculen in de vaste stof volledig verloren zou zijn gegaan, dan kunnen we weer, zooals bij de éénatomige stoffen, de functie  $F/T$  volgens DEBIJE be-



rekenen en vinden dan voor de verhouding van de dampspanningen

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{3}{8} \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{T} + \frac{F_1 - F_2}{RT} + \frac{5}{2} \ln \frac{M_1}{M_2} \dots (57)$$

Deze formule verschilt alleen van die voor ééncatomige stoffen, doordat nu in plaats van  $\frac{3}{2} \ln \frac{m_1}{m_2}$  de term  $\frac{5}{2} \ln \frac{M_1}{M_2}$  optreedt. Dit heeft tengevolge, dat de uitdrukking (57) bij de temperaturen, waar eenige dampspanning optreedt, negatief wordt, zoodat dan de lichtste isotoop de kleinste dampspanning zou hebben; dit blijkt uit tabel X, waar berekeningen worden gegeven, die betrekking hebben op  $O^{16}O^{16}$  en  $O^{16}O^{18}$ .

TABEL X.

Verhouding van de dampdrukken van $O^{16}O^{16}$ en $O^{16}O^{18}$ volgens (57)	
$\Theta/T$	$\ln \frac{p_1}{p_2}$
3.00	-0.0241
4.00	+0.0049
5.00	+0.0278

Uit de tabel blijkt, dat  $\ln(p_1/p_2)$  voor ongeveer  $T > \Theta/4$  negatief wordt. Boven deze temperatuur zou  $O^{16}O^{16}$  dus de kleinste dampspanning moeten bezitten. De waarde van  $\Theta$  voor zuurstof is bij lage temperaturen ongeveer 90.

#### § 4. De invloed der libratie op de verhouding van de dampdrukken.

PAULING<sup>1)</sup> heeft er reeds op gewezen, dat de in de vorige paragraaf gemaakte veronderstelling omtrent de soortelijke warmte niet juist zal zijn, maar dat in de vaste stof, in plaats van rotatie, een oscillerende rotatie, ook libratie genoemd, zal optreden. Wanneer dit het geval is, moet de soortelijke warmte van de vaste stof

<sup>1)</sup> L. PAULING, Phys. Rev. (2) 36, 430, 1930.



samengesteld zijn uit een DEBIJE-term en één of twee EINSTEIN-functies (zie PAULING, ook FOWLER en STERNE, l.c.). Deze libratie zal een nulpuntsenergie  $\epsilon_0^i = h\nu_0$  bezitten, waarin volgens PAULING

$$\nu_0 = \frac{1}{\pi} \left( \frac{V}{J} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (58)$$

is. Hierbij wordt de potentiaal, die het molecuul tracht te richten, gelijk aan  $V(1 - \cos 2\varphi)$  gesteld, waarin  $\varphi$  de afwijkingshoek uit de evenwichtsstand voorstelt. Wanneer weer wordt aangenomen, dat het verloop van deze potentiaal voor de beide isotopen dezelfde is, is voor twee isotopen met de traagheidsmomenten  $J_1$  en  $J_2$

$$\epsilon_{02}^i = \epsilon_{01}^i \left( \frac{J_1}{J_2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (59)$$

Wil men nu het verschil der verdampingswarmten bij het absolute nulpunt berekenen, dan moet men dus eerst weten welk gedeelte van de soortelijke warmte door een DEBIJE-functie en welk gedeelte door EINSTEIN-functies moet worden voorgesteld. Is dit bekend, dan zal men voor het verschil der verdampingswarmten een grootere waarde berekenen dan in het geval, dat men de soortelijke warmte slechts met één DEBIJE-functie tracht te beschrijven, omdat het verschil der nulpuntsenergieën in het eerste geval steeds grooter is. Naar alle waarschijnlijkheid blijft de uitdrukking voor  $\ln(p_1/p_2)$  steeds positief, wanneer een term voor de libratie wordt opgenomen. In hoofdstuk II werd gevonden, dat deze grootte voor de zuurstofisotopen bij 87°K positief is. Dit resultaat moet dus als een steun voor de juistheid van de veronderstelling van PAULING worden beschouwd.

#### § 5. De mogelijke invloed der vibraties op de verhouding van de dampdrukken.

De vibratie bezit een nulpuntsenergie, waarvan men mag aannemen, dat ze in eerste benadering voor de gecondenseerde toestand dezelfde zal zijn als voor het vrije molecuul. Wanneer deze gelijkheid bestaat, is het duidelijk, dat de vibratie geen bijdrage in het verschil van de verdampingswarmten bij het absolute nulpunt van twee isotopen kan geven.

De mogelijkheid bestaat echter, dat de nulpuntsenergie van de vibratie in de beide toestanden niet gelijk is, omdat in de gecondenseerde toestand de vibratie-niveau's belangrijk gestoord kunnen worden. Dat de vibratie-toestanden van gas en condensaat soms verschillen, wordt door enkele waarnemingen aangetoond, waarvan we noemen, de verschuiving van het absorptie-spectrum van water ten opzichte van dat van waterdamp <sup>1)</sup> en het verschil in de RAMAN-lijnen van water en waterdamp, zoowel bij gewoon als bij „zwaar” water waargenomen <sup>2)</sup>.

Zal een verschil in de nulpuntsenergieën van gas en condensaat optreden, dan is daartoe noodig, dat het potentiaalverloop in gas en condensaat niet hetzelfde is. We zullen nu veronderstellen, dat de potentiaal  $V$ , die de attractie van de atomen in het vrije molecuul karakteriseert, bij de condensatie overgaat in een gelijkvormige potentiaal  $aV$ , waarin  $a$  dus een constante is, die weinig van één verschilt.

De nulpuntsenergieën in gasvormige en gecondenseerde toestand noemen we  $\epsilon_0^{vg}$  en  $\epsilon_0^{vc}$ . We kunnen dan schrijven

$$\epsilon_{01}^{vg} = k \sqrt{\frac{V}{M_1}}, \dots \dots \dots (60)$$

en

$$\epsilon_{01}^{vc} = k \sqrt{\frac{aV}{M_1}}, \dots \dots \dots (61)$$

waarin  $k$  een constante is.

Voor de bijdragen van de vibratie-nulpuntsenergieën in  $\lambda_{01} - \lambda_{02}$  vinden we

$$\begin{aligned} (\epsilon_{01}^{vg} - \epsilon_{01}^{vc}) - (\epsilon_{02}^{vg} - \epsilon_{02}^{vc}) &= k \sqrt{\frac{V}{M_1}} - k \sqrt{\frac{aV}{M_1}} - \left( k \sqrt{\frac{V}{M_2}} - k \sqrt{\frac{aV}{M_2}} \right) \\ &= \epsilon_{01}^{vg} (1 - \sqrt{a}) \left( 1 - \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \right) \dots \dots \dots (62) \end{aligned}$$

De beide factoren, waarmee  $\epsilon_{01}^{vg}$  vermenigvuldigd moet worden,

<sup>1)</sup> Zie CL. SCHAEFFER en F. MATOSSI, Das Ultrarote Spektrum, Berlin, 1930, pag. 242.

<sup>2)</sup> D. H. RANK, K. D. LARSEN en E. R. BORDNER, Journ. of Chem. Phys. 2, 464, 1934.

zullen meestal klein zijn, doch  $\epsilon_{01}^{eg}$  is in de regel groot, zoodat (62) volstrekt niet te verwaarloozen behoeft te zijn. Voor waarden van  $a$  kleiner dan 1 zal de bijdrage in  $\lambda_{01} - \lambda_{02}$  positief worden, waardoor dus  $\ln(p_1/p_2)$  negatief zou kunnen worden, wanneer de term, afkomstig van de vibraties, de andere termen zou overheerschen.

We moeten onze resultaten nu substitueeren in (43), die evengoed voor tweeatomige stoffen geldt, en welke luidt:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\lambda_{01} - \lambda_{02}}{RT} + \frac{F_1}{RT} - \frac{F_2}{RT} + i_1 - i_2 \dots \quad (43)$$

We moeten hierin  $\lambda_{02} - \lambda_{01}$  berekenen uit

$$\lambda_{02} - \lambda_{01} = V_{01} - V_{02} + \epsilon_{01}^t \left( 1 - \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \right) + \epsilon_{01}^l \left( 1 - \sqrt{\frac{J_1}{J_2}} \right) \dots \quad (63)$$

$\epsilon_0^t$  is de translatie-nulpuntsenergie in de vaste stof.  $-V_0$  is hier de arbeid, die we moeten verrichten om 1 mol van de vaste stof, die geen translatie- of libratie-nulpuntsenergie zou bezitten, bij het absolute nulpunt in de gastoestand zonder translatie- of rotatie-energie te doen overgaan. De term  $V_{01} - V_{02}$  bevat dus, behalve een mogelijk primair verschil in de roosterpotentialiaal, de eventueele bijdrage voor de vibratie [vgl. (62)] en de bijdrage, afkomstig van de electronen-nulpuntsenergieën.

Het verdient opmerking, dat de verschillende in dit hoofdstuk beschouwde energieën, die tot de verdampingswarmte van een stof bijdragen, niet als onderling onafhankelijk beschouwd mogen worden.

Zoo zal b.v. een verandering in de nulpuntsenergieën der electronen weer een wijziging in de attractiepotentialiaal van de atomen in het molecuul tengevolge hebben. Ter wille van een eenigszins duidelijke schematisering van de verschillende oorzaken, die het verschil in de verdampingswarmten van twee isotopen bepalen, is hieraan aanvankelijk geen aandacht geschonken.

Thans staan nog te weinig gegevens ter beschikking om  $\lambda_{01} - \lambda_{02}$  uit form. (63) te berekenen. Ook is het onderling verband tusschen de functies  $F_1/T$  en  $F_2/T$  onbekend, zoolang geen nadere gegevens omtrent de libratie ter beschikking staan. Het verschil der damp-

drukconstanten is van vgl. (43) in het algemeen het eenige wat bekend is.

Het moet daarom van groot belang geacht worden, om in de gevallen, waarin dit mogelijk is, de verhouding van de dampdrukken van twee isotopen of verbindingen van isotopen te bepalen. Hiermee toch wordt een gegeven verkregen, dat verband houdt met verschillende belangrijke eigenschappen der stoffen.

---



## HOOFDSTUK IV.

### Dampdrukmetingen van Isotopen.

#### § 1. Inleiding.

Voor de theoretische beschouwingen omtrent het verschil in dampdruk van isotopen is het van belang te weten of de dampdrukconstante  $i$  van de theoretische dampdrukformule (III, 1) de theoretische waarde heeft. Voor neon was dit reeds nagegaan door CLUSIUS <sup>1)</sup>. Met gebruikmaking van zijn metingen van de soortelijke warmte, bepaalde hij de waarden van  $\lambda_0$  en  $i$  in de dampdrukvergelijking uit de dampdrukmetingen van CROMMELIN en GIBSON <sup>2)</sup>. Wanneer  $\lambda_0$  en  $i$  zoodanig werden bepaald, dat de metingen zoo goed mogelijk werden voorgesteld met de theoretische formule, werd gevonden:

$$\lambda_0 = 447.5^5 \text{ cal/mol en } i = 0.39^6 \pm 0.04^0,$$

waarbij de eenheid van druk de atmosfeer was. De waarde, die men volgens de theorie voor de dampdrukconstante van gewoon neon moet verwachten, is

$$i = -1.587 + \frac{3}{2} \log m = 0.370 \dots \dots (64)$$

Teneinde nauwkeurig na te gaan of de dampdrukconstante van gewoon neon de theoretische waarde heeft, werd besloten opnieuw dampdrukmetingen van gewoon neon uit te voeren.

Nu neon van verschillende isotopensamenstelling ter beschikking stond, was de mogelijkheid aanwezig om de in Hoofdstuk III vermelde formules voor de dampdrukverhouding van twee isotopen te toetsen. Weliswaar waren nog geen monsters der zuivere isotopen voorhanden, maar men zou toch de dampdrukken der verschillende fracties met voldoende zekerheid kunnen extrapoleeren naar die van de zuivere isotopen met de massa's 20 en 22.

Voor een mengsel van isotopen moet men verwachten, dat het de eigenschappen zal hebben, die in de thermodynamica eigen-

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS, Zeitschr. f. Phys. Chemie, B 4, 1, 1929.

<sup>2)</sup> C. A. CROMMELIN en R. O. GIBSON, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N<sup>o</sup>. 185b.

schappen van een ideaal mengsel worden genoemd. Daarom was het van belang na te gaan, hoe de dampdruk van de isotopensamenstelling afhankelijk is.

Tenslotte was het ook voor de beoordeeling der neonrectificaties van belang, dat de dampdrukken van neon als functie van temperatuur en samenstelling bepaald werden.

De metingen van de dampdruk der verschillende neonfracties werden gedaan, door het verschil van de dampdruk te bepalen met de dampdruk van gewoon neon. Daarbij werd gebruik gemaakt van het in de volgende paragraaf beschreven apparaat; hiermee zijn ook de dampdrukmetingen van gewoon neon uitgevoerd.

## § 2. Meetapparatuur.

In het algemeen is het niet gemakkelijk dampdrukmetingen van mengsels goed uit te voeren, daar het moeilijkheden oplevert, om er voor te zorgen, dat het evenwicht tusschen de vloeistof- en de dampfase volledig is ingesteld. Wanneer dit nog niet het geval is, zal de dampdruk voortdurend blijven veranderen, waarbij het tengevolge van de constructie van het dampspanningsapparaat zeer lang kan duren, voor het evenwicht is bereikt. Bovendien is het moeilijk de juiste samenstelling van de vloeistof te kennen, omdat deze als regel voor de vloeistofphase en de dampfase verschillend is. Wanneer dan ook dampdrukmetingen van mengsels worden uitgevoerd, blijken deze vaak slecht reproduceerbaar te zijn, hetgeen we bij metingen met mengsels van waterstofisotopen hebben geconstateerd. Bij mengsels van neonisotopen was dit evenwel niet het geval, tengevolge van het feit, dat één enkelvoudige condensatie of verdamping niet in staat is een wijziging van beteekenis in de samenstelling van de vloeistof teweeg te brengen. De dampdrukmetingen konden dan ook worden uitgevoerd, alsof ze plaats vonden met een enkelvoudige stof. Ze bleken dan reproduceerbaar te zijn binnen de meetnauwkeurigheid, wanneer gezorgd werd, dat slechts een klein gedeelte van het neon in het dampspanningstoestel zich tijdens de metingen in de gasfase bevond.

Om de differentiaalmetingen van de dampdruk met nauwkeurigheid te kunnen uitvoeren, moet er een zeer goed warmtecontact bestaan tusschen de beide dampspanningsreservoirs. Men ziet dit

in, wanneer men bedenkt, dat b.v. bij het kookpunt van neon de dampdruk met 2 mm per honderdste graad verandert. Wil men dus, dat het dampdrukverschil tusschen de beide reservoirs minder dan 0.02 mm verandert, dan mag het temperatuurverschil tusschen deze reservoirs niet meer dan 0.0001 graad veranderen. Een gelijktijdige verandering in de temperatuur der reservoirs zal het dampdrukverschil ook beïnvloeden, doch in veel geringere mate.

Het vereischte evenwicht in de temperatuur werd verkregen door als dampspanningsreservoirs twee uithollingen in één blok koper te nemen. Voor de verbinding van deze uithollingen met de glazen dampspanningsbuisjes werd gebruik gemaakt van verbindingsbuisjes van chroomijzer, die aan het eene uiteinde aan het glas waren gelascht en met het andere uiteinde in de uithollingen waren gesoldeerd. Daar chroomijzer niet direct aan koper gesoldeerd kan worden, moest vooraf nog een laagje koper op het chroomijzer worden gelascht.

Na eenige experimenten bleek, dat deze constructie lekvrij was te krijgen. De wanden van de uithollingen in het blok koper waren vertind, om lekken, veroorzaakt door een eventueele poreusheid van het blok, tegen te gaan.

Van te voren was nog een andere constructie geprobeerd, waarbij dunwandige glazen dampspanningsreservoirs in twee uithollingen van één blok koper waren geplaatst. De constructie met chroomijzer bleek een beter warmtecontact te waarborgen, wat zich uitte in een veel snellere instelling van de evenwichtsdruk.

Bij vroegere metingen van de dampdruk van neon werd van de waterstofdampcryostaat gebruik gemaakt, om daarmee de temperaturen boven  $20.5^{\circ}\text{K}$  te bereiken. In deze cryostaat is de temperatuur niet zoo goed constant als in een vloeistofcryostaat. Om deze reden werd, daar we toch over een voldoende hoeveelheid neon beschikten, een neonbad gebruikt. Het gebruikte neon was als lichtste fractie aan de rectificaties van gewoon neon onttrokken en werd in het rectificatieproces niet meer gebruikt.

Het gebruikte toestel, dat afgebeeld is in fig. 8, bestaat uit een enkelvoudig glas  $G$ , dat weer omgeven is door een vacuumglas. Dit vacuumglas wordt vóór de metingen met waterstof gevuld, waardoor het mogelijk is om in  $G$  neon te condenseeren. Wanneer



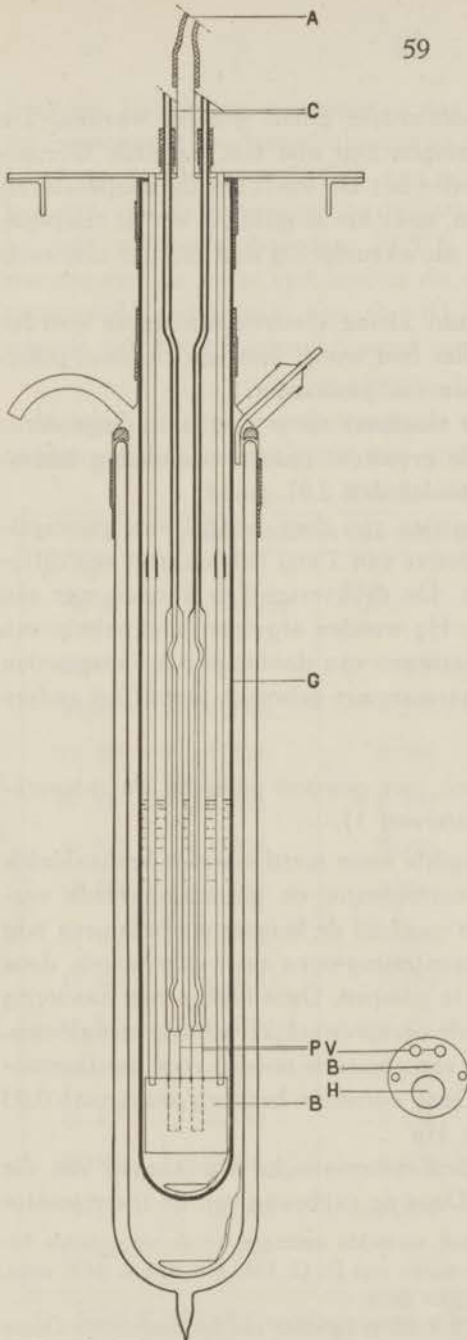


Fig. 8. Neoncryostaat voor differentiaalmetingen van de dampspanning.

een voldoende hoeveelheid neon is gecondenseerd, wordt de waterstof uit de cryostaat gestookt, terwijl het neon door middel van een stookspiraal op de gewenste temperatuur gebracht wordt. De temperatuur van het neon wordt daarna geregeld, door met behulp van een oliemanometer de druk constant te houden.

Het glas *G* bevat het blok koper, waarin de dampspanningsreservoirs zijn aangebracht. Het is door middel van twee verbindingsbuisjes van nieuwzilver aan de kap van de cryostaat opgehangen. De glazen capillairen van de dampspanningsbuisjes zijn met behulp van caoutchoucslang door de kap van de cryostaat geleid, zoodat deze verbinding voldoende veerend is.

Het blok koper is voorzien van een gat *H*, waarin een platinathermometer geplaatst is. Deze thermometer was gecalibreerd bij de temperaturen van vloeibare waterstof en van de waterstofdampcryostaat.

In dit laatste gebied moet de nauwkeurigheid van de



calibratie op twee à drie honderdste graad gesteld worden. De metingen van de dampspanningen zijn alle met dezelfde thermometer, Pt 61, uitgevoerd, zoodat het zin heeft om de temperaturen wat nauwkeuriger op te geven, daar het mogelijk is om de temperatuurverschillen met grootere nauwkeurigheid dan die der calibratie te bepalen.

Naast het blok koper is een kleine electromagnetische roerder aangebracht. Het neon van het bad wordt met een Siemens-pomp afgepompt en teruggeleid naar een gashouder.

De metingen zijn zoowel in vloeibaar als in vast neon uitgevoerd. De temperatuurvariaties in de cryostaat tijdens een meting bedragen, ook in het vaste neon, minder dan 0.01 graad.

De beide dampspanningsbuisjes zijn door middel van glascapillairen, die een inwendige diameter van 2 mm hebben, met een differentiaalmanometer verbonden. De drukverschillen kunnen met een nauwkeurigheid van 0.02 mm Hg worden afgelezen met behulp van een kathetometer. Voor de metingen van de dampdruk van gewoon neon is één der dampspanningsreservoirs gebruikt, terwijl het andere geëvacueerd werd gehouden.

§ 3. *Dampspanningsmetingen van gewoon neon bij de temperaturen van vloeibare waterstof* <sup>1)</sup>.

Het voor de metingen gebruikte neon werd tevoren herhaaldelijk gezuiverd door middel van condensatie en gefractionneerde verdamping. Tijdens de metingen werd bij de laagste temperaturen nog gecontroleerd of vluchtige verontreinigingen aanwezig waren, door een gedeelte van het neon af te pompen. Deze bleken niet aanwezig te zijn, daar de druk weer op de oorspronkelijke waarde terugkwam.

Bij de laagste drukken was een correctie noodig voor het thermomoleculair drukverschil <sup>2)</sup>. Deze correctie bedroeg maximaal 0.03 mm bij een druk van 0.5 mm Hg.

De meetresultaten vertoonden systematische afwijkingen van die van CROMMELIN en GIBSON. Daar de calibratie van de thermometer

<sup>1)</sup> Bij de verder in dit hoofdstuk vermelde metingen en de uitgevoerde berekeningen heb ik veel hulp ondervonden van D. G. DILLENUS, nat. phil. cand. Hiervoor betuig ik hem mijn hartelijke dank.

<sup>2)</sup> Deze correctie werd door G. SCHMIDT, assistent van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, berekend uit metingen, die door hem waren uitgevoerd. Ik betuig hem daarvoor mijn dank.

beneden 20.5°K nauwkeuriger is dan bij hogere temperaturen en de correctie op de dampdrukvergelijking voor de afwijking van de ideale-gaswet beneden 20.5°K nog verwaarloosd kan worden, werd besloten, om de constanten in de dampdrukvergelijking met behulp van de metingen beneden 20.5°K te bepalen. De soortelijke warmte van de vaste stof kan in dit gebied tamelijk goed worden voorgesteld met behulp van  $\Theta = 63$  <sup>1)</sup>). Wanneer de theoretische waarde van  $i$  werd gebruikt, werd voor  $\lambda_0$  gevonden

$$\lambda_0 = 445.9^0 \text{ cal/mol.}$$

In tabel XI zijn de gemeten en de berekende waarden van  $\log p$  opgegeven. De overeenkomst kan goed genoemd worden.

TABEL XI.

Dampdrukken van neon beneden 20.5°K.				
$T$ in °K	$p$ in cm Hg	$^{10}\log p_{gem.}$	$^{10}\log p_{ber.}$	$^{10}\log \frac{p_{ber.}}{p_{gem.}}$
20.45 <sup>6</sup>	3.795	0.579	0.579	$\pm 0.000$
20.31 <sup>5</sup>	3.486	0.542	0.543	+0.001
19.79 <sup>2</sup>	2.488	0.396	0.395	-0.001
19.45 <sup>5</sup>	1.964	0.293	0.297	+0.004
19.15 <sup>3</sup>	1.585	0.200	0.204	+0.004
18.58 <sup>6</sup>	1.071	0.030	0.028	-0.002
18.15 <sup>8</sup>	0.758	-0.120	-0.115	+0.005
17.97 <sup>1</sup>	0.670	-0.174	-0.178	-0.004
17.26 <sup>2</sup>	0.379	-0.421	-0.434	-0.013
16.93 <sup>3</sup>	0.267	-0.574	-0.559	+0.015
16.16 <sup>5</sup>	0.130	-0.886	-0.871	+0.015
15.92 <sup>8</sup>	0.107	-0.979	-0.974	+0.005
15.11 <sup>9</sup>	0.048 <sup>5</sup>	-1.314	-1.346	-0.032
15.08 <sup>8</sup>	0.046	-1.337	-1.361	-0.024

<sup>1)</sup> Door K. CLUSIUS werden nieuwe metingen van de soortelijke warmte van vast neon gedaan, die goed met de vroegere metingen overeenstemmen. Zeitschr. f. Phys. Chemie, B. 31, 459, 1936.

Bij de laagste temperaturen treden de grootste afwijkingen van de berekende waarden op, wat zeer zeker veroorzaakt wordt door de geringere relatieve nauwkeurigheid van de drukmetingen in dit gebied.

Uit de metingen valt dus te concluderen, dat in de theoretische dampdrukvergelijking voor neon de dampdrukconstante de theoretische waarde heeft. Daar in een  $\log p, 1/T$ -diagram de meetpunten zeer goed op een rechte lijn liggen, kan men de dampdruk van neon tuschen 15 en 20.5°K voorstellen met behulp van de formule

$${}^{10}\log p_{em} = -\frac{111.76}{T} + 6.0424 \dots \dots \dots (65)$$

§ 4. *Dampspanningsmetingen van neon boven 20.5°K.*

De in de vorige paragraaf vermelde metingen werden nog met behulp van een differentiaalmanometer uitgevoerd. Drukverschillen, grooter dan 7 cm Hg, konden evenwel met deze manometer niet afgelezen worden. Om deze reden moest voor de metingen boven 20.5°K het dampspanningsreservoir op een gesloten manometer worden aangesloten. Wel vonden de metingen nu plaats met een dampvolumen, dat vele malen grooter was dan in de regel bij dampdrukmetingen het geval is, doch door het goede warmtecontact van het dampspanningsreservoir met het bad leverde dit geen bezwaren op.

In tabel XII zijn de dampdrukken van vast neon opgegeven. De metingen zijn afkomstig van drie verschillende meetdagen. Weer werd nagegaan of de resultaten in overeenstemming met de theoretische dampdrukformule voor de vaste stof zijn. De soortelijke warmte van de vaste stof werd in dit gebied niet met  $\theta = 63$  berekend, doch ontleend aan de metingen van CLUSIUS<sup>1)</sup>. Thans werd ook een correctie voor afwijkingen van de ideale-gaswet aangebracht. Uit vgl. (4) van het proefschrift van VAN DIJK<sup>2)</sup> werd de volgende formule voor  $\alpha$  afgeleid:

$$\alpha = -\int_0^p \frac{B}{RT} dp + \int_0^T \frac{Bp}{RT^2} dT - \int_0^T \frac{p}{RT} \frac{dB}{dT} dT \dots \dots (66)$$

De benodigde  $B$ -waarden werden ontleend aan de dissertatie

1) K. CLUSIUS, Zeitschr. f. Phys. Chemie, B. 4, 1, 1929.

2) H. VAN DIJK, Proefschrift, Leiden, 1935.



van VAN LAMMEREN<sup>1)</sup>). De integralen werden langs grafische weg bepaald.

TABEL XII.

Dampdrukken van vast neon boven 20.5°K					
$T$ in °K	$p_{gem.}$ in cm Hg	$10 \log p_{gem.}$	$\alpha$	$10 \log p_{ber.}$	$10 \log \frac{p_{ber.}}{p_{gem.}}$
24.30 <sup>3</sup>	28.990	1.4622	0.0109	1.4535	-0.0087
24.02 <sup>3</sup>	25.503	1.4066	0.0099	1.3995	-0.0071
23.87 <sup>7</sup>	23.875	1.3779	0.0094	1.3696	-0.0083
23.53 <sup>5</sup>	20.345	1.3085	0.0083	1.3002	-0.0083
23.37 <sup>2</sup>	18.851	1.2753	0.0079	1.2667	-0.0086
22.93 <sup>2</sup>	15.081	1.1784	0.0066	1.1734	-0.0050
22.75 <sup>0</sup>	13.900	1.1430	0.0061	1.1340	-0.0090
22.17 <sup>5</sup>	10.253	1.0109	0.0046	1.0046	-0.0063
22.12 <sup>3</sup>	10.044	1.0019	0.0045	0.9927	-0.0092
21.73 <sup>9</sup>	8.120	0.9096	0.0035	0.9023	-0.0073
21.16 <sup>8</sup>	5.860	0.7679	0.0023	0.7619	-0.0060

Uit de laatste kolom van tabel XII blijkt, dat er een systematische afwijking bestaat tusschen de waargenomen en berekende waarden van de dampdruk. Deze afwijkingen zijn te groot, om geheel op rekening van de onnauwkeurigheid van de temperatuurcalibratie geschoven te kunnen worden, daar de uitkomsten van deze calibratie dan ongeveer 0.04 graad te laag zouden moeten zijn.

Door de waarde van  $\lambda_0$  iets te verlagen zou een betere overeenstemming verkregen kunnen worden. Dit heeft echter weinig zin, omdat de onnauwkeurigheid van de metingen der soortelijke warmte en van de temperatuurcalibratie heel goed de afwijkingen kunnen veroorzaken. Wordt de soortelijke warmte b.v. met  $\theta = 63$  berekend, dan ontstaat reeds een goede overeenstemming van gemeten en berekende waarden.

De resultaten der dampdrukmetingen van vloeibaar neon zijn

<sup>1)</sup> J. A. VAN LAMMEREN, Proefschrift, Leiden, 1935.



verzameld in tabel XIII. Deze waarnemingen werden op twee meetdagen gedaan. Ze stemmen onderling goed overeen.

Met behulp van de vergelijking van CLAPEYRON kunnen uit de metingen de verdampingswarmten en de smeltwarmte bij het tripelpunt worden afgeleid.

Men kan nl. voor de vgl. van CLAPEYRON,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_c)}, \dots \dots \dots (67)$$

wanneer  $v_c$  verwaarloosd wordt en wanneer gebruik gemaakt wordt van de vergelijking

$$pv_g = RT + Bp \dots \dots \dots (68)$$

schrijven

$$\frac{d \ln p}{dT^{-1}} = -\frac{\lambda}{R} \left(1 - \frac{Bp}{RT}\right) \dots \dots \dots (69)$$

TABEL XIII.

Dampdrukken van vloeibaar neon.		
$T$ in °K	$p$ in cm Hg	$^{10}\log p$
27.08 <sup>9</sup>	75.429	1.87754
27.04 <sup>8</sup>	74.598	1.87273
26.88 <sup>1</sup>	70.913	1.85073
26.81 <sup>6</sup>	69.515	1.84208
26.63 <sup>7</sup>	65.752	1.81791
26.57 <sup>2</sup>	64.498	1.80955
26.40 <sup>8</sup>	60.790	1.78383
26.29 <sup>9</sup>	59.065	1.77133
26.15 <sup>6</sup>	56.147	1.74933
25.98 <sup>6</sup>	53.044	1.72790
25.82 <sup>2</sup>	50.569	1.70381
25.66 <sup>7</sup>	48.093	1.68208
25.52 <sup>3</sup>	45.682	1.65975
25.35 <sup>2</sup>	43.106	1.63454
25.17 <sup>3</sup>	40.513	1.60759
24.99 <sup>8</sup>	38.011	1.57991
24.73 <sup>8</sup>	34.635	1.53952
24.60 <sup>6</sup>	32.974	1.51817

TABEL XIV.

Dampdrukken van neon.		
$T$ in °K	$^{10}\log p$	$p$ in cm Hg
15.00	-1.406	0.039 vast
16.00	-0.942	0.114 ..
17.00	-0.534	0.292 ..
18.00	-0.169	0.678 ..
19.00	0.159	1.44 ..
20.00	0.454	2.84 ..
21.00	0.7240	5.30 ..
22.00	0.9696	9.32 ..
23.00	1.1946	15.65 ..
24.00	1.4026	25.27 ..
25.00	1.5810	38.11 vloeib.
26.00	1.7290	53.58 ..
27.00	1.8674	73.69 ..

Voor  $1 - \frac{Bp}{RT}$  wordt bij het tripelpunt van neon de waarde 1.031 berekend. Uit de helling van de dampspanningslijn in een  $\log p$ ,  $1/T$ -diagram wordt nu voor de verdampingswarmte van de vaste stof bij het tripelpunt gevonden 501 cal/mol. Voor de verdampingswarmte van de vloeistof bij het tripelpunt wordt 428 cal/mol gevonden, zoodat de smeltwarmte van gewoon neon bij het tripelpunt 73 cal/mol moet bedragen.

Tenslotte geven we in tabel XIV nog de waarden van de dampdrukken voor geheele waarden van de temperaturen aan, afgeleid uit de  $\log p$ ,  $1/T$ -figuur van de dampspanningslijn.

Voor het kookpunt van neon werd 27.11°K gevonden. De temperatuur van het tripelpunt werd niet afzonderlijk bepaald en is ook niet met groote nauwkeurigheid uit de dampspanningslijn te bepalen. De door CROMMELIN en GIBSON gevonden waarde, 24.57°K, is evenwel niet in strijd met onze metingen.

§ 5. *Dampspanningsmetingen van neon van verschillend atoomgewicht.*

Van vier verschillende soorten neon, die de atoomgewichten

TABEL XV.

Dampdrukverschillen van neon met atoomgew. 20.574 en gewoon neon		
$T$ in °K	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.183} - p_{20.574}$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^\circ K}}$
27.15 <sup>8</sup>	0.546	1.044
26.60 <sup>7</sup>	0.470	0.897
25.85 <sup>4</sup>	0.385	0.736
24.89 <sup>2</sup>	0.299	0.572
24.31 <sup>5</sup>	0.309	0.591
23.83 <sup>4</sup>	0.255	0.488
23.30 <sup>8</sup>	0.204	0.390
22.75 <sup>6</sup>	0.167	0.319
21.97 <sup>2</sup>	0.116	0.222

TABEL XVI.

Dampdrukverschillen van neon met atoomgew. 20.574 en gewoon neon		
$T$ in °K	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.183} - p_{20.574}$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^\circ K}}$
27.09 <sup>0</sup>	0.538	1.029
26.48 <sup>9</sup>	0.463	0.885
25.71 <sup>0</sup>	0.381	0.728
24.71 <sup>8</sup>	0.284	0.543
24.29 <sup>9</sup>	0.311	0.595
23.87 <sup>9</sup>	0.258	0.493
23.36 <sup>7</sup>	0.218	0.417
22.70 <sup>8</sup>	0.164	0.313
21.89 <sup>1</sup>	0.117	0.224
20.88 <sup>4</sup>	0.068	0.130

20.043, 20.574, 20.663 en 21.157 hadden, werden de verschillen in dampdruk met gewoon neon (atoomgew. 20.183) gemeten. De meetresultaten zijn weergegeven in de tabellen XV tot en met XX. Door de gemeten verschillen in een grafiek uit te zetten werd het verschil bij  $27^{\circ}\text{K}$ ,  $\Delta p_{27^{\circ}\text{K}}$ , hieruit geïnterpoleerd. In de tabellen worden

TABEL XVII.

Dampdrukverschillen van neon met atoomgew. 21.157 en gewoon neon		
$T$ in $^{\circ}\text{K}$	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.183} - p_{21.157}$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^{\circ}\text{K}}}$
27.06 <sup>0</sup>	1.354	1.016
26.41 <sup>6</sup>	1.157	0.868
25.71 <sup>1</sup>	0.969	0.727
24.75 <sup>9</sup>	0.750	0.563
24.30 <sup>3</sup>	0.784	0.588
23.88 <sup>5</sup>	0.663	0.497
23.38 <sup>5</sup>	0.543	0.407
22.76 <sup>5</sup>	0.416	0.312
21.90 <sup>2</sup>	0.284	0.213
20.68 <sup>1</sup>	0.155	0.116

TABEL XIX.

Dampdrukverschillen van neon met atoomgew. 20.043 en gewoon neon		
$T$ in $^{\circ}\text{K}$	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.043} - p_{20.183}$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^{\circ}\text{K}}}$
27.11 <sup>3</sup>	0.217	1.028
26.55 <sup>1</sup>	0.189	0.896
25.90 <sup>5</sup>	0.162	0.768
24.91 <sup>7</sup>	0.126	0.597

TABEL XVIII.

Dampdrukverschillen van neon met atoomgew. 21.157 en gewoon neon		
$T$ in $^{\circ}\text{K}$	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.183} - p_{21.157}$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^{\circ}\text{K}}}$
20.45 <sup>8</sup>	0.140	0.105
20.20 <sup>0</sup>	0.121	0.090 <sup>8</sup>
19.92 <sup>8</sup>	0.102	0.076 <sup>5</sup>
19.65 <sup>0</sup>	0.085	0.063 <sup>8</sup>
19.33 <sup>7</sup>	0.067	0.050 <sup>3</sup>
19.01 <sup>5</sup>	0.054	0.040 <sup>5</sup>
18.64 <sup>4</sup>	0.040	0.030 <sup>0</sup>

TABEL XX.

Dampdrukverschillen van neon met atoomgew. 20.663 en gewoon neon		
$T$ in $^{\circ}\text{K}$	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.183} - p_{20.663}$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^{\circ}\text{K}}}$
27.12 <sup>5</sup>	0.670	1.031
26.51 <sup>1</sup>	0.579	0.891
25.78 <sup>4</sup>	0.479	0.739
24.84 <sup>8</sup>	0.369	0.568
24.30 <sup>4</sup>	0.382	0.588
23.89 <sup>5</sup>	0.325	0.500
23.39 <sup>0</sup>	0.260	0.400
22.75 <sup>5</sup>	0.201	0.309
21.91 <sup>1</sup>	0.137	0.211
20.87 <sup>4</sup>	0.087	0.134

ook de waarden van  $\Delta p / \Delta p_{27^{\circ}\text{K}}$  opgegeven. Het blijkt nu, dat wanneer de waarden van  $\Delta p / \Delta p_{27^{\circ}\text{K}}$  als functie van de temperatuur in een grafiek uitgezet worden, deze waarden voor alle fracties op een gemeenschappelijke curve liggen. Dit wil zeggen, dat men de verschillende curven voor  $\Delta p$  als functie van  $T$  uit één van hen kan afleiden, door de ordinaten met een geschikte waarde te vermenigvuldigen.

In fig. 9 zijn de verschillende waarden van  $\Delta p / \Delta p_{27^{\circ}\text{K}}$  als functie

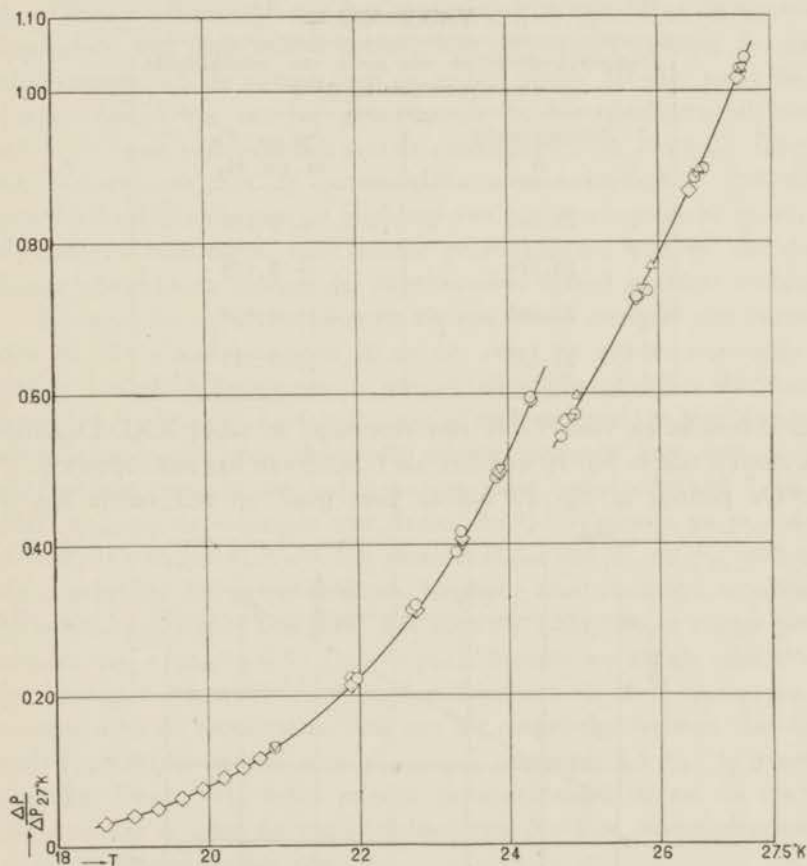


Fig. 9.  $\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^{\circ}\text{K}}}$  voor neon met verschillende atoomgewichten.

- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ○ $p_{20.183} - p_{20.574}$ | △ $p_{20.043} - p_{20.183}$ |
| ◇ $p_{20.183} - p_{21.157}$ | ▽ $p_{20.183} - p_{20.663}$ |



van de temperatuur uitgezet. Men ziet, dat de curve een onderbreking vertoont in de omgeving van het tripelpunt. Dit wordt veroorzaakt door een verschil in de tripelpunten van de verschillende neonfracties. Hierop zullen we nog nader terugkomen in § 10.

§ 6. *De verandering van de dampdruk van neon met het atoomgewicht.*

De in de vorige paragraaf genoemde waarden van de damp-

TABEL XXI.

Dampdrukverschillen van neon van verschillende atoomgewichten bij 27°K.	
Atoomgewicht A	$P_{20.183} - P_A$ in cm Hg
20.043	- 0.211
20.574	+ 0.523
20.663	+ 0.650
21.157	+ 1.333

drukverschillen voor 27°K zijn vereenigd in tabel XXI. Dezelfde waarden zijn in fig. 10 uitgezet als functie van het atoomgewicht.

De punten in fig. 10 blijken zeer goed op een rechte lijn te

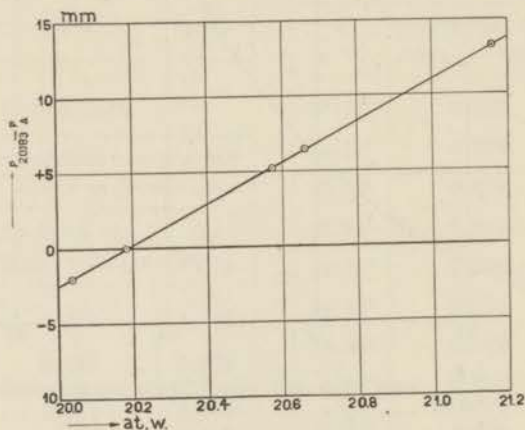


Fig. 10. Dampdrukverschillen van neon met verschillende atoomgewichten bij 27°K.

liggen, zoodat we hieruit mogen concludeeren, dat bij 27°K de dampdruk van neon lineair met het atoomgewicht verandert. Uit hetgeen in de vorige paragraaf is vermeld volgt nu, dat dit geldt voor elke willekeurige temperatuur. Immers

$$\Delta p_T = \Delta p_{27^\circ\text{K}} \cdot \frac{\Delta p_T}{\Delta p_{27^\circ\text{K}}}$$

Daar  $\Delta p_T / \Delta p_{27^\circ\text{K}}$  onafhankelijk is van het atoomgewicht, moet  $\Delta p_T$  lineair afhankelijk van het atoomgewicht zijn. Wat de nauwkeurigheid van deze relatie betreft, kan opgemerkt worden, dat de afwijkingen van de punten van de rechte in fig. 10 niet meer bedragen dan 3 0/00 van het geëxtrapoleerde dampdrukverschil tusschen de beide neonisotopen met de atoomgewichten 20 en 22. Daar dit overeenkomt met de gezamenlijke onnauwkeurigheid van de gasdichtheidsbepalingen ter bepaling van het atoomgewicht en van de dampdrukmetingen, moet hieruit geconcludeerd worden, dat de lineaire betrekking binnen de meetnauwkeurigheid gevolgd wordt.

Wanneer we neon beschouwen als een binair mengsel van isotopen met de atoomgewichten 20 en 22, volgt uit het bovenstaande, dat de dampdruk lineair van de samenstelling afhankelijk is, wat men steeds verondersteld heeft voor een ideaal mengsel<sup>1)</sup>. Het dampspanningsverschil voor de beide zuivere isotopen kan dan door extrapolatie bepaald worden. Gewoon neon bevat evenwel 3 0/00  $\text{Ne}^{21}$  volgens de metingen van BLEAKNEY<sup>2)</sup>. Wanneer nu  $p_{21}$ , de dampdruk van zuiver  $\text{Ne}^{21}$ , het gemiddelde is van  $p_{20}$  en  $p_{22}$ , zullen de conclusies, die getrokken zijn, hierdoor niet gewijzigd worden. Wanneer  $p_{21}$  wordt berekend met formule (50), wordt echter gevonden:  $p_{21} - p_{22} = 0.45 (p_{20} - p_{22})$ . Nemen we dit als juist aan en rekenen we eens, dat  $\text{Ne}^{21}$  in dezelfde mate als  $\text{Ne}^{22}$  was geconcentreerd bij de rectificaties, dan zou dit tengevolge hebben, dat de geëxtrapoleerde waarde voor  $p_{20} - p_{22}$  ongeveer 1,5 0/00 te groot zou zijn. Daar  $\text{Ne}^{21}$  zeker minder geconcentreerd is, zal de fout, die gemaakt is door de aanwezigheid van  $\text{Ne}^{21}$  te verwaarloozen, in werkelijkheid kleiner zijn.

Een omstandigheid, die nog aanleiding tot fouten zou kunnen geven, is, dat bij de dampdrukmetingen steeds een gedeelte van het

<sup>1)</sup> VAN DER WAALS—KOHNSTAMM, Lehrbuch der Thermo- und Kalorimetrie II, 56.

<sup>2)</sup> W. BLEAKNEY, Phys. Rev. (2) 43, 1056, 1933.

neon in de gastoestand en een gedeelte in de vloeistoestand is. Daarbij zal de samenstelling van de vloeistof iets verschillen van de gemiddelde samenstelling. Door de hoeveelheid vloeistof veel groter dan die van de damp te nemen, kan dit verschil klein gehouden worden. Bij onze metingen was hoogstens 10 % van het gebruikte neon in de gastoestand. Onder de meest ongunstige omstandigheden kan de samenstelling van de vloeistof dan 0.0015 van de gemiddelde samenstelling van vloeistof en damp verschillen. De atoomgewichten van de vloeistof kunnen dus maximaal 0.003 hebben afgeweken van de gemiddelde waarde, die opgegeven wordt. Ook deze omstandigheid kan de resultaten dus niet belangrijk beïnvloed hebben.

Uit de waarden van tabel XXI werd afgeleid, dat voor 27°K geldt:

$$p_A = p_{20} - 2.731 y \quad (p \text{ in cm Hg}), \dots (70)$$

waarin  $y$  de molaire concentratie van het  $Ne^{22}$  is in neon met het atoomgewicht  $A$ . De waarde van  $p_{20}$  bij 27°K is 73.94 cm Hg.

#### § 7. Bepaling van het atoomgewicht van neon uit de dampdruk.

De resultaten van § 6 bieden de mogelijkheid, om het atoomgewicht van een willekeurige neonfractie te bepalen uit het dampdrukverschil, dat dit neon met gewoon neon heeft.

Op deze wijze werd het atoomgewicht bepaald van de zware fractie van rectificatie XIV (I, 6). In tabel XXII zijn de metingen vermeld. In de derde kolom van deze tabel is opgegeven, welke waarde van  $\Delta p / \Delta p_{27^\circ K}$  uit fig. 9 voor de bijbehorende temperatuur

TABEL XXII.

Dampdrukverschillen van neon van onbekend atoomgewicht met gewoon neon.			
$T$ in °K	$\Delta p$ (in cm Hg) $p_{20.183} - p_A$	$\frac{\Delta p}{\Delta p_{27^\circ K}}$	$\Delta p_{27^\circ K}$
27.09 <sup>8</sup>	0.840	1.023	0.821
26.70 <sup>4</sup>	0.763	0.931	0.820
26.20 <sup>0</sup>	0.668	0.818	0.817



wordt afgelezen. In de laatste kolom wordt de hiermee uit de metingen berekende waarde van  $\Delta p_{27^\circ\text{K}}$  opgegeven.

Met behulp van de gemiddelde waarde voor  $\Delta p_{27^\circ\text{K}}$ , nl. 0.819 cm wordt in de grafiek van fig. 10 voor het atoomgewicht een waarde van 20.78<sup>5</sup> afgelezen.

Daar deze methode van atoomgewichtsbepaling berust op de vroegere methode (I, 7), gaan systematische fouten, die deze methode eventueel zouden aankleven, op de nieuwe methode over. Het atoomgewicht kan overigens nagenoeg met de nauwkeurigheid van de oude methode bepaald worden. Een voordeel is daarbij, dat veel minder tijd en moeite vereischt zijn dan bij de bepaling met behulp van gasdichtheidsballons, zoodat het aanbeveling verdient, om in de toekomst van de nieuwe methode gebruik te maken.

#### § 8. *Verhouding van de dampdrukken van de isotopen van neon in de vaste toestand.*

In hoofdstuk III zijn de formules voor de verhouding van de dampdrukken van twee isotopen besproken. We zullen deze formules aan het waarnemingsmateriaal toetsen. Daartoe moeten uit de metingen de waarden van  $^{10}\log(p_1/p_2)$  afgeleid worden, hetgeen op de volgende wijze geschiedt. Uit fig. 9 wordt voor een bepaalde temperatuur de waarde van  $\Delta p/\Delta p_{27^\circ\text{K}}$  afgelezen. Hieruit kan  $\Delta p$  onmiddellijk worden berekend voor de beide isotopen, daar  $\Delta p_{27^\circ\text{K}}$  bekend is (70). De absolute waarden van de dampdrukken der zuivere isotopen bij de verschillende temperaturen worden bepaald met behulp van de dampdrukken van gewoon neon, opgegeven in § 4. De aldus te berekenen waarden van  $^{10}\log(p_1/p_2)$  zijn opgegeven in de tweede kolom van tabel XXIII. In de derde kolom zijn de waarden opgegeven, die berekend werden met formule (50) van hoofdstuk III. In deze berekening werd  $\Theta_1 = 63.0$  en  $\Theta_2 = 63.0 \times (20/22)^{1/2} = 60.0$  genomen.

Het blijkt, dat er een belangrijk verschil tusschen de gemeten en de berekende waarden is, zooals ook te zien is in fig. 11, waar, in een  $^{10}\log(p_1/p_2)$ ,  $1/T$ -figuur, de uit de metingen afgeleide waarden door  $\square$  worden voorgesteld en curve II de waarden, berekend met formule (50), verbindt.

Er werd getracht een betere aansluiting tusschen de formule en



de meetresultaten te verkrijgen, door de constanten in vgl. (50) een eenigszins gewijzigde waarde te geven. Zoo werd curve III van fig. 11 berekend, door  $\theta_1 = 63.0$  en  $\theta_2 = 59.8$  te nemen. Men ziet, dat de bijzondere vorm van deze curve niet voldoet. Ook werd nagegaan of mogelijk de door CLUSIUS opgegeven verandering van  $\theta$  met de temperatuur de oorzaak zou kunnen zijn van de afwijking.

TABEL XXIII.

Verhouding van de dampdrukken van de isotopen van neon in de vaste toestand.			
$T$ in °K	$^{10}\log \frac{p_1}{p_2}$ uit metingen	$^{10}\log \frac{p_1}{p_2}$ uit vgl. (50)	$^{10}\log \frac{p_1}{p_2}$ uit vgl. (71)
20.00	0.0341 <sup>4</sup>	0.02878	0.03398
20.50	0.0324 <sup>5</sup>		
21.00	0.0313 <sup>3</sup>	0.02629	0.03124
21.50	0.0300 <sup>6</sup>		
22.00	0.0290 <sup>6</sup>	0.02424	0.02897
22.50	0.0279 <sup>8</sup>		
23.00	0.0269 <sup>7</sup>	0.02247	0.02699
23.50	0.0259 <sup>1</sup>		
24.00	0.0250 <sup>9</sup>	0.02092	0.02526
24.50	0.0244 <sup>4</sup>		

Het bleek evenwel, dat een verandering van  $\theta$  de resultaten niet zoo sterk beïnvloed, wanneer de verhouding  $\theta_1/\theta_2$  dezelfde blijft.

De resultaten der experimenten waren wel voor te stellen door aan formule (50) een term  $0.475/RT$  toe te voegen ( $0.104/T$  in de  $^{10}\log$ ), zoodat de formule dan luidt:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{9/8 R(\theta_1 - \theta_2) + 0.475}{RT} + \frac{F}{RT} \left( \frac{\theta_1}{T} \right) - \frac{F}{RT} \left( \frac{\theta_2}{T} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{m_1}{m_2} \quad (71)$$

De hiermee berekende waarden zijn in de laatste kolom van tabel

XXIII opgenomen en worden in fig. 11 door curve I, die goed met de uit de metingen berekende waarden overeenstemt, voorgesteld. Ook de metingen beneden  $20^{\circ}\text{K}$ , die wegens hun geringe relatieve nauwkeurigheid niet in de berekeningen zijn opgenomen, stemmen met formule (71) overeen. Uit deze vergelijking volgt nu, dat het verschil der verdampingswarmten bij het absolute nulpunt niet gelijk is aan  $9/8 \cdot R (\theta_1 - \theta_2) = 6.703 \text{ cal/mol}$ , doch dat dit bedraagt  $\lambda_{02} - \lambda_{01} = 7.178 \text{ cal/mol}$ . Voor deze afwijking zijn twee verklaringen mogelijk:

1°. Bij de afleiding van de formule is verondersteld  $V_{01} = V_{02}$ . Wanneer we nu aannemen, dat  $V_{01} - V_{02} = 0.475 \text{ cal/mol}$  is, zou dit overeenkomen met de toegevoegde term. Dit zou betekenen, dat de atomen van de zware isotoop iets sterker in het rooster gebonden

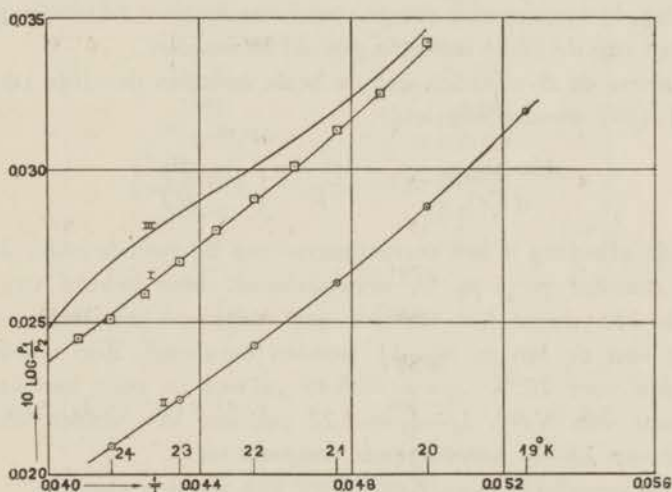


Fig. 11.  $10 \log p_1/p_2$  voor vast neon.

worden dan die van de lichte isotoop. Daar  $V_0$  ongeveer  $-590 \text{ cal/mol}$  bedraagt, is het relatieve verschil slechts 1 op 1250, zoodat we niet behoeven te verwachten, dat de waarde van  $\theta_1/\theta_2$  door deze oorzaak merkbaar zal worden beïnvloed.

Een klein verschil in de roosterpotentialen kan op de volgende wijze verklaard worden. Het is bekend, dat het volumen van een vaste stof toeneemt met de energie-inhoud. Tengevolge van de aanwezigheid van de nulpuntsenergie is de energie-inhoud van  $\text{Ne}^{20}$  bij

het absolute nulpunt groter dan die van  $Ne^{22}$ , zoodat het ook waarschijnlijk is, dat het atoomvolumen van  $Ne^{20}$  iets groter dan dat van  $Ne^{22}$  zal zijn. Is dit het geval, dan is het ook zeer waarschijnlijk, dat de kracht, waarmee de lichte isotoop in het rooster gebonden is, iets kleiner is dan de overeenkomstige kracht voor de zware isotoop.

2°. Men zou kunnen aannemen, dat de formule voor de nulpuntsenergie in de theorie van DEBIJE numeriek niet geheel juist is. Wanneer de nulpuntsenergie 7 % groter is dan door de formule van DEBIJE wordt weergegeven, is daarmee de supplementaire term ook verklaard.

Waarschijnlijk zullen de onder 1° en 2° genoemde oorzaken beide optreden, waarbij het moeilijk uit te maken zal zijn, welke van de twee de meeste invloed heeft.

Uit fig. 11 kunnen nog eenige conclusies omtrent de verdampingswarmten van de beide isotopen getrokken worden.

Wanneer de  $B$ -waarden van de beide isotopen dezelfde zijn, kan uit vgl. (69) worden afgeleid:

$$\frac{d \ln (p_1/p_2)}{dT^{-1}} = - \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{R} \left( 1 - \frac{Bp}{RT} \right) \dots \dots (72)$$

Bij de afleiding is een correctieterm van de tweede orde, die optreedt doordat  $p_1 \neq p_2$  is, verwaarloosd. Met behulp van deze formule kan direct het verschil der verdampingswarmten uit de helling van de lijn in fig. 11 worden berekend. Zoo wordt b.v. gevonden voor 20°K:  $\lambda_2 - \lambda_1 = 5.49$  cal/mol en even beneden het tripelpunt van  $Ne^{20}$ :  $\lambda_2 - \lambda_1 = 4.22$  cal/mol. We vinden dus een afname van  $\lambda_2 - \lambda_1$  met stijgende temperatuur.

Uit de vergelijking van KIRCHHOFF kan worden afgeleid

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_{p \text{ gas}} - c_e + \frac{\lambda p}{RT^2} \left( B - T \frac{dB}{dT} \right) \dots \dots (73)$$

Hieruit volgt, wanneer de waarden van  $B$  en  $dB/dT$  voor de beide isotopen dezelfde zijn, daar  $c_{p \text{ gas } 1} = c_{p \text{ gas } 2}$ , in goede benadering

$$\frac{d(\lambda_2 - \lambda_1)}{dT} = c_{e1} - c_{e2} \dots \dots \dots (74)$$

De bovengenoemde waarden voor  $\lambda_2 - \lambda_1$  geven nu in verband met deze laatste vergelijking aan, dat de soortelijke warmte van de

vaste stof voor de zware isotoop groter is dan die voor de lichte isotoop, wat in overeenstemming is met de waarden van  $\theta_1$  en  $\theta_2$ , die bij de berekeningen gebruikt zijn.

§ 9. *Verhouding van de dampdrukken van de isotopen van neon in de vloeibare toestand.*

Voor de vloeistof werden de waarden van  $^{10}\log(p_1/p_2)$  op dezelfde wijze berekend als voor de vaste stof. De resultaten der berekeningen zijn in tabel XXIV vermeld. In fig. 12 zijn de berekende

TABEL XXIV.

Verhouding van de dampdrukken van de isotopen van neon in de vloeibare toestand.	
$T$ in °K	$^{10}\log \frac{p_1}{p_2}$
24.70	0.01932
25.00	0.01896
25.50	0.01826
26.00	0.01764
26.50	0.01707
27.00	0.01645

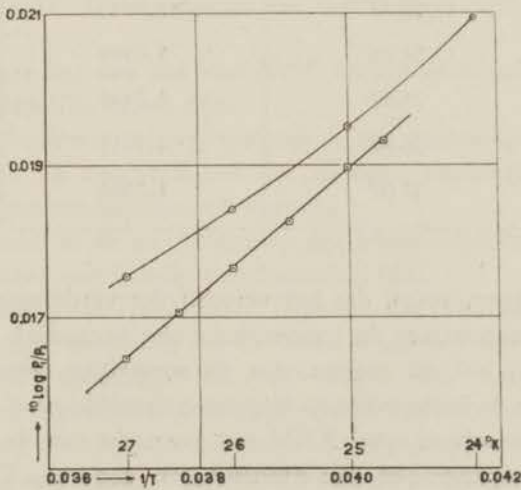


Fig. 12.  $^{10}\log p_1/p_2$  voor vloeibaar neon.



waarden in een grafiek uitgezet ( $\square$ ) tegelijk met de waarden, die men verkrijgt door formule (50) voor dit gebied te extrapoleren ( $\odot$ ).

Uit het feit, dat de berekende waarden in fig. 12 nagenoeg op een

TABEL XXV.

Verhouding van de dampdrukken der neonisotopen.	
$T$ in $^{\circ}\text{K}$	$\frac{p_1}{p_2}$
15.00	1.1308
16.00	1.1180
17.00	1.1066
18.00	1.0969
19.00	1.0877
20.00	1.0809
21.00	1.0746
22.00	1.0690
23.00	1.0641
24.00	1.0599
25.00	1.0446
26.00	1.0415
27.00	1.0386

rechte lijn liggen, volgt, dat het verschil der verdampingswarmten der beide isotopen met de temperatuur niet verandert. In verband met vgl. (74) wil dit zeggen, dat de soortelijke warmte van de vloeistof voor de beide isotopen nagenoeg dezelfde moet zijn.

Tenslotte wordt in tabel XXV een overzicht van de verhouding van de dampspanningen der neonisotopen gegeven. De waarden beneden  $20^{\circ}\text{K}$  zijn berekend met behulp van formule (71).

§ 10. De tripelpunten van de isotopen van neon. Smeltwarmten.

In fig. 13 zijn in een  $\log p, 1/T$ -figuur de dampspanningslijnen van gewoon neon en van  $Ne^{22}$  weergegeven in de nabijheid van de tripelpunten. Het is mogelijk uit deze grafiek het verschil in tripelpuntstemperaturen af te lezen.

Op deze wijze werd gevonden, dat het tripelpunt van  $Ne^{22}$  0.134

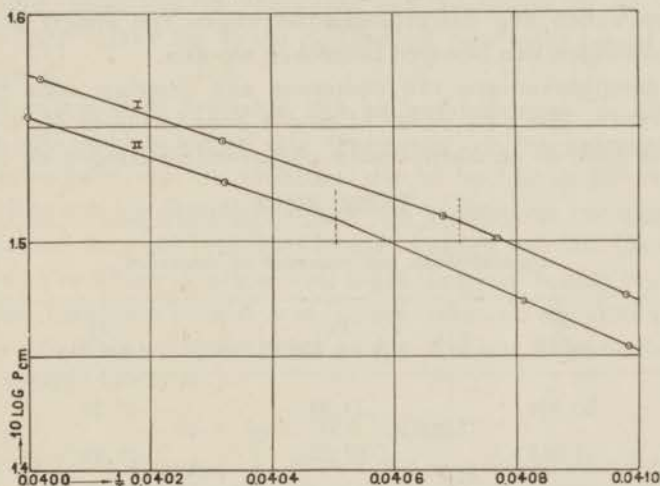


Fig. 13. Dampspanningen van  $Ne^{20.18}$  (I) en  $Ne^{22}$  (II).

graad hoger ligt dan dat van  $Ne^{20}$ , terwijl de tripelpuntsdrukken nagenoeg dezelfde zullen zijn.

Fig. 13 illustreert tevens, waarom er een verandering in de verhouding van de dampdrukken der isotopen optreedt, wanneer de beide tripelpunten gepasseerd worden.

Het verschil in de smeltwarmten der beide isotopen kan nog berekend worden met behulp van formule (72).

We vinden voor  $\lambda_2 - \lambda_1$ , juist beneden het tripelpunt van  $Ne^{20}$ , de waarde 4.22 cal/mol. Voor het verschil in de verdampingswarmten boven het tripelpunt van  $Ne^{22}$  wordt 3.70 cal/mol gevonden. Het verschil der smeltwarmten zou gelijk zijn aan het verschil van de beide genoemde waarden, wanneer de tripelpunten zouden samen vallen of de soortelijke warmten van vaste stof en vloeistof dezelfde zouden zijn. Daar dit niet het geval is, moeten we hiervoor nog een

correctie aanbrengen, waardoor voor het verschil der smeltwarmten gevonden wordt:

$$r_2 - r_1 = 0.65 \text{ cal/mol.}$$

De nauwkeurigheid van dit getal mag niet te hoog worden aangeslagen; zij zal ongeveer 10 à 15 % bedragen.

§ 11. *De dampspanningen van waterstof en deuterium.*

Thans zullen nog dampspanningsmetingen van andere isotopen of verbindingen van isotopen besproken worden.

De dampspanningen van deuterium zijn gemeten door SCOTT, BRICKWEDDE, UREY en WAHL <sup>1)</sup> en ook door LEWIS en HANSON <sup>2)</sup>. Daar de door de eerstgenoemden uitgevoerde metingen de laagste

TABEL XXVI.

Dampdrukken van waterstof en deuterium.		
<i>T</i> in °K	<i>P</i> <sub>1</sub> in cm Hg	<i>P</i> <sub>2</sub> in cm Hg
20.334	74.98	25.20
19.969	67.20	21.85
19.330	55.03	16.85
19.167	52.20	15.71
18.953	48.65	14.32
18.182	37.28	9.77
17.479	28.73	6.55
16.463	19.06	3.50
15.188	10.62	1.42

waarden voor de dampdruk geven, zijn ze waarschijnlijk met zuiverder deuterium uitgevoerd dan de metingen van LEWIS en HANSON.

In tabel XXVI worden de metingen van SCOTT, BRICKWEDDE,

<sup>1)</sup> R. B. SCOTT, F. G. BRICKWEDDE, H. C. UREY en M. H. WAHL, Journ. of Chem. Phys. 2, 454, 1934; Phys. Rev. (2) 45, 565, 762, 1934.

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS en W. T. HANSON Jr., J. A. C. S. 56, 1000, 1001, 1687, 1934.

UREY en WAHL weergegeven. De dampdrukken van normale waterstof en normaal deuterium worden in deze tabel met elkaar vergeleken.

Voor gewone waterstof hadden SIMON en LANGE <sup>1)</sup> de waarde  $\Theta_1 = 91$  gevonden en met behulp hiervan voor de verdampingswarmte bij het absolute nulpunt  $\lambda_{01} = 183.4$  cal/mol afgeleid. Uit metingen van de soortelijke warmte, door CLUSIUS en BARTHOLOMÉ <sup>2)</sup> uitgevoerd, bleek dat de  $\Theta$ -waarde van deuterium 89 is. SCOTT, BRICKWEDDE, UREY en WAHL leidden uit hun metingen af  $\lambda_{02} = 276$  cal/mol.

Daar waterstof en deuterium zich bij lage temperaturen, uit energetisch oogpunt beschouwd, als éénatomige stoffen gedragen, zou men verwachten, dat de formules, die in hoofdstuk III voor de verhouding van de dampspanningen van éénatomige isotopen worden gegeven, hier ook toegepast hadden kunnen worden. De dampdruk van deuterium is echter veel lager dan met behulp van deze formules berekend wordt, wat veroorzaakt wordt, doordat het verschil der verdampingswarmten bij het absolute nulpunt zulk een groote waarde heeft, nl.

$$\lambda_{02} - \lambda_{01} = 92.6 \text{ cal/mol.}$$

Daar de beide waarden van  $\Theta$  zich niet omgekeerd evenredig met de wortel uit de massa's verhouden, maar zelfs bijna gelijk zijn, kan het verschil der verdampingswarmten niet worden beschouwd als alléén ontstaan door het verschil der nulpuntsenergieën. We willen het verschil der verdampingswarmten nu bespreken met behulp van vgl. (45), die als volgt luidt:

$$\lambda_{02} - \lambda_{01} = (V_{01} - V_{02}) + (\epsilon_{01}^t - \epsilon_{02}^t) \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (45)$$

Strikt genomen hadden we hier de overeenkomstige formule voor tweeatomige stoffen, die ook nog een term voor de libratië-nulpuntsenergie bevat, moeten neerschrijven. Daar in waterstof en deuterium waarschijnlijk geen libratië doch rotatië optreedt, laten we deze term evenwel weg.

In verband met het door CLUSIUS en BARTHOLOMÉ <sup>3)</sup> gevonden verschil in atoomvolumen (het atoomvolumen van deuterium is nl.

<sup>1)</sup> F. SIMON en F. LANGE, Zeitschr. für Phys. 15, 312, 1923.

<sup>2)</sup> K. CLUSIUS en E. BARTHOLOMÉ, Naturw. 22, 526, 1934.

<sup>3)</sup> K. CLUSIUS en E. BARTHOLOMÉ, Zeitschr. f. Phys. Chem. B 30, 237, 1935.



12 % kleiner dan dat van waterstof) kan men niet meer verwachten, dat  $V_{01} = V_{02}$  zal zijn, doch is te verwachten, dat de binding in deuterium sterker is dan in waterstof. Wat de translatie-nulpuntsenergieën betreft, is het de vraag of men deze kan voorstellen met behulp van de formules van DEBIJE. CLUSIUS en BARTHOLOMÉ<sup>1)</sup> zijn van meening, dat de nulpuntsenergieën van waterstof en deuterium wel belangrijk zullen verschillen, doch dat de trillingen sterk onharmonisch zullen zijn, waardoor ze trachten te verklaren, dat  $\Theta_1$  en  $\Theta_2$ , uit de soortelijke warmten bepaald, ongeveer dezelfde waarden krijgen. Wordt het verschil der nulpuntsenergieën hier wel volgens DEBIJE berekend, dan zou  $V_{01} - V_{02} = 88$  cal/mol moeten zijn. Zooals reeds in hoofdstuk III is opgemerkt, zouden de nulpuntsenergieën der electronen en de vibratie-nulpuntsenergieën in dit verschil bovendien nog een bijdrage kunnen opleveren.

§ 12. *Dampspanningen van verbindingen van waterstof en van deuterium.*

Van verschillende deuteriumverbindingen zijn dampspanningsmetingen uitgevoerd. LEWIS en SCHUTZ hebben de dampdrukken van  $HCN$  en  $DCN$ <sup>2)</sup> en ook die van  $CH_3COOH$  en  $CH_3COOD$ <sup>3)</sup> vergeleken. LEWIS en MAC DONALD<sup>4)</sup> hebben dampdrukmetingen van  $D_2O$  verricht, CLAUSEN en HILDEBRAND<sup>5)</sup> van  $HF$  en  $DF$ , LEWIS, MAC DONALD en SCHUTZ<sup>6)</sup> van  $HCl$  en  $DCl$ , BATES, HALFORD en ANDERSON<sup>7)</sup> van  $HBr$  en  $DBr$  terwijl de dampspanningen van  $NH_3$  en  $ND_3$  gemeten werden door TAYLOR en JUNGERS<sup>8)</sup>. De meeste van deze metingen zijn evenwel niet als differentiaalmetingen uitgevoerd, zoodat de verschillen niet met een groote nauwkeurigheid bepaald zijn.

In de regel blijkt de deuteriumverbinding de laagste dampspan-

1) K. CLUSIUS en E. BARTHOLOMÉ, *Naturw.* **23**, 969, 1934.

2) G. N. LEWIS en P. W. SCHUTZ, *J.A.C.S.* **56**, 1002, 1934.

3) G. N. LEWIS en P. W. SCHUTZ, *J.A.C.S.* **56**, 493, 1934.

4) G. N. LEWIS en R. T. MAC DONALD, *J.A.C.S.* **55**, 3057, 1933.

5) W. H. CLAUSEN en J. H. HILDEBRAND, *J.A.C.S.* **56**, 1820, 1934.

6) G. N. LEWIS, R. T. MAC DONALD en P. W. SCHUTZ, *J.A.C.S.* **56**, 494, 1934.

7) J. R. BATES, J. O. HALFORD en L. C. ANDERSON, *Journ. of Chem. Phys.* **3**, 531, 1935.

8) H. S. TAYLOR en J. C. JUNGERS, *J.A.C.S.* **56**, 5057, 1933.

ning te bezitten. Een uitzondering hierop vormen azijnzuur en fluorwaterstof. Tusschen 50 en 90°C, waar de dampdruk van het deuteriumazijnzuur werd gemeten, bleek deze steeds meerdere procenten grooter te zijn dan die van gewoon azijnzuur. Tusschen 240 en 290°K heeft *DF* een dampspanning, die van 11.5 % tot 4.8 % grooter is dan die van *HF*. De dampdruk wordt in dit temperatuurgebied van ongeveer 8 cm Hg bijna 1 atmosfeer.

Het dampdrukverschil tusschen *HCl* en *DCl* is slechts gering, waarbij de metingen doen vermoeden, dat, enkele graden beneden de laagste meettemperatuur,  $T = 152.6^\circ\text{K}$ , het dampspanningsverschil van teeken zal wisselen en dus de deuteriumverbinding beneden deze temperatuur de hoogste dampdruk zal hebben.

Tusschen 20 en 100°C is de dampdruk van  $\text{H}_2\text{O}$  van 11.6 % tot 5.8 % grooter dan die van  $\text{D}_2\text{O}$ . Bij  $T = 200^\circ\text{K}$  is de dampdruk van  $\text{NH}_3$  ongeveer 20 % grooter dan die van  $\text{ND}_3$  (druk  $\text{NH}_3$  ongeveer 7 cm Hg).

In een beperkt temperatuurgebied kan men de dampdruk van een stof gewoonlijk goed voorstellen met behulp van de formule

$$\log p = a - \frac{b}{T}, \dots \dots \dots (75)$$

waarin *a* en *b* constanten zijn.

Voor de dampdrukverhouding van twee isotopen krijgt men dan

$$\log \frac{p_1}{p_2} = a_1 - a_2 - \frac{b_1 - b_2}{T} = c - \frac{d}{T} \dots \dots \dots (76)$$

Wanneer de correcties voor de afwijkingen van de ideale-gaswet verwaarloosd worden, kan uit de grootte van *d* onmiddellijk het verschil in de verdampingswarmten der beide isotopen of hun verbindingen berekend worden, daar dan

$$\lambda = \frac{bR}{\log e} \dots \dots \dots (77)$$

is en dus

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \frac{dR}{\log e} \dots \dots \dots (78)$$

De uit de metingen berekende formules voor  $^{10}\log (p_1/p_2)$  zijn in tabel XXVII vermeld. Ze zijn slechts geldig in een beperkt gebied

en kunnen dus b.v. niet dienen om, door extrapolatie van de formules buiten het meetgebied, de temperatuur te bepalen, waar de dampspanningen van de isotopen gelijk zullen worden, zooals door UREY en TEAL<sup>1)</sup> werd gedaan.

Wat de oorzaak van deze dampspanningsverschillen betreft, zij opgemerkt, dat de temperatuur in de meeste gevallen zoo hoog is, dat het gedrag der translatietrillingen wel ongeveer klassiek geworden is, zoodat de translatievrijheidsgraad niet meer voor dit

TABEL XXVII.

log ( $p_1/p_2$ ) voor verschillende waterstof- en deuteriumverbindingen.			
Stoffen		$10 \log \frac{p_1}{p_2}$ in vloeistooftoestand	$10 \log \frac{p_1}{p_2}$ in vaste toestand
HCN	DCN	$0.100 - 27/T + 175/T^2$	$-0.104 + 30/T$
H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	$-0.1272 + 56.6/T$	
HF	DF	$0.1713 - 55.63/T$	
HCl	DCl	$-0.075 + 15.4/T$	$0.387 - 57.7/T$
HBr	DBr	$-0.052 + 10.8/T$	
NH <sub>3</sub>	ND <sub>3</sub>	$-0.1184 + 41.15/T$	
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOD	$0.191 - 73.0/T$	

verschil verantwoordelijk kan worden gesteld. De oorzaken voor een verschil in dampspanning moeten dan gezocht worden in de libratie, de vibratie of een verschil in roosterpotentiaal (zie III, 5). Zoo werd door BERNAL en TAMM<sup>2)</sup> getracht, het verschil in calorisch gedrag van vast H<sub>2</sub>O en vast D<sub>2</sub>O te verklaren uit de libratie. Door met een frequentie  $\nu = 14.3 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  te rekenen, afgeleid uit een model van het rooster van ijs van BERNAL en FOWLER<sup>3)</sup>, werd voor het verschil in de verdampingswarmten der beide stoffen bij 0°C 350 cal/mol berekend, terwijl experimenteel 333 cal/mol gevonden is.

1) H. C. UREY en K. TEAL, Rev. of Mod. Phys. 7, 34, 1935.

2) J. D. BERNAL en G. TAMM, Nature, 135, 229, 1935.

3) J. D. BERNAL en R. H. FOWLER, Journ. of Chem. Phys. 1, 515, 1933.



## SUMMARY.

Chapter I of this thesis deals with the separation of the isotopes of neon by means of rectification of liquid neon. In § 2 some considerations on composed separation processes in general are given.

The apparatus used in the rectifications are described. An account of the rectifications is given. Fourteen of them, each lasting four days, were performed. The lightest fraction obtained had an atomic weight of 20.043, the heaviest fraction one of 21.157. The efficiency factor of one of the apparatus is calculated to be 0.53.

Chapter II gives a review of the rectifications of liquid oxygen. These rectifications were carried out with a view to change the concentration of the oxygen isotope with mass 18. The density of the oxygen was determined in burning it with normal hydrogen and examining the density of the water obtained. The way in which the density of water was determined, is described.

The lightest oxygen fraction obtained had a concentration of  $O^{18}$ , which was  $149 \times 10^{-6}$  smaller than the normal one, the concentration of  $O^{18}$  of the heaviest fraction was  $616 \times 10^{-6}$  above the normal one.

From these results the ratio of the vapour pressures of  $O^{16}O^{16}$  and  $O^{16}O^{18}$  was calculated to be 1.0118 at  $87^\circ K$ .

In chapter III formulae are derived for the ratio of the vapour pressures of monatomic isotopes. The vapour pressures of isotopes in twoatomic substances are also dealt with.

The influence of the zero point energies of libration, vibration and of the electrons on the difference of the vaporization heats of two isotopes is discussed.

In chapter IV the results of the vapour pressure measurements of ordinary neon and of different neon fractions, obtained in the rectification process, are given. Of four fractions with the atomic weights 20.043, 20.574, 20.663, and 21.157 respectively the differences in vapour pressure with ordinary neon were determined.

It appeared, that the vapour pressure is a linear function of the atomic weight. The way in which the atomic weight can be determined from vapour pressure measurements, is described.



The difference of the vapour pressures of the pure isotopes in the solid state is greater than one would expect from the theoretical formula. This deviation is discussed.

The triple point temperature of  $Ne^{22}$  is situated 0.134 degree above that of  $Ne^{20}$ . The melting heat of  $Ne^{22}$  is 0.65 cal/mol greater than that of  $Ne^{20}$  (accuracy 10 to 15 %).

Finally a short review of the results of the measurements of the vapour pressures of deuterium and of some of its compounds is given.

## STELLINGEN.

### I.

Het is ongewenscht zich in de affiene meetkunde te beperken tot transformaties, waarvan de transformatiedeterminant 1 is.

### II.

De reële lineair homogene transformaties met transformatiedeterminant  $+1$ , die in de vierdimensionale ruimte de uitdrukking  $-x_1^2 - x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$  invariant laten, kunnen op eenvoudige wijze met behulp van quaternionen worden voorgesteld.

### III.

De bewering van LOMHOLT, dat een ammoniakale kopersulfaatoplossing een betere doorlaatbaarheid voor ultraviolet licht zou hebben dan een kopersulfaatoplossing, die een zelfde infraroodabsorptie heeft, is in zijn algemeenheid onjuist.

S. LOMHOLT, *Stralenterapie* 49, 1, 1934.

R. MECKE en H. LEY, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* 111, 385, 1924.

### IV.

De smeltwarmten van de edelgassen bij hun tripelpunten kunnen tamelijk goed worden voorgesteld door de formule:

$$r = 3.39 T - \frac{271}{T},$$

waarin  $r$  de smeltwarmte in cal/mol is en  $T$  de temperatuur van het tripelpunt in  $^{\circ}\text{K}$ .

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

De smeltwarmten van waterstof en deuterium worden door deze formule ook goed weergegeven.

Deze relatie is in overeenstemming met het feit, dat helium geen tripelpunt heeft.

## V.

Hoewel de invoering van een logarithmische temperatuurschaal van de vorm  $\theta = \beta \ln (\alpha T)$ , waarin  $\alpha$  en  $\beta$  nog nader te kiezen constanten zijn, voor de hoogere temperaturen weinig geschikt is, verdient het toch overweging ze voor de lagere temperaturen in te voeren.

## VI.

De verklaring, die CLUSIUS en BARTHOLOMÉ geven voor het feit, dat de soortelijke warmten van vaste waterstof en vast deuterium nagenoeg dezelfde zijn, moet onwaarschijnlijk geacht worden.

K. CLUSIUS en E. BARTHOLOMÉ, Zeitschr. f. Phys. Chem. B 30, 237, 1935.

## VII.

Door bij de vloeibare-luchtmachines, die voor laboratoriumdoel-einden dienst doen, voorkoeling met vast koolzuur toe te passen, zou in vele gevallen op economische wijze een belangrijke verhooging van de opbrengst kunnen worden verkregen.

## VIII.

De meting van de overgangswarmte van een stof bij de overgang van de suprageleidende naar de niet suprageleidende toestand in een magneetveld, moet bij voorkeur geschieden, door het magneetveld te veranderen en de temperatuur constant te houden.



The author of this work is indebted to the  
many friends and colleagues who have  
helped him in his work, and to the  
University of California for its generous  
support.

VI

The author of this work is indebted to the  
many friends and colleagues who have  
helped him in his work, and to the  
University of California for its generous  
support.

VII

The author of this work is indebted to the  
many friends and colleagues who have  
helped him in his work, and to the  
University of California for its generous  
support.

VIII

The author of this work is indebted to the  
many friends and colleagues who have  
helped him in his work, and to the  
University of California for its generous  
support.

