

ENKELE THERMISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN VLOEIBAAR EN VAST HELIUM



A. P. KEESOM

BIBLIOTHEEK
GORLAUUS LABORATORIA

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

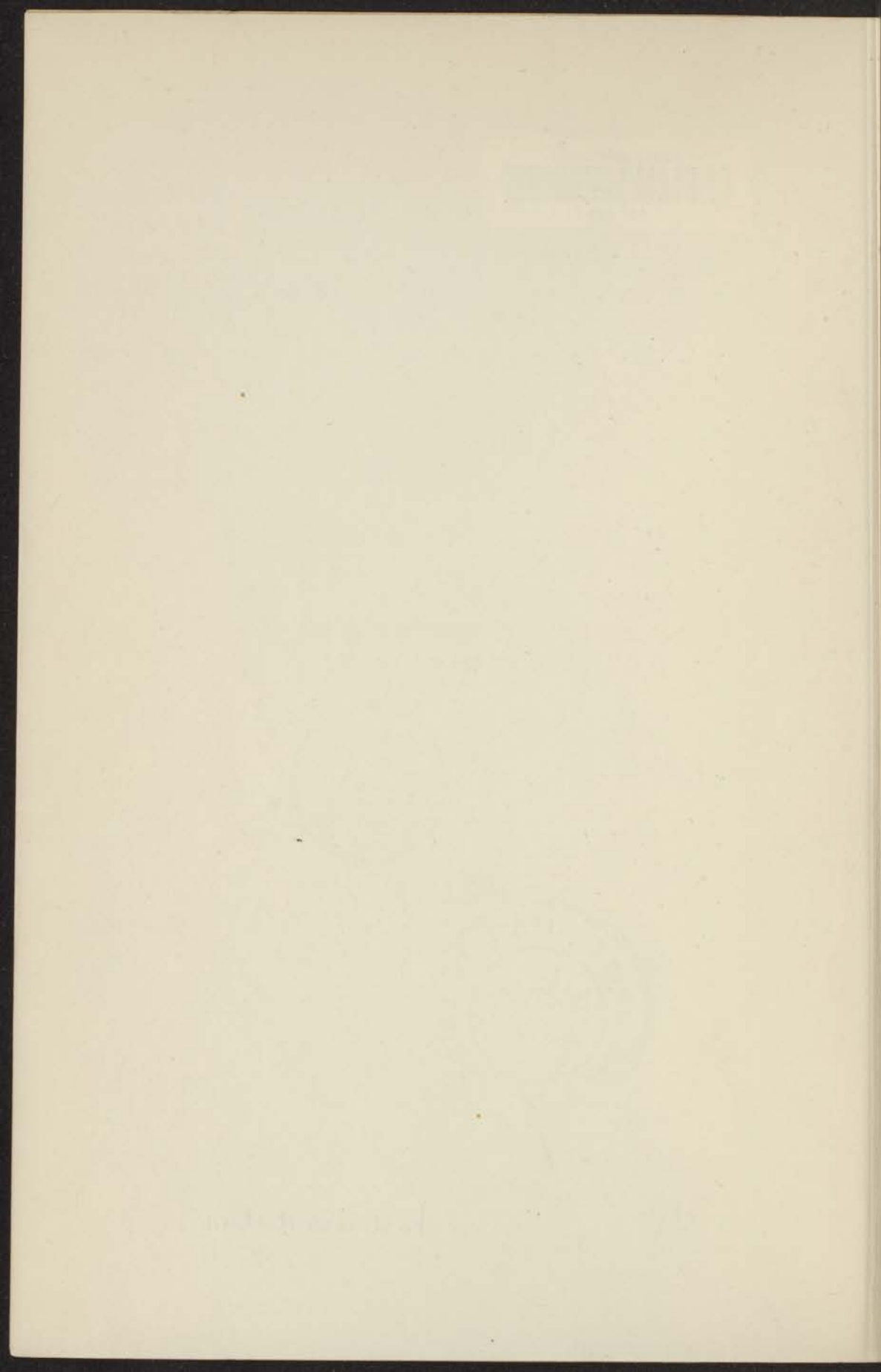
Universiteit Leiden



1 481 144 7



kast dissertaties



Enkele thermische eigenschappen van vloeibaar en vast helium

ENKELE THERMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
VLOEIBAAR EN VAST HELIUM.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY



Enkele thermische eigenschappen van vloeibaar en vast helium

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJSUNI-
VERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR-MAGNIFICUS, DR P. C. FLU,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER
GENEESKUNDE, VOOR DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-
DEDIGEN OP VRIJDAG 7 OCTOBER 1938,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

ANNA PETRONELLA KEESOM

GEBOREN TE LEIDEN.



N.V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

Enkele thermische eigenschappen
van vloeibaar en vast helium

WETENSCHAPPELIJK VERBODEN VAN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE ZAK BE HANNOU-
VERSCHEIT TE LEUEN OF GRAAD VAN
DIX RECTOERMAGISTRUS IN F. O. P. L.
HOOGESCHOOL IN DE FACULTEIT DER
GEWISSENSCHAPPELIJKE VOOR DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-
BODEN OP VRIJDAG 1 OCTOBER 1922
DIX HANNOUVER 18 4 112

ANNA PETIT LAKESSON



DE WIS- EN NATUURKUNDE TE VERBODEN OP VRIJDAG 1 OCTOBER 1922

STELLINGEN.

In de beschouwing van deze stellingen wordt de aandacht van de lezer vooral op de wijze van de afleiding van de stellingen gericht. Het is niet de bedoeling om de stellingen te bewijzen, maar om de wijze van de afleiding te laten zien. De stellingen zijn afgeleid uit de axiomen van de meetkunde.



De stellingen worden afgeleid uit de axiomen van de meetkunde. Het is niet de bedoeling om de stellingen te bewijzen, maar om de wijze van de afleiding te laten zien. De stellingen zijn afgeleid uit de axiomen van de meetkunde.

H. J. ...

III.

AAN MIJN OUDERS.

De stellingen worden afgeleid uit de axiomen van de meetkunde. Het is niet de bedoeling om de stellingen te bewijzen, maar om de wijze van de afleiding te laten zien. De stellingen zijn afgeleid uit de axiomen van de meetkunde.

H. J. ...



THE UNIVERSITY OF CHICAGO



STELLINGEN.

I.

De beschouwingen van TISZA, volgens welke de coëfficiënt van inwendige wrijving, die de stroming van vloeibaar helium II door een capillair bepaalt, een andere is dan die, welke de beweging beheerst van een schijf, die schommelt in die vloeistof, missen een goede grond.

L. TISZA, *Nature*, London, 141, 913, 1938.

II.

Ten onrechte menen GIAUQUE en MACDOUGALL het verschil in gedrag van de soortelijke warmten van gadoliniumphosphomolybdaat en van andere gadoliniumzouten te moeten toeschrijven aan het verschil in magnetische wisselwerking tussen de gadoliniumionen.

W. F. GIAUQUE and D. P. MACDOUGALL, *J. Amer. chem. Soc.*, 60, 376, 1938.

III.

Het is waarschijnlijk, dat de voortplantingssnelheid van het geluid in vloeibaar helium een discontinuïteit vertoont bij het lambdapunt.

E. F. BUFTON, *Nature*, London, 141, 970, 1938.

IV.

De gedachte van ROEBUCK om de temperatuur van het ijspunt op de Kelvinschaal af te leiden uit metingen met een thermometer met constante druk gevuld met een mengsel van helium en stikstof waarvoor het Joule-Kelvin-effect = 0 is, heeft weinig reëlen zin.

J. R. ROEBUCK, *Phys. Rev.*, 50, 370, 1936.

V.

TITCHMARSH meent ten onrechte, dat RIEMANN in zijn verhandeling „Ueber die Anzahl der Primzahlen unter einer gegebenen Grösse” een fout maakt door te zeggen dat de benaderingsformule

$$N(T) = \frac{T}{2\pi} \log \frac{T}{2\pi} - \frac{T}{2\pi}$$

geldt „bis auf einen Bruchteil von der Ordnung der Grösse $\frac{1}{T}$ ”.

B. RIEMANN, *Werke*, Leipzig 1892, p. 148, regel 4.

E. C. TITCHMARSH, *The Zeta-function of Riemann*, Londen 1930, p. 44.

VI.

Dat tantalium, wat de supergeleiding betreft, zich gedraagt als een aantal legeringen, is waarschijnlijk niet te wijten aan chemische onzuiverheden, maar aan een eigenschap van het zuivere metaal.

K. MENDELSSOHN and Miss J. R. MOORE, *Phil. Mag.* 21, 532, 1936.

F. B. SILSBEE, F. G. BRICKWEDDE and R. B. SCOTT, *J. Res. Bur. Stand.*, 20, 109, 1938.

VII.

De wijze, waarop LUCAS het aandeel van de transversale golven in de soortelijke warmte en de warmtegeleiding van een vloeistof in rekening brengt, is voor een quantitative behandeling ontoereikend.

R. LUCAS, *Journ. de Phys.* (7) 8, 410, 1937.

VIII.

Een omkeerbaar proces in de zin van PLANCK zou beter een niet-dissiperend proces genoemd kunnen worden.

M. PLANCK, Thermodynamik, 4e Aufl., Leipzig 1913, § 113.

IX.

Het is gewenst de leerlingen op de middelbare school niet geheel en al onkundig te laten van het bestaan van niet-Euclidische meetkonden.

X.

Het ware gewenst, dat reeds bij het lager onderwijs werd ingevoerd de gewoonte om bij het vermenigvuldigen van getallen te beginnen met het eerste cijfer links van de vermenigvuldiger.

The first section of the report is devoted to a general survey of the situation in the country at the beginning of the year. It deals with the political, economic, and social conditions, and the progress of the various branches of industry and commerce. The second section contains a detailed account of the operations of the different departments of the Government, and the results of their respective administrations. The third section is a summary of the financial state of the country, and the measures taken to improve it. The fourth section is a general conclusion, and a statement of the author's views on the future of the country.

The second section of the report is devoted to a detailed account of the operations of the different departments of the Government. It begins with the Ministry of the Interior, and proceeds to the Ministry of the Navy, the Ministry of the Army, the Ministry of the Colonies, and the Ministry of the Public Instruction. Each department is treated separately, and its various branches are described in detail. The results of the operations of each department are given, and the measures taken to improve them are mentioned. The section concludes with a general statement of the results of the administration of the Government during the year.

The third section of the report is a summary of the financial state of the country. It begins with a statement of the total amount of the public debt, and the measures taken to reduce it. It then proceeds to a statement of the revenue of the country, and the various sources from which it is derived. The section concludes with a statement of the expenditure of the Government, and the measures taken to reduce it. The results of the financial administration during the year are given, and the measures taken to improve it are mentioned.

The fourth section of the report is a general conclusion, and a statement of the author's views on the future of the country. It begins with a statement of the author's views on the political situation, and the measures taken to improve it. It then proceeds to a statement of the author's views on the economic situation, and the measures taken to improve it. The section concludes with a statement of the author's views on the social situation, and the measures taken to improve it. The results of the administration of the Government during the year are given, and the measures taken to improve it are mentioned.

The fifth section of the report is a general conclusion, and a statement of the author's views on the future of the country. It begins with a statement of the author's views on the political situation, and the measures taken to improve it. It then proceeds to a statement of the author's views on the economic situation, and the measures taken to improve it. The section concludes with a statement of the author's views on the social situation, and the measures taken to improve it. The results of the administration of the Government during the year are given, and the measures taken to improve it are mentioned.

INHOUD

INHOUD

De voorstelling van de afwijking van de wetten

1. Inleiding	1
2. De afwijking van de wetten	10
3. De afwijking van de wetten	15
4. De afwijking van de wetten	20
5. De afwijking van de wetten	25
6. De afwijking van de wetten	30
7. De afwijking van de wetten	35
8. De afwijking van de wetten	40
9. De afwijking van de wetten	45
10. De afwijking van de wetten	50
11. De afwijking van de wetten	55
12. De afwijking van de wetten	60
13. De afwijking van de wetten	65
14. De afwijking van de wetten	70
15. De afwijking van de wetten	75
16. De afwijking van de wetten	80
17. De afwijking van de wetten	85
18. De afwijking van de wetten	90
19. De afwijking van de wetten	95
20. De afwijking van de wetten	100



Promotor Prof. Dr. W. H. KEESOM.

Presented by Dr. W. H. KERRON



I N H O U D.

Inleiding Blz. 1

HOOFDSTUK I.

De soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning.

§ 1. Inleiding 5
§ 2. Meetmethode 5
§ 3. Metingen 7
§ 4. Metingen met een stookkern in de bodem van de calorimeter 12
§ 5. De discontinuïteit bij het lambdapunt 14

HOOFDSTUK II.

Vloeibaar helium onder druk.

§ 1. Inleiding 20
§ 2. Metingen van isopyknen 20
§ 3. Toestandsdiagrammen 33
§ 4. Diagrammen van de afgeleiden van p , T en ρ 36
§ 5. Het entropiediagram van vloeibaar helium 39
§ 6. De soortelijke warmte van vloeibaar helium bij constant volume 41

HOOFDSTUK III.

Omzettingen van hogere orde.

§ 1. Inleiding 47
§ 2. De mogelijkheid van een omzetting van de tweede orde 49
§ 3. De structuur van vloeibaar helium II 54

HOOFDSTUK IV.

De soortelijke warmte van vast helium en de smeltwarmte van helium.

§ 1. Toestellen	58
§ 2. Het vullen van de calorimeter met vast helium . . .	59
§ 3. Metingen	60
§ 4. De soortelijke warmte van vast helium	66
§ 5. De dichtheden van vast en vloeibaar helium, die met elkaar in evenwicht zijn	68
§ 6. Berekening van de smeltwarmte uit de metingen . . .	70
§ 7. Het entropiediagram voor vast, vloeibaar en gasvormig helium	73

HOOFDSTUK V.

De warmtegeleiding van vloeibaar helium.

§ 1. Inleiding	76
§ 2. Metingen van de warmtegeleiding van vloeibaar helium I	76
§ 3. Voorlopige metingen betreffende helium II	77
§ 4. Metingen betreffende helium II met een nieuw apparaat	78
§ 5. Bijzonder verloop van enige metingen betreffende helium II	81

HOOFDSTUK VI.

Kort overzicht over de resultaten van recente, door anderen verrichte onderzoekingen, in het bijzonder met betrekking tot vloeibaar helium II.

§ 1. Inleiding	83
§ 2. Warmtegeleiding	83
§ 3. Viscositeit	84
§ 4. KAMERLINGH ONNIES-effect. ROLLIN-film	87
§ 5. Röntgenonderzoek	88
§ 6. Theoretische beschouwingen	89
§ 7. Slotwoord	92
Literatuur	93

INLEIDING.

Nadat in 1908 door KAMERLINGH ONNES¹⁾ voor het eerst helium vloeibaar gemaakt was, werd al spoedig een begin gemaakt met het onderzoek naar de eigenschappen van die vloeistof.

a. De *maximum dampspanning* werd onderzocht in 1911 door KAMERLINGH ONNES²⁾, in 1915 door KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER³⁾, in 1929 door W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER, NØRGAARD en SCHMIDT⁴⁾, en in 1937 door SCHMIDT en W. H. KEESOM⁵⁾.

b. In 1911 deed KAMERLINGH ONNES²⁾ enige voorlopige onderzoekingen betreffende de *dichtheid* van vloeibaar helium onder maximum dampspanning, waarbij hij vond dat deze dichtheid een maximum vertoont bij 2,19°K (op de toenmalige schaal 2,29°K). Nauwkeurige metingen werden verricht door KAMERLINGH ONNES en BOKS⁶⁾.

c. VAN URK, W. H. KEESOM en KAMERLINGH ONNES⁷⁾ maten in 1925 de *oppervlaktetspanning* van vloeibaar helium. De lijn, die de oppervlaktetspanning weergeeft als functie van de temperatuur, is boven 2,3°K (op de toenmalige schaal 2,4°K) vrijwel recht. Zij buigt bij lagere temperaturen om, zodat zij neiging vertoont evenwijdig aan de temperatuuras te gaan lopen. Een dergelijke afbuiging was bij geen der andere zogenaamde permanente gassen gevonden.

d. DANA en KAMERLINGH ONNES⁸⁾ onderzochten in 1926 de *verdampingswarmte* van vloeibaar helium. Ook hier deden zich bij ongeveer 2°K bijzonderheden voor.

e. Dezelfde onderzoekers⁹⁾ publiceerden nu ook de uitkomsten van enige metingen over de *soortelijke warmte onder maximum dampspanning* van vloeibaar helium bij temperaturen tussen 2,5°K en 4,0°K. De door hen verkregen uitkomsten konden ongeveer worden voorgesteld door de formule $c_s = 0,222 T$.

f. Door KAMERLINGH ONNES ¹⁰⁾ werden enige malen pogingen gedaan om aan vloeibaar helium, door snel afpompen van de damp er boven, een zo lage temperatuur te geven, dat het helium vast zou worden. Dit lukte echter niet, niettegenstaande een temperatuur van $0,82^{\circ}\text{K}$ (door W. H. KEESOM ¹¹⁾ later $0,71^{\circ}\text{K}$) bereikt werd. In 1926 bracht W. H. KEESOM ¹²⁾ het *helium in vaste toestand* door een hoeveelheid vloeibaar helium in een reservoir, dat door een bad van vloeibaar helium er om heen werd koud gehouden, onder hoge druk te brengen. Deze vaste stof is doorschijnend en was visueel niet van vloeibaar helium te onderscheiden. De *smeltlijn* werd bepaald. De smeltlijn buigt bij ongeveer 2°K zodanig om, dat zij waarschijnlijk geen snijpunt met de kromme voor de verzadigde dampspanning heeft. Er is dan geen tripelpunt, waar vast, vloeibaar en gasvormig helium met elkaar in evenwicht zouden zijn.

g. In 1927 en 1928 werd door WOLFKE en W. H. KEESOM ¹³⁾ de *diëlectrische constante* van vloeibaar helium gemeten. Deze scheen een discontinuïteit te vertonen bij $2,19^{\circ}\text{K}$. Deze onderzoekers merkten nu op, dat alle eigenschappen van 't vloeibaar helium eigenaardigheden vertonen bij deze temperaturen. Bij nazien van de aantekeningen van DANA en KAMERLINGH ONNES betreffende niet gepubliceerde metingen van de soortelijke warmte onder maximum dampspanning bleek dat enige waarnemingen bij temperaturen beneden $2,19^{\circ}\text{K}$ zeer grote waarden voor de soortelijke warmte schenen aan te duiden. DANA en KAMERLINGH ONNES hebben deze resultaten niet gepubliceerd, omdat zij die hoge waarden der soortelijke warmte toeschreven aan fouten ontstaan door condensatie van heliumgas. WOLFKE en W. H. KEESOM konden enigszins 't verloop van de soortelijke warmte nagaan door bij het regelmatig afkoelen en opwarmen van vloeibaar helium de snelheid te beschouwen waarmee de temperatuur daalde of steeg. Zowel bij het afkoelen als bij het opwarmen leek de temperatuur een ogenblik stil te staan, wanneer 't helium een maximum dampspanning van 38 mm kwik had. Zij concludeerden uit een en ander, dat het

helium in twee verschillende vloeistof toestanden kan voorkomen, terwijl een omzetting van de ene toestand in de andere plaats vindt bij $2,19^{\circ}\text{K}$. Vloeibaar helium boven $2,19^{\circ}\text{K}$ werd *vloeibaar helium I*, vloeibaar helium beneden $2,19^{\circ}\text{K}$ *vloeibaar helium II* genoemd.

h. Door van *vloeibaar helium* ook *onder druk* bij constant volume afkoelingskrommen op te nemen, kwamen W. H. KEESOM en CLUSIUS¹⁴⁾ tot het besluit, dat vloeibaar helium ook bij drukken hoger dan de maximum dampspanning zo'n omzettingpunt ver-

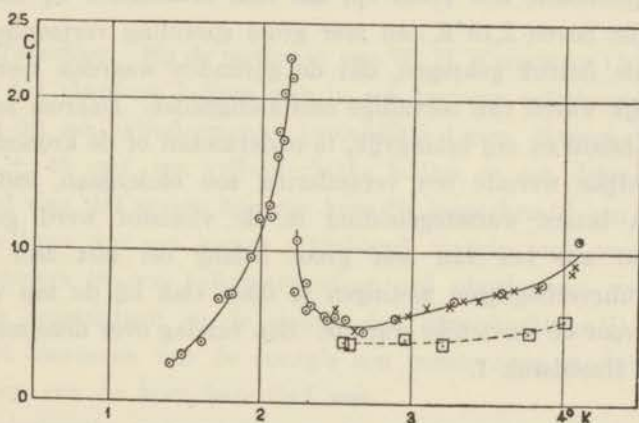


Fig. 1.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium.

□	c_v	} W. H. KEESOM en CLUSIUS.
○	c_s	
×	c_s	DANA en KAMERLINGH ONNES.

toont. De temperatuur van deze omzetting is des te lager naarmate de druk hoger is.

i. Inmiddels was besloten om de bepaling van de *soortelijke warmte* van vloeibaar helium weer ter hand te nemen, in het bijzonder ten einde de metingen tot lagere temperaturen voort te zetten. Dit geschiedde door W. H. KEESOM en CLUSIUS¹⁵⁾. Inderdaad bleek nu de soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning een zeer merkwaardig verloop te hebben, zoals te zien is in fig. 1, waar de uitkomsten dezer metingen zijn

voorgesteld tezamen met die van DANA en KAMERLINGH ONNES. In deze figuur zijn ook opgenomen de uitkomsten van enige metingen van de soortelijke warmte van vloeibaar helium I bij constant volume, die door W. H. KEESOM en CLUSIUS tegelijkertijd gepubliceerd werden.

Er bleven nog enige kwesties over die een nader onderzoek naar de soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning wenselijk maakten. W. H. KEESOM en CLUSIUS wezen er in hun publicatie zelf reeds op, dat hun uitkomsten bij temperaturen juist boven $2,19^{\circ}\text{K}$ een zeer grote spreiding vertoonden. Ze hadden de indruk gekregen, dat de gevonden waarden zeer sterk afhankelijk waren van toevallige omstandigheden. Daarom leek het W. H. KEESOM en mij belangrijk, te onderzoeken of de kromme voor de soortelijke warmte een verandering zou ondergaan, indien er voor een betere warmtegeleiding in de vloeistof werd gezorgd. Bovendien was het van zeer groot belang om met zeer kleine temperatuurverhogingen metingen te doen vlak bij de top van de kromme voor de soortelijke warmte. Een verslag over deze metingen volgt in Hoofdstuk I.

HOOFDSTUK I.

DE SOORTELIJKE WARMTE VAN VLOEIBAAR HELIUM ONDER MAXIMUM DAMPSPANNING.

§ 1. *Inleiding.* Bij de metingen van W. H. KEESOM en CLUSIUS¹⁵⁾ bevond het vloeibare helium zich in een koperen calorimeter. Deze bestond uit een cylindermantel (wanddikte 1 mm, diameter 38 mm, hoogte ± 10 cm), een vrijwel vlakke bodem en een deksel dat zo gevormd was, dat er een koperen kern¹⁶⁾ ingeschroefd kon worden. In deze kern was een kamer uitgeboord, waarin twee weerstandsthermometers in een heliumatmosfeer vrij opgehangen waren, de ene van constantaan en de andere van phosphorbrons¹⁷⁾, terwijl voor het toevoeren van de energie een constantaan stookdraad in de bodem van de kern bevestigd was.

De calorimeter was opgehangen in een koperen mantel, waarbij enige stalen spitsen zorg droegen dat er geen aanrakingsoppervlak kon ontstaan. De tussenruimte tussen mantel en calorimeter werd tijdens de metingen hoogvacuum gehouden door een kwikdiffusie-pomp.

§ 2. *Meetmethode.* Wij¹⁸⁾ volgden dezelfde methode en gebruikten dezelfde apparaten als W. H. KEESOM en CLUSIUS¹⁵⁾ in Commun. N^o. 219e reeds uitvoerig beschreven en waarvan in § 1 een kort verslag is gegeven, met de volgende veranderingen:

a. Een betere warmtegeleiding in het vloeibare helium werd verkregen door een koperen kruis, ongeveer 1 mm dik, te solderen aan het deksel van de calorimeter, waar het vloeibare helium zich tijdens de metingen in bevond. Dit kruis reikte bijna tot aan de bodem en de zijwanden van de calorimeter.

b. In de nabijheid van het overgangspunt werden de temperatuurverhogingen in de metingen der soortelijke warmte van de orde van grootte van 0,01 graad gekozen. W. H. KEESOM en CLUSIUS vermeldden reeds, dat zij een serie stokingen verrichtten met zulke kleine temperatuurverhogingen, zonder dat ze echter exacte metingen daarbij uitvoerden.

c. Evenals bij W. H. KEESOM en CLUSIUS werd ook door ons de weerstand van de phosphorbrons thermometer bepaald met een compensatieopstelling volgens DIESSELHORST (met een DIESSELHORST-galvanometer). Terwijl zij echter bij de metingen de galvanometer zo goed mogelijk op zijn nulstand hielden door de kurbels van de compensatiebank steeds bij te regelen, werd door ons bij elke meting de compensatiebank in een vaste stand gehouden en de uitslag van de galvanometer gevolgd. Tussen de metingen in werd telkens de gevoeligheid van de opstelling gecontroleerd om daarmee uit de galvanometeruitslagen de temperaturen te kunnen berekenen. Door deze methode van meten was het mogelijk proeven te verrichten, waarin de verhogingen van de temperatuur veel kleiner waren dan vroeger.

d. Bovendien werd, door tijdens het stoken de galvanometer af te shunten, de temperatuur van de kern, die dan oververhit was, ook in de stookperiode gevolgd.

De temperaturen werden altijd gemeten met een phosphorbrons thermometer. Op 28 April 1932 gebruikten we hiervoor een meetstroom van 1,34 mA, waarmee de draad door W. H. KEESOM en CLUSIUS gecalibreerd was. Op 21 April gebruikten we een meetstroom van 0,406 mA en verkregen hiervoor onze calibratiekromme uit metingen die door W. H. KEESOM en VAN DEN ENDE¹⁹⁾ met dezelfde meetstroom verricht waren op een ander stuk van dezelfde phosphorbronsdraad. Om te controleren, of de weerstandskromme niet intussen verschoven was, werden op beide dagen afkoelingskrommen waargenomen, waarop het punt 2,19°K zich zeer duidelijk aftekende. Wij schatten de nauwkeurigheid van de temperatuurmeting op 0,01°K. De verhogingen van de temperatuur kunnen

natuurlijk veel nauwkeuriger opgegeven worden. Om de temperatuurverhoging ΔT uit de weerstandsverandering Δw van de phosphorbronsdraad af te kunnen leiden, maakten we een graphiek van dT/dw als functie van T .

§ 3. *Metingen* *). Tabel I en II †) bevatten de verkregen resultaten.

In fig. 2 zijn de uitslagen van de galvanometer voorgesteld gedurende de metingen I f tot I i van 28 April. De aflezingen

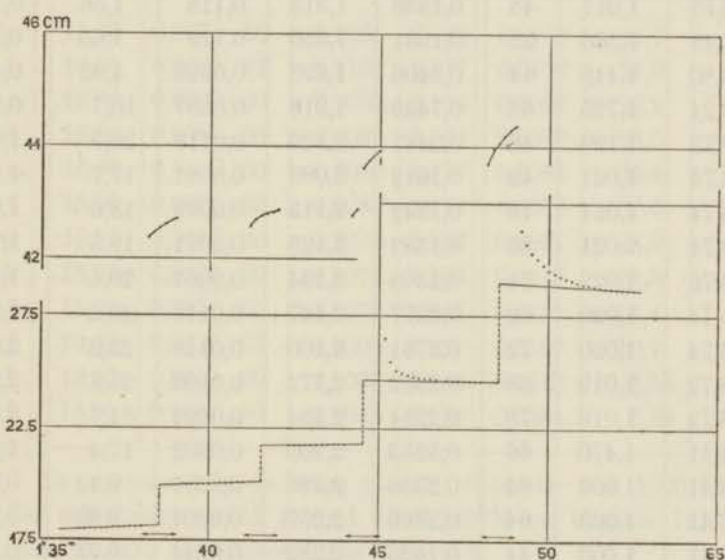


Fig. 2.

Galvanometeruitslagen tijdens metingen van de soortelijke warmte.

tijdens de stookperioden (schaal 42—46 cm) werden gedaan terwijl de galvanometer afgeschut was.

*) Ik betuig hierbij mijn hartelijke dank aan Dr. J. A. KOK voor zijn waardevolle hulp bij deze metingen.

†) Terwijl voor de berekeningen van de temperatuur verder steeds in dit proefschrift de temperatuurschaal van 1937 *) gebruikt werd, zijn alleen deze twee tabellen nog met de temperatuurschaal 1932 **) berekend.

TABEL I.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning. Metingen van 21 April 1932.								
No.	Stook- stroom mA	Span- ning Volt	Stook- tijd sec	Toege- voerde warmte cal	Tempe- ratuur °K	Temp. ver- hoging graad	Warmte capaci- teit cal/graad	Soorte- lijke warmte cal/ g. graad
I a	16,75	1,017	48	0,1836	1,315	0,118	1,56	0,138
b	22,48	1,366	28	0,1931	1,330	0,119	1,63	0,144
c	23,80	1,448	44	0,3406	1,593	0,0693	4,92	0,434
d	28,24	1,725	68	0,7439	1,918	0,0697	10,7	0,968
II a	19,75	1,199	46	0,2447	2,126	0,0118	20,7	1,83
b	16,74	1,021	42	0,1612	2,089	0,0091	17,7	1,56
c	16,74	1,021	48	0,1842	2,113	0,0099	18,6	1,64
d	16,74	1,021	36	0,1382	2,125	0,0071	19,5	1,72
e	16,76	1,022	34	0,1308	2,134	0,0064	20,4	1,80
f	16,74	1,020	62	0,2377	2,147	0,0115	20,6	1,82
g	16,74	1,020	72	0,2761	2,160	0,0118	23,9	2,07
h	16,72	1,019	68	0,2602	2,172	0,0102	25,5	2,25
i	16,72	1,019	78	0,2984	2,184	0,0094	31,7	2,80
j	24,11	1,470	66	0,5253	2,205	0,0302	17,4	1,54
k	16,41	1,003	64	0,2366	2,230	0,0251	9,42	0,832
l	16,41	1,003	64	0,2366	2,257	0,0301	9,86	0,694
m	16,41	1,003	44	0,1626	2,282	0,0244	6,67	0,588
n	16,43	1,003	50	0,1850	2,305	0,0274	6,75	0,596
o	16,43	1,003	52	0,1924	2,330	0,0295	6,52	0,576
p	16,43	1,003	44	0,1628	2,356	0,0264	6,17	0,544
q	29,6 ^s	1,801	80	0,9587	2,451	0,153	6,25	0,551
r	30,6 ^s	1,873	78	1,005	2,613	0,164	6,11	0,539
s	30,6 ^s	1,875	78	1,006	2,784	0,161	6,26	0,522
t	30,6 ^s	1,873	80	1,031	2,949	0,150	6,88	0,607

De weerstand in de kring van de voltmeter was 1000 Ohm. De calorimeter werd voor serie I gevuld bij 2,734°K en bevatte 11,31 g helium. Voor serie II werd hij gevuld bij 2,706°K en bevatte hij 11,33 g helium. De meetstroom was 0,406 mA.

TABEL II.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning.								
Metingen van 28 April 1932.								
No.	Stookstroom mA	Spanning Volt	Stooktijd sec	Toegevoerde warmte cal	Temperatuur °K	Temp.verhoging graad	Warmtecapaciteit cal/graad	Soortelijke warmte cal/g.graad
<i>Ia</i>	15,98	0,967	60	0,2083	2,120	0,0106	19,7	1,74
<i>b</i>	16,00	0,969	62	0,2164	2,137	0,0103	21,0	1,85
<i>c</i>	16,00	0,969	60	0,2089	2,150	0,0094	22,2	1,96
<i>d</i>	16,00	0,969	60	0,2089	2,160	0,0089	23,5	2,08
<i>e</i>	15,96	0,967	60	0,2080	2,170	0,0082	25,4	2,24
<i>f</i>	15,96	0,967	60	0,2080	2,179	0,0075	27,6	2,44
<i>g</i>	15,92	0,967	60	0,2075	2,186	0,0067	31,0	2,74
<i>h</i>	15,94	0,967	60	0,2077	2,196	0,0118	17,5	1,55
<i>i</i>	15,92	0,967	60	0,2075	2,210	0,0183	11,4	1,00
<i>j</i>	15,92	0,967	58	0,2008	2,231	0,0167	10,2	0,901
<i>k</i>	15,90	0,965	60	0,2068	2,253	0,0242	8,55	0,756
<i>l</i>	15,90	0,965	60	0,2068	2,279	0,0264	7,85	0,693

De weerstand in de kring van de voltmeter was 1000 Ohm.
De calorimeter werd gevuld bij 2,730°K en bevatte 11,31 g helium. De meetstroom was 1,34 mA.

Uit de regelmatigheid van de uitslagen ziet men dat metingen van de soortelijke warmte met een temperatuurverhoging van ongeveer 0,01 graad zeer goed mogelijk zijn in dit temperatuurgebied.

Er zijn voorgesteld twee stokingen (*I f* en *I g*) in vloeibaar helium II en een stoking (*I i*) in vloeibaar helium I, terwijl we uit de sprong in de stookperiode van proef *I h* afleiden, dat gedurende deze stoking het overgangspunt gepasseerd werd. Daar

de hoeveelheid toegevoerde warmte in al deze metingen practisch dezelfde was, ziet men uit de veel grotere temperatuurverhoging van proef *Iz*, vergeleken met die van *If*, onmiddellijk de val van de soortelijke warmte.

De naperioden van de metingen in vloeibaar helium II in de nabijheid van het lambdapunt zijn geheel recht. Hieruit volgt dat in dit gebied een warmtelekkage door de heliumfilm in de vulcapillair (zie Hoofdstuk VI § 4) niet merkbaar is. Bij metingen, die bij zeer lage temperaturen werden uitgevoerd (zie § 4), waren de naperioden evenwel enigszins gebogen, zodat daar een warmtegeleiding door een dergelijke film misschien optreedt*). Op de uitkomsten van deze metingen is dit echter niet van invloed, daar een eventueel warmtelekkage bij de gevolgde berekeningsmethode geëlimineerd werd.

De aandacht wordt verder getrokken door het feit, dat de naperioden bij vloeibaar helium I een geheel ander karakter hebben dan die bij helium II. Het is hieruit duidelijk dat de voortplanting van de warmte beneden $2,19^{\circ}\text{K}$ veel sneller plaats heeft dan boven dat punt, hetgeen nader bevestigd is door de metingen van de warmtegeleiding (zie Hoofdstuk V). Behalve dat de warmtegeleiding in helium I veel kleiner is dan in helium II, werkte ook de omstandigheid, dat de warmte toegevoerd werd boven in de vloeistof en er bij het stoken in het vloeibare helium I dus waarschijnlijk weinig convectiestromen konden ontstaan, er aan mede dat het temperatuurevenwicht in helium I slechts zeer langzaam intrad.

De sprong in de stookperiode van proef *Ih* wijst op hetzelfde verschijnsel: vermindering van warmtetransport door de vloeistof, gedeeltelijk als gevolg van een vermindering van convectiestromen door de plotselinge verandering in teken van de uitzettingsefficiënt, maar vooral door de zeer sterk verminderde warmtegeleiding.

*) Dit is in overeenstemming met de proeven van DAUNT en MENDELSON⁶⁴), waarbij gevonden werd dat het verschijnsel van de ROLLINfilm bij lage temperaturen zeer sterk optreedt, dichter bij het lambdapunt echter in belangrijkheid sterk verminderd is.

In fig. 3 worden de uitkomsten van deze metingen vergeleken met die van W. H. KEESOM en CLUSIUS. Men ziet dat er een goede overeenstemming bestaat. Hieruit volgt dat de omstandigheid, dat de warmte bij de oude proeven minder snel door de vloeistof verspreid werd dan bij de nieuwe, geen merkbare invloed heeft gehad op het resultaat der metingen.

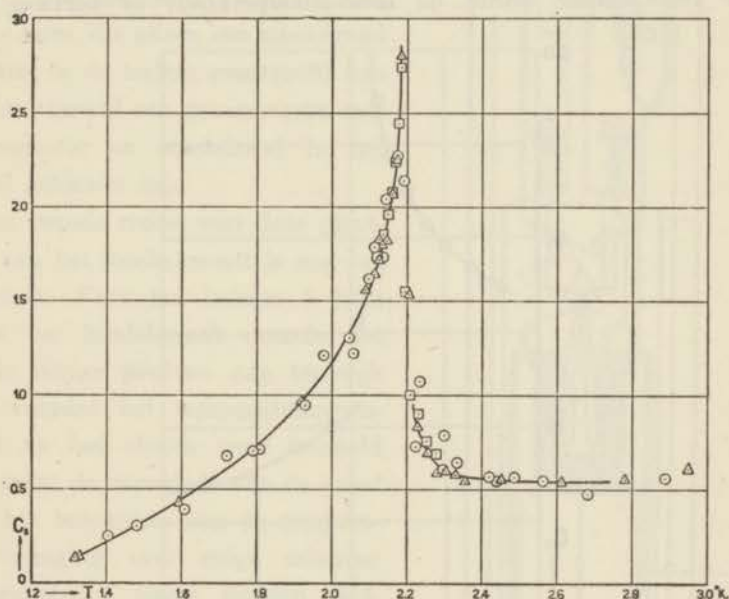


Fig. 3.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning.

- \triangle 21 April 1932.
- \square 28 April 1932.
- \circ W. H. KEESOM en CLUSIUS.

Het blijkt, zowel uit fig. 3 als uit de getallen in de tabellen I en II, dat de punten bij de temperaturen 2,205 en 2,196°K (proef II *j* van 21 April en I *h* van 28 April) behoren bij metingen, waarin de sprong van de soortelijke warmte gepasseerd werd, zodat de voor deze punten opgegeven soortelijke warmte een soort ge-

middelde is tussen de grote soortelijke warmte van helium II en de kleine soortelijke warmte van helium I.

In fig. 4 zijn de metingen van 28 April apart voorgesteld.

Naar aanleiding van een opmerking van P. EHRENFEST, dat de kromme voor de soortelijke warmte de vorm van een Griekse letter lambda heeft, werd de temperatuur, waarbij de soortelijke warmte zeer veel kleiner wordt, de lambdatemperatuur of kortweg het

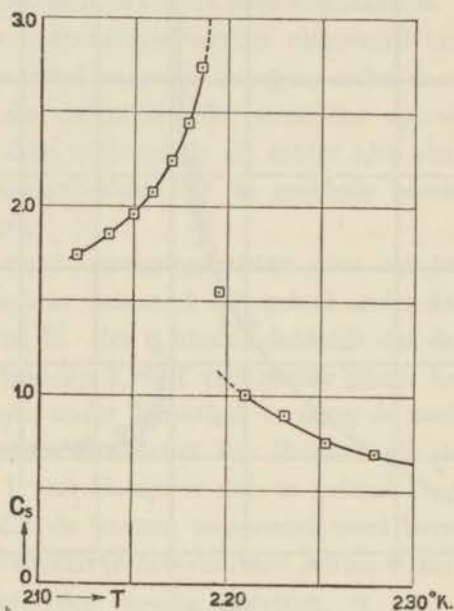


Fig. 4.

De soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning.
Metingen van 28 April 1932.

lambdapunt genoemd. De meetkundige plaats van de lambdapunten (die bij verschillende drukken optreden¹⁴) in een of ander diagram heette voortaan de *lambdakromme*.

§ 4. *Metingen met een stookkern in de bodem van de calorimeter*²¹). Zoals in fig. 2 te zien is, werd de thermometer, die zich toen zeer dicht bij de stookdraad bevond, tijdens de stookperiode

van het calorimetrisk experiment sterk oververhit. Voor een nader onderzoek naar wat er gebeurt gedurende het stoken, is het daarom wenselijk het stookelement zo ver mogelijk van de thermometer af te plaatsen. Daarom werd een calorimeter geconstrueerd waarbij een kleine kern, die alleen een stookdraad bevatte, in de bodem geschroefd kon worden, terwijl een gewone kern met thermometer en stookdraad in het deksel gebleven was.

Een tweede reden voor deze plaatsing van het stookelement is nog het volgende. Voor het helium I juist boven het lambdapunt duurde het bij de vorige proeven nog tamelijk lang voordat het temperaturevenwicht na het stoken weer hersteld was, zodat de naperiode van de proef voor het berekenen van de temperatuurverhoging over enige minuten geëxtrapoleerd moest worden, hetgeen de uitkomst der metingen minder zeker maakte. Aangezien de uitzettingsefficiënt beneden het lambdapunt negatief, boven het lambdapunt positief is, zullen er in het helium II convectiestromen ontstaan als er boven in de vloeistof warmte wordt toegevoerd, in het helium I daarentegen wanneer er onder in de vloeistof gestookt wordt. Met onze nieuwe calorimeter, waar-

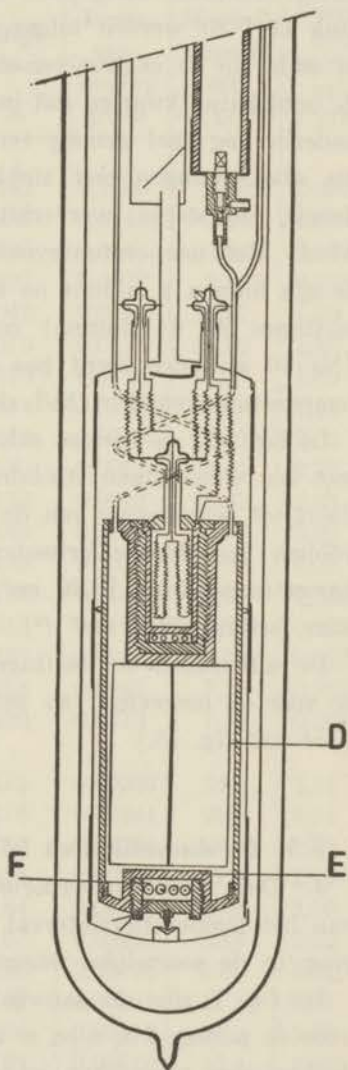


Fig. 5.

De calorimeter met een stookkern in de bodem.

mee zowel metingen van de soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning als bij constant volume (zie Hoofdstuk II § 6) werden uitgevoerd, konden we naar believen boven of onder in de calorimeter stoken. Daar we echter al spoedig tot de ontdekking kwamen dat in helium II de warmte ook bij stoking onderin nog snel genoeg verspreid werd, gingen we er toe over om alle metingen met stoking onderin te doen, ook al omdat daarbij de sterke oververhitting van de thermometer vermeden werd. Het temperatuurevenwicht bleek in helium I nu hersteld te zijn binnen 1 minuut na afloop van het stoken (in onze vorige metingen na 4 minuten) en in helium II binnen 10 seconden. (Na 10 seconden werd pas de eerste waarneming verricht. Het temperatuurevenwicht had zich dan al ingesteld.)

In fig. 5 is de nieuwe calorimeter getekend. *E* is de extra kern met een constantaan stookdraad *F*. *D* is het koperen kruis, dat dient tot bevordering van de warmtegeleiding in de vloeistof. Het volume van deze calorimeter, volumetrisch bepaald, was bij kamertemperatuur $73,26 \text{ cm}^3$, dus bij de temperatuur van vloeibaar helium $72,57 \text{ cm}^3$ ²²).

De uitkomsten der metingen zijn verzameld in tabel III, terwijl ze voor de omgeving van het lambdapunt getekend zijn in fig. 6. (Zie ook fig. 18.)

§ 5. *De discontinuïteit bij het lambdapunt.*

a. Deze metingen veroorloven ons iets te zeggen over de grenzen van het temperatuurinterval, waarbinnen de voornaamste verandering in de soortelijke warmte van vloeibaar helium plaats heeft.

In fig. 7 zijn de aanwijzingen van de galvanometer getekend voor de punten *I u*, *v* en *w* van tabel III. Als we de temperatuurverhogingen vergelijken en daarbij bedenken dat in alle drie de gevallen de toegevoegde warmte praktisch dezelfde was, dan worden we getroffen door de grote verandering die in de soortelijke warmte optreedt. In *I v* werd het lambdapunt gepasseerd tussen de af-

TABEL III. *)

Soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning.								
Metingen van 21 December 1934.								
No.	Stook- stroom mA	Span- ning Volt	Stook- tija sec	Toege- voerde warmte cal	Tempe- ratuur °K	Temp. ver- hoging graad	Warmte capaci- teit cal/graad	Soorte- lijke warmte cal/ g. graad
I a	14,68	0,759	60	0,1618	1,242	0,1609	1,002	0,0993
I b	14,68	0,759	60	0,1618	1,235	0,1745	0,927	0,0915
I c	14,66	0,759	60	0,1616	1,325	0,1143	1,414	0,1396
I d	14,66	0,760	60	0,1618	1,507	0,0572	2,821	0,279
I h	16,06	0,833	60	0,1942	2,049	0,0138	14,07	1,39
I j	16,06	0,835	60	0,1946	2,075	0,0128	15,22	1,50
I m	16,12	0,839	60	0,1962	2,110	0,0115	17,13	1,69
I o	16,08	0,839	60	0,1958	2,134	0,0105	18,68	1,84
I q	16,04	0,831	60	0,1934	2,152	0,0095	20,42	2,02
I s	16,04	0,833	60	0,1939	2,170	0,0081	24,01	2,37
I t	16,04	0,833	60	0,1939	2,179	0,0073	26,67	2,63
I u	16,04	0,831	60	0,1934	2,185	0,0064	30,06	2,97
I v	16,04	0,833	60	0,1939	2,188	0,0032	60,94	6,01
I w	16,03	0,831	60	0,1933	2,198	0,0151	12,79	1,262
I x	16,03	0,833	60	0,1938	2,213	0,0197	9,86	0,973
I y	16,02	0,833	60	0,1937	2,232	0,0217	8,55	0,843
I z	16,00	0,831	60	0,1930	2,253	0,0248	7,78	0,767
I α	15,96	0,831	60	0,1925	2,276	0,0270	7,13	0,704
II g	8,68	0,500	60	0,0622	2,175	0,00252	24,8	2,44
II h	8,67	0,499	60	0,0620	2,178	0,00241	25,8	2,54
II i	8,68	0,499	60	0,0622	2,180	0,00236	26,3	2,59
II j	8,68	0,500	60	0,0622	2,182	0,00224	27,8	2,74
II k	8,67	0,500	60	0,0622	2,184	0,00215	28,8	2,80
II l	8,67	0,500	60	0,0622	2,187	0,00203	30,6	3,02
II m	8,67	0,500	60,5	0,0627	2,188	0,00186	33,6	3,31
II n	8,67	0,500	60,4	0,0626	2,190	0,00201	31,1	3,07
II o	8,65	0,500	60,4	0,0624	2,194	0,00410	15,2	1,50
II p	8,67	0,500	60,9	0,0631	2,198	0,00510	12,4	1,22
II q	8,68	0,500	60,6	0,0629	2,203	0,00538	11,7	1,15
II r	8,68	0,500	60,9	0,0632	2,208	0,00584	10,8	1,07

De hoeveelheid vloeibaar helium was 10,31 g bij serie I en 10,15 g bij serie II. De meetstroom was 1,31 mA.

*) De temperaturen en temperatuurverhogingen zijn omgerekend met de temperatuurschaal van 1937 van G. SCHMIDT en W. H. KEESOM. 5)

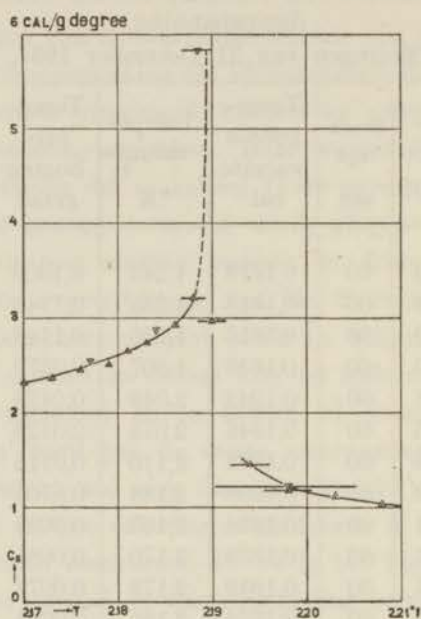


Fig. 6.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning in de omgeving van het lambdapunt.

▽ Serie I, met de DIESELHORST galvanometer.

△ Serie II, met de ZERNIKE galvanometer, systeem Ze.

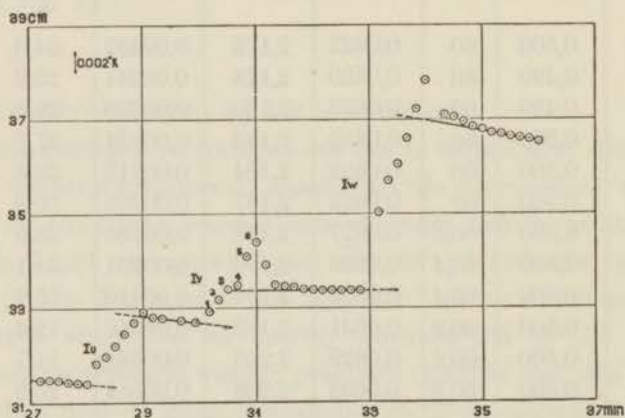


Fig. 7.

Aflezingen van de galvanometer bij metingen van de soortelijke warmte van vloeibaar helium. Tijdens het meten merkte ik op, dat het lambdapunt gepasseerd werd te 30 min. 42 sec.

lezingen 4 en 5. (Zie beschrijving onder fig. 7.) Dit plaatst het lambdapunt in een interval van 0,0026 graad.

Een gedeelte van de tweede serie is voorgesteld in fig. 8. We zien hier uit de verandering in de vorm van de naperioden, dat het lambdapunt in de proef II *n* moet liggen. Tijdens de stoking II *n* werd niet dadelijk opgemerkt wanneer het lambdapunt gepasseerd werd. Uit een vergelijking van de galvanometeraflezingen tijdens de stoking II *n* met die van II *m*, die tezamen op groter

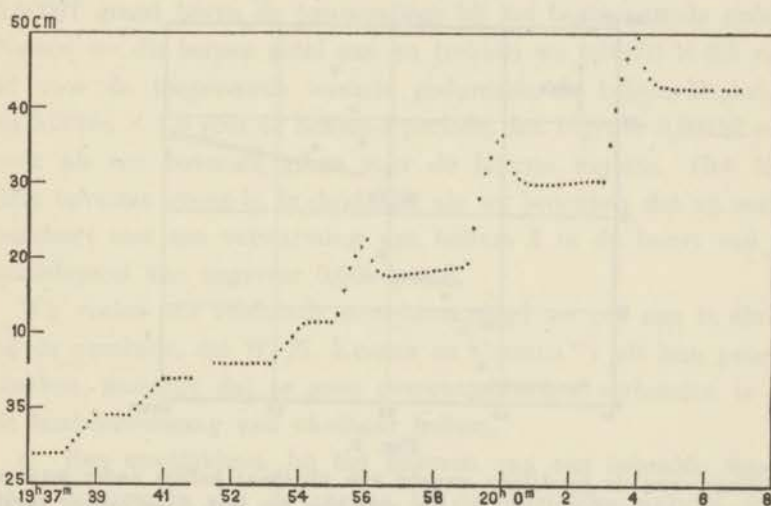


Fig. 8.

Een serie metingen van de soortelijke warmte, waarin het verschil in de vorm van de naperioden duidelijk te zien is.

schaal in fig. 9 getekend zijn, ziet men dat het lambdapunt moet liggen tussen aflezingen 1 en 3, die 0,0017 graad van elkaar liggen. We besluiten dat het interval, waarbinnen het lambdapunt moet liggen, beperkt is tot 0,002 graad.

We kunnen echter nog een precieser resultaat krijgen door een nadere beschouwing van proef I *v*. Uit wat gedurende de stoking werd waargenomen, en ook uit de naperiode, concluderen we dat aflezing 4 van het diagram in fig. 7 samenvalt, of tenminste bijna samenvalt, met het lambdapunt. Het verschil van 1 mm op de

galvanometerschaal in de aflezing van het punt in de stookperiode en hetzelfde punt in de naperiode (aangegeven door een hoek in de kromme) is waarschijnlijk toe te schrijven aan een klein verschil in temperatuur, tijdens het stoken, tussen de wand van de calorimeter en de daartegenaanliggende vloeistof. We nemen aan dat de plaats van het lambdapunt op deze schaal vastgelegd is binnen 0,5 mm, dus binnen 0,0002 graad, hetgeen zeggen wil dat de grote verandering in de soortelijke warmte plaats vindt binnen een tem-

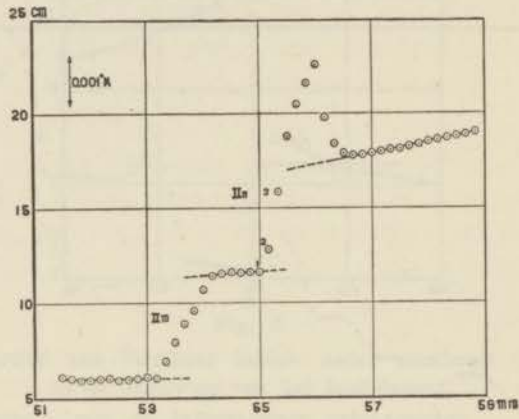


Fig. 9.

Metingen van de soortelijke warmte van vloeibaar helium onder maximum dampspanning (21 Dec. 1934). We zien hier dat met de gevoelige Zernike galvanometer zelfs metingen met temperatuursverhogingen van ongeveer 0,002 graad zeer goed mogelijk zijn.

peratuurinterval dat zeer waarschijnlijk kleiner is dan 0,0002 graad. Terwijl we voor het oogenblik de vraag open laten of de val in de soortelijke warmte werkelijk discontinu is in de strenge betekenis van het woord, of in een zeer klein interval plaats vindt, is het uit experimenteel oogpunt toch aangewezen om het grootste deel van die val als plotseling te beschouwen, al is het in het geheel niet uitgesloten, dat de soortelijke warmte van helium I, in het kleine temperatuurinterval dat door de metingen wordt toegelaten, nog continu doch zeer steil oploopt tot die van helium II (zie hieromtrent verder Hoofdstuk III § 2 d).

b. De vraag of er nog enige latente warmte beantwoordende aan de lambdaovergang overblijft, kan het beste behandeld worden aan de hand van proef II *n* (fig. 9). De toegevoerde warmte was 0,00626 cal/g, de temperatuurverhoging 0,00201 graad. Een vergelijking van de galvanometeraflezingen met die van de vorige en van de volgende meting leert, dat het lambdapunt zeker ligt tussen de aflezingen 1 en 3 en wel zeer dicht bij aflezing 2, waarschijnlijk niet meer dan 0,0001 graad beneden aflezing 2, dat is 0,00037 graad boven de temperatuur bij het begin van de stoking. Nemen we dit laatste getal aan en trekken we $0,00037 \times 3,3$ cal/g af voor de toegevoerde warmte gedurende de helium-II-periode, en $0,00164 \times 1,9$ voor de helium-I-periode, dan blijft er 0,00192 cal/g over als een bovenste grens voor de latente warmte. Hoe klein deze bovenste grens is, is duidelijk, als we bedenken dat zij correspondeert met een verwarming van helium I in de buurt van het lambdapunt van ongeveer 0,001 graad.

Wij voelen ons voldoende gerechtvaardigd om ons aan te sluiten bij de conclusie, die W. H. KEESOM en CLUSIUS¹⁵⁾ uit hun proeven trokken, namelijk dat er geen overgangswarmte verbonden is aan de lambdaovergang van vloeibaar helium.

c. Een moeilijkheid, bij het opgeven van een bepaalde waarde voor de grootte van de sprong in de soortelijke warmte onder maximum dampspanning, ligt in het feit, dat het resultaat zeer sterk afhangt van de aanname omtrent bestaan of afwezigheid van een latente warmte. Als het besluit, dat een latente warmte afwezig is, wordt aangenomen, dan leert proef I *w* dat de maximum waarde van c_s waarschijnlijk een flink stuk boven 6,0 cal/g ligt. We moeten echter niet vergeten dat deze uitkomst op slechts één proef berust. Een aannemelijke extrapolatie (over 0,004 graad) van de helium-I-tak wijst op een grenswaarde van 1,9 cal/g voor helium I. Er zou dan bij het lambdapunt een sprong zijn in de soortelijke warmte van 4,1 cal/g.

HOOFDSTUK II.

VLOEIBAAR HELIUM ONDER DRUK.

§ 1. *Inleiding.* Voor het berekenen van de soortelijke warmte van vloeibaar helium bij constant volume uit metingen is het nodig om, bij een gegeven temperatuur en druk, de dichtheid van de vloeistof te kennen, teneinde daarmee het gewicht te kunnen uitrekenen van de hoeveelheid vloeibaar helium, die zich tijdens de calorimetriscbe proeven in de calorimeter bevond. Wij besloten daarom een onderzoek in te stellen naar de manier waarop de dichtheid van vloeibaar helium afhangt van de temperatuur en de druk, met andere woorden naar de toestandsvergelijking van vloeibaar helium, voor het gebied dat voor ons van belang is, namelijk tussen $1,15^{\circ}\text{K}$ en $4,2^{\circ}\text{K}$ en vanaf de dampspanning tot een druk van ongeveer 35 atmosfeer.

De dichtheid van vloeibaar helium onder maximum dampspanning was reeds (zie pag. 1) onderzocht door KAMERLINGH ONNES en BOKS⁶⁾, terwijl W. H. KEESOM en CLUSIUS enige voorlopige metingen hebben verricht van de compressibiliteit van vloeibaar helium I²³⁾.

§ 2. *Metingen van isopyknen*²⁴⁾. In de cryostaat met vloeibaar helium was een koperen bus V opgehangen, de piëzometer (zie fig. 10), waarvan het volume volumetrisch bepaald was op $95,07 \pm 0,10 \text{ cm}^3$ bij kamertemperatuur, dus $94,14 \pm 0,10 \text{ cm}^3$ bij de temperaturen van vloeibaar helium²²⁾. Heliumgas werd onder een druk van bijv. 26 at door de geopende kraan K_1 naar binnen geperst, waar het bij een temperatuur van bijv. $2,5^{\circ}\text{K}$ condenseerde. Hierna werd K_1 gesloten. De metingen geschieden

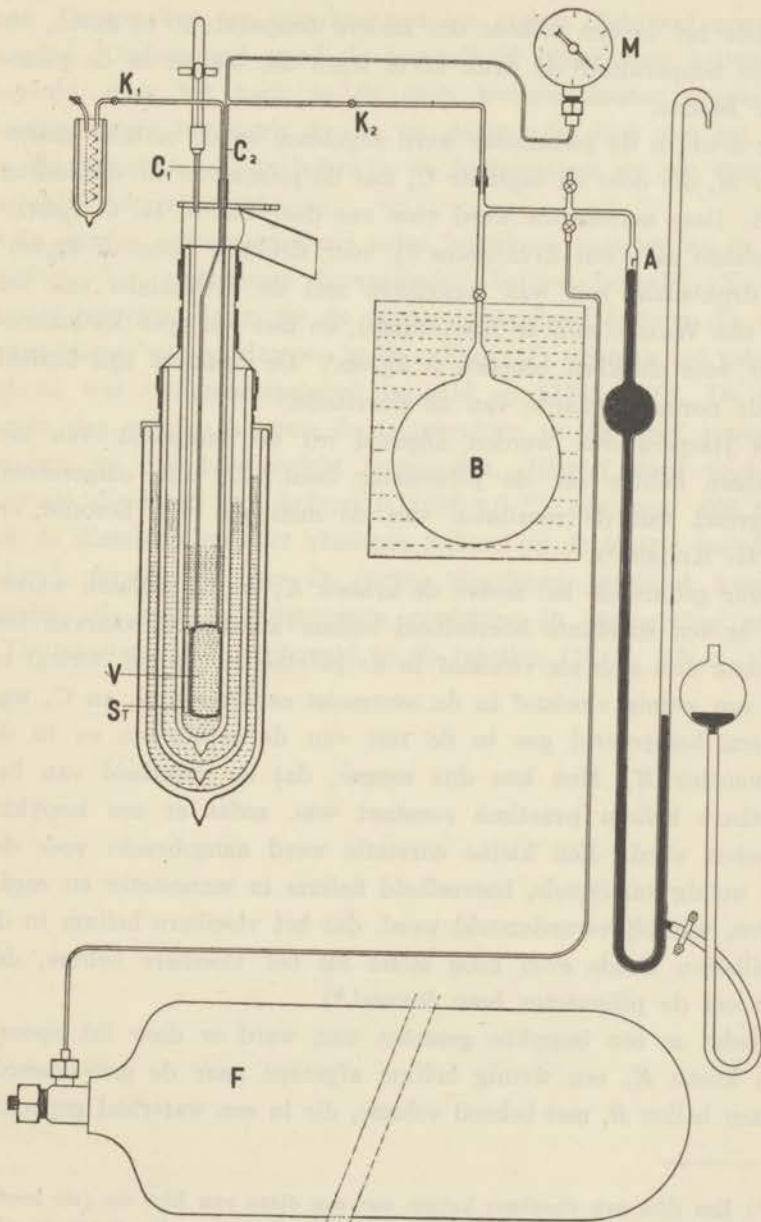


Fig. 10.

Apparaten voor het meten van isopyknen van vloeibaar helium.

nu door het helium telkens een andere temperatuur te geven, en bij die temperatuur de druk af te lezen die binnen in de piëzometer heerste.

De *druk* in de piëzometer werd afgelezen op de metalen manometer M , die door de capillair C_2 met de piëzometer in verbinding stond. Deze manometer werd voor ons door Dr. J. H. C. LISMAN vergeleken met een drukbalans²⁵) voor drukken boven 5 kg/cm^2 (de drukbalans zelf was vergeleken met de drukbalans van het VAN DER WAALS-fonds te Amsterdam), en met een open kwikmanometer voor drukken beneden 5 kg/cm^2 . De drukken zijn herleid tot de normale waarde van de gravitatie.

De *temperaturen* werden afgeleid uit de dampdruk van het vloeibare helium om de piëzometer heen. Zij zijn omgerekend op grond van de resultaten van de metingen van SCHMIDT en W. H. KEESOM⁵).

Daar gedurende het meten de kranen K_1 en K_2 gesloten waren, was er een constante hoeveelheid helium afgesloten, waarvan het grootste deel zich als vloeistof in de piëzometer bevond, terwijl er nog een weinig vloeistof in de contraciet capillairen C_1 en C_2 was en een hoeveelheid gas in de rest van de capillairen en in de manometer M . Men kan dus zeggen, dat de dichtheid van het vloeibare helium practisch constant was, zodat er een isopykne gemeten werd. Een kleine correctie werd aangebracht voor de, een weinig variërende, hoeveelheid helium in manometer en capillairen, waarbij verondersteld werd, dat het vloeibare helium in de capillairen steeds even hoog stond als het vloeibare helium, dat zich om de piëzometer heen bevond^{*}).

Nadat zo een isopykne gemeten was, werd er door het openen van kraan K_2 een weinig helium afgetapt naar de geëvacueerde glazen ballon B , met bekend volume, die in een waterbad geplaatst

^{*}) Een film van vloeibaar helium met een dikte van 10^{-6} cm (zie hoofdstuk VI § 4) heeft zo'n klein volume, dat een correctie daarvoor niet aangebracht behoeft te worden.

TABEL IV.

Isopyknen van vloeibaar helium. Metingen van 7 Februari 1933.							
I $\rho = 0,1749 \text{ g/cm}^3$		II $\rho = 0,1705 \text{ g/cm}^3$		III $\rho = 0,1648 \text{ g/cm}^3$		IV $\rho = 0,1595 \text{ g/cm}^3$	
T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at
2,500	25,32	1,665	21,48	4,207	21,22	1,182	10,92
2,294	24,72	1,538	22,03	3,497	18,07	1,427	10,81
2,106	24,17	1,268	22,66	3,018	16,01	1,543	10,67
2,016	24,02	1,143	22,77	3,018	15,99	1,727	10,38
1,909	23,94	1,527	22,13	2,498	14,13	1,908	9,79
1,813	24,94	1,731	21,12	2,284	13,64	1,998	9,31
1,759	25,64	1,913	19,52	2,102	13,28	2,104	8,79
1,712	26,20	1,996	18,92	1,995	13,69	2,197	8,94
1,666	26,66	2,111	19,16	1,906	14,39	2,297	9,17
		2,295	19,52	1,739	15,20	2,498	9,71
		2,507	20,14	1,569	15,71		
		3,018	21,96	1,427	16,01		
		3,515	24,03	1,179	16,22		
		4,207	27,53				

TABEL V.

Isopyknen van vloeibaar helium. Metingen van 15 Februari 1933.							
V $\rho = 0,1600 \text{ g/cm}^3$		VI $\rho = 0,1539 \text{ g/cm}^3$		VII $\rho = 0,1489 \text{ g/cm}^3$		VIII $\rho = 0,1410 \text{ g/cm}^3$	
T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at
4,222	16,85	1,122	6,31	2,000	2,19	4,222	5,47
3,517	13,69	1,332	6,24	1,902	2,31	3,516	2,35
3,015	11,74	1,538	6,14	1,700	2,53		
2,506	10,01	1,703	5,96	1,539	2,59		
2,298	9,53	1,927	5,59	1,340	2,66		
2,204	9,31	1,996	5,37	1,108	2,71		
2,115	9,19	4,222	12,45	1,998	2,20		
2,012	9,75	3,518	9,21	2,113	1,99		
1,903	10,24	3,012	7,20	2,193	1,90		
1,739	10,76	2,507	5,61	2,303	1,99		
1,487	11,27	2,292	5,09	2,501	2,49		
1,330	11,42	2,191	4,91	3,012	4,11		
1,120	11,52	2,108	4,98	3,516	6,03		
		1,999	5,33	4,238	9,43		

TABEL VI.

Isopyknen van vloeibaar helium. Metingen van 10 Mei 1933.					
IX $\rho = 0,1817 \text{ g/cm}^3$				X $\rho = 0,1760 \text{ g/cm}^3$	
T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at
2,521	34,70	1,468	26,12 ²⁾	2,503	26,78
2,307	34,04	1,380	25,78 ²⁾	2,302	26,20
2,100	33,27	1,186	25,29 ²⁾	2,120	25,58
1,909	32,83	1,373	25,62 ²⁾	1,881	25,23
1,864	32,72 ¹⁾	1,557	26,71 ²⁾	1,813	25,99
1,803	32,63 ¹⁾	1,619	27,25 ²⁾	1,769	26,67
1,771	32,63 ¹⁾	1,723	28,70 ²⁾	1,719	27,20
1,733	28,89 ²⁾	1,749	29,24 ²⁾	1,665	27,75
1,661	27,76 ²⁾	1,923	32,83	1,621	27,32 ²⁾
1,616	27,25 ²⁾	2,106	33,32	1,537	26,60 ²⁾
1,569	26,84 ²⁾	2,503	34,66	1,379	25,83 ²⁾
1,503	26,28 ²⁾			1,152	25,27 ²⁾

¹⁾ Onderkoelde vloeistof.
²⁾ Stollingskromme.

TABEL VII.

Isopyknen van vloeibaar helium. Metingen van 18 Mei 1933.					
XI $\rho = 0,1793 \text{ g/cm}^3$		XII $\rho = 0,1780 \text{ g/cm}^3$		XIII $\rho = 0,1733 \text{ g/cm}^3$	
T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at	T $^{\circ}\text{K}$	p at
2,511	31,33	1,910	27,83	4,229	31,20
2,302	30,73	1,865	27,77	3,519	27,47
2,093	30,02	1,831	27,75	2,994	25,18
1,909	29,60	1,814	27,85	2,449	23,31
1,801	29,55	1,794	28,15	2,298	22,83
1,782	29,58	1,765	28,68	2,099	22,25
1,770	29,76	1,743	29,10	2,000	22,05
1,762	29,67 ¹⁾	1,721	28,87 ¹⁾	1,900	22,05
1,735	29,08 ¹⁾	1,696	28,32 ¹⁾	1,878	22,54
1,647	27,64 ¹⁾	1,634	27,48 ¹⁾	1,841	23,00
1,730	28,92 ¹⁾	1,997	27,92	1,801	23,42
1,763	29,67 ¹⁾	2,107	28,20	1,714	24,32
1,798	29,55	2,294	28,85	1,621	24,95
1,913	29,59	2,504	29,50	1,512	25,52
2,281	30,55	2,994	31,48	1,364	25,74 ¹⁾
2,503	31,35	3,512	33,92	1,164	25,29 ¹⁾
		4,229	37,75		

¹⁾ Stollingskromme.

In fig. 11 zijn de uitkomsten der metingen voorgesteld in een

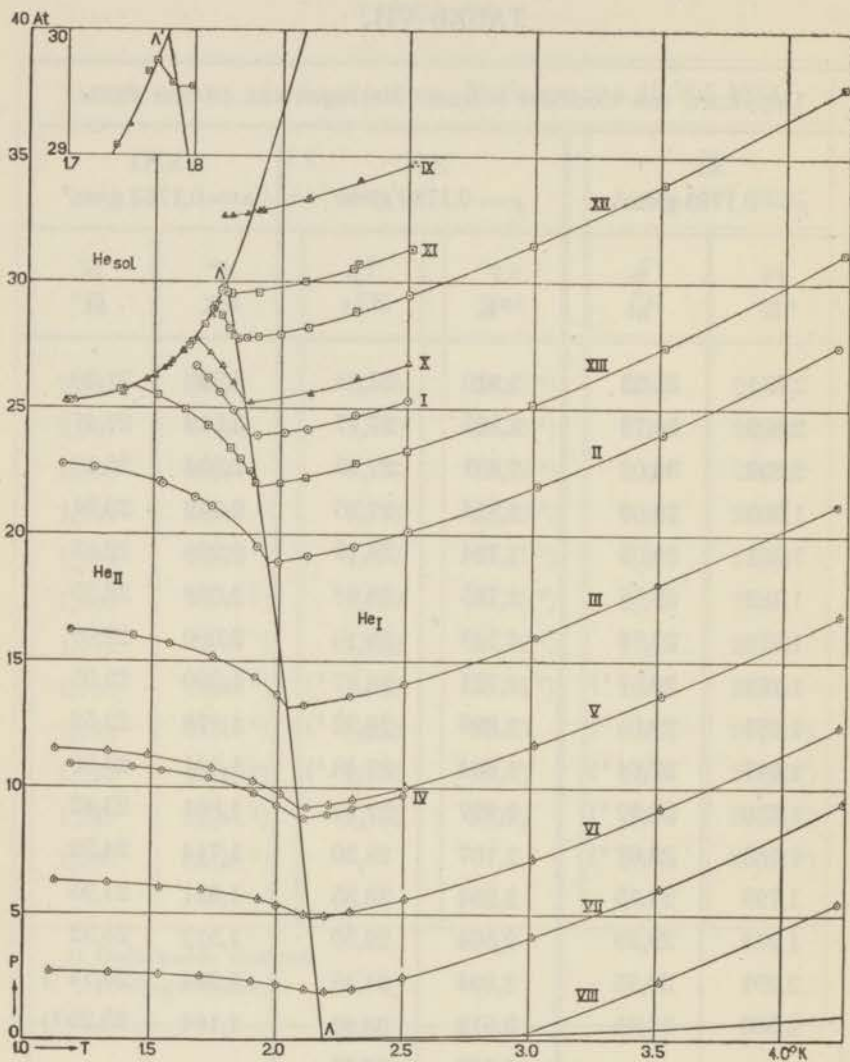


Fig. 11.

Isopycnen van vloeibaar helium.

p, T -diagram. De lambdakromme, die de gebieden van vloeibaar helium I en van vloeibaar helium II scheidt, is getekend volgens

de gegevens in Commun. N^o. 216b¹⁴), het deel van de smeltkromme, dat boven 30 at ligt, volgens gegevens in Commun. N^o. 184b¹²). (De temperaturen zijn echter omgerekend op de temperatuurschaal van 1937⁵.)

Met behulp van deze gegevens werden in een ρ, p -diagram lijnen getrokken van constante temperatuur. Door de zo verkregen isothermen te extrapoleren tot de druk van de maximum dampspanning vonden we, dat onze uitkomsten zeer goed overeenstemmen met de metingen van de dichtheid van vloeibaar helium onder zijn maximum dampspanning van KAMERLINGH ONNES en BOKS⁶). Onze dichtheden blijken 0,3 % kleiner te zijn dan de waarden die deze onderzoekers oorspronkelijk opgaven en 0,7 % kleiner dan die van Commun. N^o. 172b²⁷).

In fig. 11 zien we dat de onderste isopykne (VIII) zeer kort is, alleen in het gebied van vloeibaar helium I loopt en uitkomt in de kromme voor de maximum dampspanning.

De volgende isopyknen bestaan uit twee takken, die respectievelijk bij de toestand van vloeibaar helium I en die van vloeibaar helium II behoren. Deze takken komen samen op de lambdakromme waar ze een hoek met elkaar vormen, die des te groter is naarmate de isopykne met een grotere dichtheid gemeten werd. Dit betekent dat $(\partial p / \partial T)_v$ een discontinuïteit ondergaat bij het passeren van de lambdakromme. In verband daarmee ondergaat ook $(\partial v / \partial T)_p$ een discontinuïteit.

Bij lagere temperaturen worden deze isopyknen steeds meer horizontaal. Dit is in overeenstemming met wat het warmte-theorema van NERNST ons doet verwachten. Men kan de vraag stellen, of de isopyknen bij nog lagere temperaturen dan die van onze onderzoekingen nog een vlak maximum zullen vertonen, zo dat de uitzettingscoëfficiënt nog eens van teken zal veranderen. Als we de loop van de isopyknen bekijken, voor zover ze gemeten zijn, dan lijkt ons dit niet waarschijnlijk.

Toen we een isopykne met nog groter dichtheid onderzochten, bijv. isopykne XIII, werd bij lage temperaturen het helium ge-

deeltelijk vast. Zo'n isopykne bestaat dus uit drie delen, die achtereenvolgens (te beginnen bij de hoogste temperatuur) behoren bij vloeibaar helium I, bij vloeibaar helium II en bij een complex van vloeibaar helium II en vast helium. Het laatstgenoemde deel valt samen met de smeltkromme. De isopykne XI is bijzonder, omdat het deel, dat behoort bij vloeibaar helium II, zeer kort is. De figuur die links boven in fig. 11 is ingezet toont dit deel duidelijker.

De isopykne IX moest bestaan uit twee delen, het eene voor vloeibaar helium I en het andere voor een complex van vloeibaar helium en vast helium. Hier trad echter onderkoeling van het vloeibare helium I op. De punten die voor het metastabiele helium I gevonden werden, zijn in de figuur met \triangle aangegeven. Na het laatste van deze punten werd de druk plotseling veel lager, zo dat het volgende punt weer op de smeltkromme lag, en wel op dat deel, dat vloeibaar helium II van vast helium scheidt. In alle andere gevallen trad de stolling scherp op bij een bepaalde temperatuur. Ook is het merkwaardig, dat voor dichtheden en temperaturen, waarbij het helium gedeeltelijk vast en gedeeltelijk vloeibaar was, de smeltlijn zeer nauwkeurig gevolgd werd, voor zoover het dat deel van de smeltkromme betreft, dat het gebied van vast helium scheidt van het gebied van vloeibaar helium II. We waren daardoor in staat om dit deel van de smeltkromme nog wat scherper vast te leggen dan in de metingen, door W. H. KEESOM medegedeeld in Commun. N^o. 184b¹²), is geschied.

Tabel VIII geeft getallen voor de smeltkromme afgelezen uit de graphiek.

TABEL VIII.

De smeltkromme van helium.

T °K	p at	T °K	p at
1,15	25,27	1,50	26,32
1,20	25,32	1,60	27,13
1,30	25,50	1,70	28,39
1,40	25,81	1,75	29,30

Bij het deel van de smeltkromme, dat vast helium scheidt van vloeibaar helium I, ging dit echter lang niet zo vlot. Bij dalende temperatuur zagen we, zoals reeds hierboven is medegedeeld, zeer beslist een onderkoeling van de vloeistof, terwijl het bij stijgende temperatuur zeer lang duurde (waarschijnlijk tengevolge van de minder goede warmtegeleiding in vloeibaar helium I), voordat het complex van vast helium en vloeistof de temperatuur van het buitenbad had aangenomen. Soms werd niet eens een constante temperatuur en druk bereikt. (Een onderkoeling of het omgekeerde bij de lambdakromme werd nooit waargenomen.)

Door gebruik te maken van isopykne XI konden we het punt Λ' , waar de lambdakromme in de stollingskromme uitkomt, dus het lambdapunt in de smeltkromme, vastleggen. Zijn plaats is

$$T = 1,778^{\circ}\text{K} \quad p = 29,96 \text{ at.}$$

Wij hadden gehoopt ook een isopykne te kunnen verkrijgen, waarbij het helium bij de lagere temperaturen *geheel* vast zou zijn geworden, zodat die isopykne dan zou bestaan uit een tak voor vloeibaar helium, een tak langs de smeltkromme voor een complex van vloeibaar en vast helium en een tak voor vast helium in het gebied boven de smeltkromme. Dit lukte ons echter niet. Met de piëzometer, die we bij deze proeven gebruikten, durfden we de druk op het helium niet veel hoger dan 35 atmosfeer te maken. De isopykne met de grootste dichtheid, isopykne IX, had de smeltkromme bij $1,18^{\circ}\text{K}$ nog niet verlaten om in het gebied van de vaste stof te komen. Hieruit volgt dat bij $1,18^{\circ}\text{K}$ de dichtheid van vast helium groter is dan $0,1817 \text{ g/cm}^3$. Uit metingen van de dichtheid van vast helium die later bij wat hoger temperaturen gedaan zijn (zie Hoofdstuk IV § 5) lijkt het waarschijnlijk, dat die dichtheid niet erg veel groter is.

Wij probeerden nog metingen in het gebied van vast helium te doen, door de druk op het complex van vast en vloeibaar helium zo veel te vergroten, dat het helium geheel vast zou worden. Daarna werd de temperatuur veranderd. De metingen, die op

TABEL IX.

Dichtheid van vloeibaar helium in g/cm ³ .									
$\begin{array}{l} p \\ T \end{array}$	1	5	10	15	20	25	30	35 at.	
1,25°K	0,1462	0,1522	0,1584	0,1636	0,1681	0,1722			
1,50	0,1463	0,1524	0,1585	0,1638	0,1685	0,1727			
1,75	0,1465	0,1526	0,1590	0,1645	0,1694	0,1741			
1,80	0,1465	0,1527	0,1592	0,1647	0,1702	0,1747	0,1796		
1,90	0,1466	0,1530	0,1596	0,1653	0,1708	0,1757	0,1795		
2,00	0,1468	0,1533	0,1603	0,1666	0,1713	0,1756	0,1794	0,1829	
2,10	0,1470	0,1139	0,1609	0,1665	0,1712	0,1755	0,1793	0,1828	
2,20	0,1472	0,1540	0,1608	0,1663	0,1710	0,1753	0,1790	0,1826	
2,25	0,1471	0,1539	0,1606	0,1662	0,1709	0,1752	0,1789	0,1824	
2,50	0,1460	0,1530	0,1600	0,1655	0,1703	0,1745	0,1783	0,1818	
3,00	0,1425	0,1506	0,1579	0,1637	0,1687	0,1730	0,1768	0,1803	
3,50	0,1373	0,1471	0,1552	0,1615	0,1667	0,1712	0,1751	0,1786	
4,00	0,1293	0,1422	0,1519	0,1588	0,1644	0,1691	0,1732	0,1768	
4,20	0,1251	0,1399	0,1502	0,1575	0,1634	0,1682	0,1724	0,1761	
	λ-kromme						stollingskromme		
ρ	0,1473	0,1541	0,1610	0,1666	0,1714	0,1757	0,1796	0,1831	
T	2,178	2,130	2,074	2,010	1,937	1,861	1,780	1,94	

die manier verricht werden, waren echter zeer onregelmatig, waarschijnlijk doordat in de vaste substantie holten optraden, waarin zich vloeistof onder lagere druk bevond.

§ 3. *Toestandsdiagrammen* ²⁸⁾. Uit de gegevens, die de isopyknen ons leverden, hebben we *) een aantal diagrammen afgeleid, waardoor we een volledig overzicht krijgen van de thermische eigenschappen van vloeibaar helium. We hebben eerst afgeleid isothermen in een ρ, p -diagram. De schaal was daarbij zeer groot, n.l. 1 at \equiv 5 cm en $0,001 \text{ g/cm}^3 \equiv$ 2,5 cm. Omdat de isothermen zeer dicht naast elkaar liggen en in de buurt van de lambda-punten ook nog over elkaar heen gaan, blijft dit diagram niet duidelijk genoeg, wanneer het verkleind wordt. Deze graphiek is daarom niet afgedrukt.

Uit deze tekening werd afgeleid een p, T -diagram, waarin isopyknen voor regelmatig opeenvolgende waarden van de dichtheid, en een ρ, T -diagram met lijnen van constante druk. Door deze drie diagrammen met elkaar te vergelijken konden de gegevens nog enigszins gecorrigeerd worden, zodat in alle drie de diagrammen strakke lijnen ontstonden. Uit het ρ, p -diagram lazen we de getallen af die in tabel IX zijn opgenomen. De stippellijn in de kolommen scheidt de getallen die bij vloeibaar helium II horen (lagere temperaturen) van de getallen die bij vloeibaar helium I horen (hogere temperaturen).

Fig. 12 stelt voor het p, T -diagram met isopyknen (lijnen van constante dichtheid). Voor de bijzonderheden hiervan kan ik verwijzen naar § 2.

Fig. 13 stelt voor het ρ, T -diagram met isobaren (lijnen van constante druk). Het vloeistofgebied is van onderen begrensd door de vloeistoftak van de verzadigde-dampspanningskromme, die de dichtheid als functie van de temperatuur voorstelt van de

*) Ik betuig ook bij deze mijn vriendelijke dank aan den Heer Ir. A. VERWER voor zijn hulp bij het tekenen dezer diagrammen.

vloeistof onder de druk van zijn verzadigde damp. Deze kromme stemt overeen met degene die reeds door KAMERLINGH ONNES en BOKS getekend is ⁶⁾.

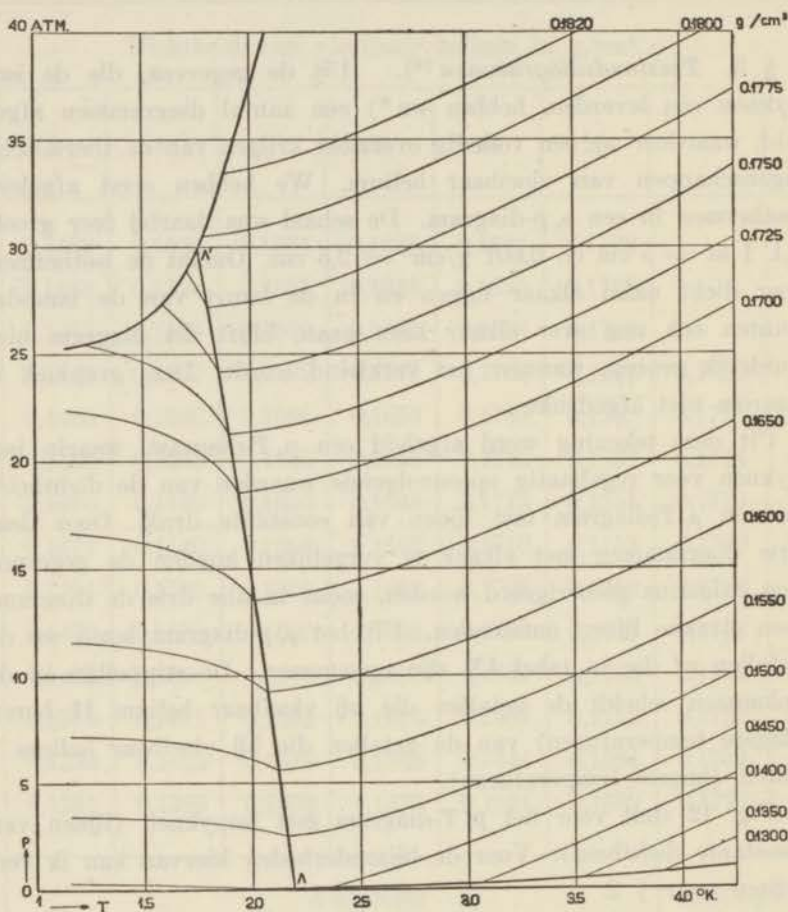


Fig. 12.

Isopyknen van vloeibaar helium.

Naar boven is het vloeibaar-helium-gebied begrensd door de vloeistoftak van de stollingskromme, die de dichtheid, als functie van de temperatuur, voorstelt van de vloeistof die in evenwicht is met de vaste phase. We merken op dat deze lijn door het

punt Λ' verdeeld wordt in een gedeelte voor vloeibaar helium II in evenwicht met de vaste stof en een gedeelte voor vloeibaar

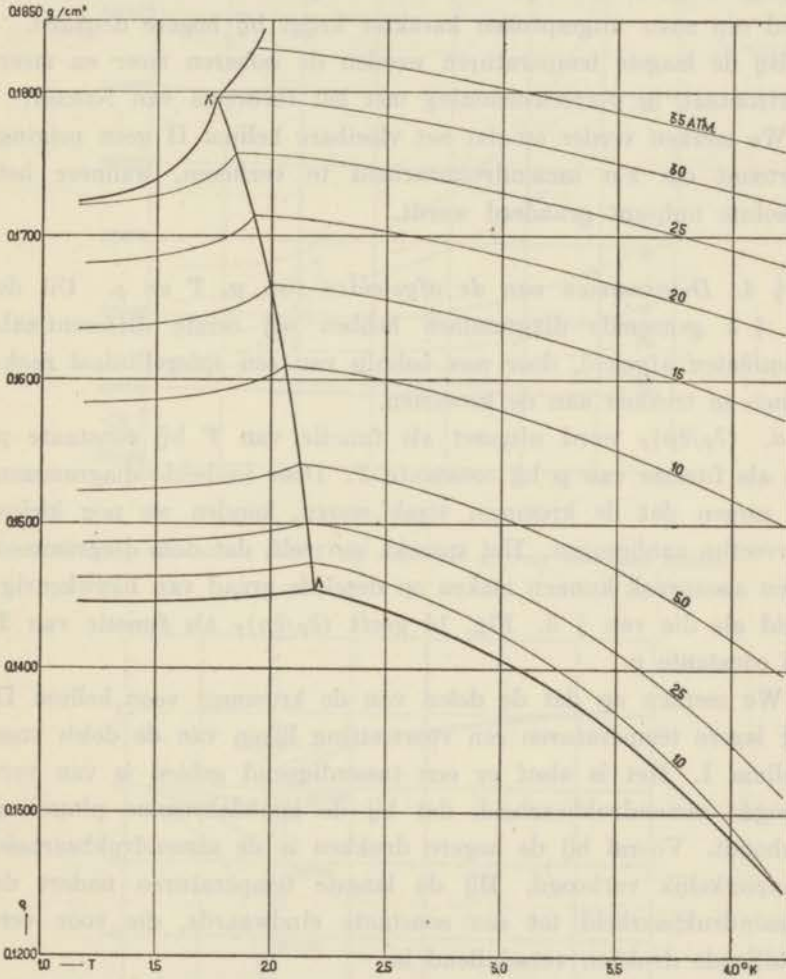


Fig. 13.

Isobaren van vloeibaar helium.

helium I in evenwicht met de vaste stof, evenals de verzadigde-dampspanningskromme door het punt Λ in twee delen verdeeld

wordt. Deze twee takken van de stollingskromme maken een hoek met elkaar.

Fig. 13 toont duidelijk dat het verschijnsel van maximum dichtheid een meer uitgesproken karakter krijgt bij hogere drukken.

Bij de laagste temperaturen worden de isobaren meer en meer horizontaal, in overeenstemming met het theorema van NERNST.

We merken verder op dat het vloeibare helium II geen neiging vertoont om z'n samendrukbaarheid te verliezen, wanneer het absolute nulpunt genaderd wordt.

§ 4. *Diagrammen van de afgeleiden van p , T en ρ .* Uit de in § 3 genoemde diagrammen hebben wij eerste differentiaal-quotienten afgeleid, door met behulp van een spiegeliniaal raaklijnen te trekken aan de krommen.

a. $(\partial\rho/\partial p)_T$ werd uitgezet als functie van T bij constante p en als functie van p bij constante T . Door in beide diagrammen te zorgen dat de krommen strak waren, konden we nog kleine correcties aanbrengen. Het spreekt van zelf, dat deze diagrammen geen aanspraak kunnen maken op dezelfde graad van nauwkeurigheid als die van § 3. Fig. 14 geeft $(\partial\rho/\partial p)_T$ als functie van T bij constante p .

We merken op dat de delen van de krommen voor helium II bij lagere temperaturen een voortzetting lijken van de delen voor helium I. Het is alsof er een tussenliggend gebied is van verhoogde samendrukbaarheid, dat bij de lambdakromme plotseling ophoudt. Vooral bij de hogere drukken is de samendrukbaarheid aanmerkelijk verhoogd. Bij de laagste temperaturen nadert de samendrukbaarheid tot een constante eindwaarde, die voor verschillende drukken verschillend is.

b. Fig. 15 geeft $(\partial p/\partial T)_\rho$, de absolute spanningscoëfficiënt, als functie van T bij constante p . De spanningscoëfficiënt nadert tot 0 voor $T \rightarrow 0$. Hij is positief voor helium I en negatief voor helium II en maakt bij de lambdaovergang een sprong, die voor de grootste dichtheden het grootst is. Dat $(\partial p/\partial T)_\rho$ negatief is

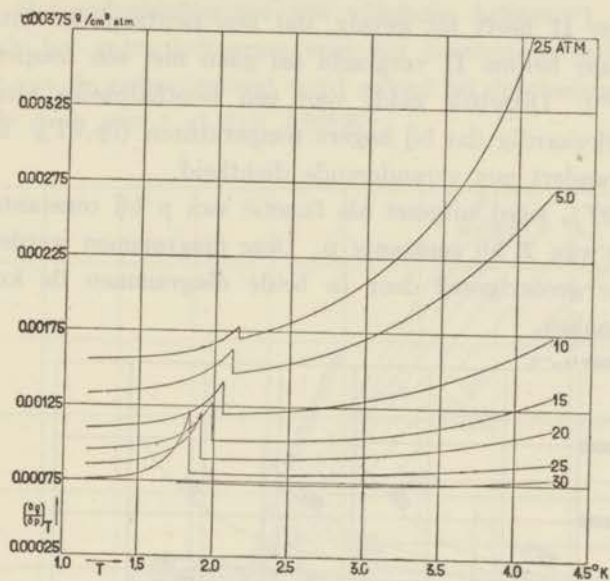


Fig. 14.

$(\partial\rho/\partial p)_T$ als functie van T bij constante p , voor vloeibaar helium.

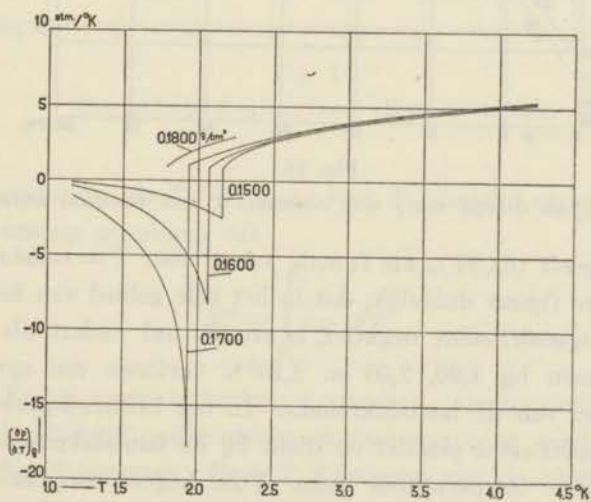


Fig. 15.

$(\partial p/\partial T)_\rho$ als functie van T bij constante ρ , voor vloeibaar helium.

voor helium II heeft tot gevolg, dat een isentropische uitzetting van vloeibaar helium II vergezeld zal gaan met een temperatuurverhoging²⁹). Ditzelfde geldt voor een isenthalpische uitzetting. Het is merkwaardig dat bij hogere temperaturen $(\partial\rho/\partial T)_p$ tamelijk weinig verandert met veranderende dichtheid.

c. $(\partial\rho/\partial T)_p$ werd uitgezet als functie van p bij constante T en als functie van T bij constante p . Deze diagrammen werden weer met elkaar gecorrigeerd door in beide diagrammen de krommen strak te maken.

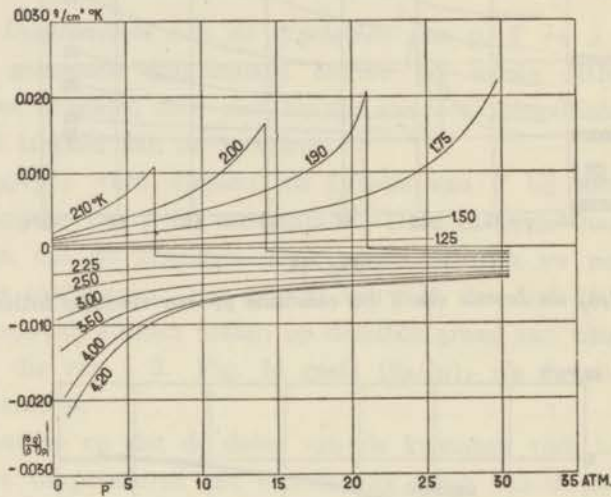


Fig. 16.

$(\partial\rho/\partial T)_p$ als functie van p voor constante T voor vloeibaar helium.

Fig. 16 geeft $(\partial\rho/\partial T)_p$ als functie van p voor $T = \text{constant}$. We zien uit deze figuur duidelijk, dat in het hele gebied van helium II de uitzettingscoëfficiënt negatief is en tot nul nadert als $T \rightarrow 0$. De isothermen bij 1,90, 2,00 en 2,10°K vertonen een sprong bij het passeren van de lambdakromme. In het helium-I-gebied is de uitzettingscoëfficiënt positief en dicht bij de lambdakromme vooral voor de lagere temperaturen klein. Voor hogere temperaturen en lagere drukken, daar waar men het kritische gebied nadert, wordt de uitzettingscoëfficiënt snel groter.

§ 5. *Het entropiediagram van vloeibaar helium* ³⁰⁾. Fig. 17 stelt voor het entropiediagram voor het beschouwde gebied. Het nulpunt van de entropieschaal werd gelegd bij de vloeistof, kokend onder de druk van 1 at (bij 4,22°K).

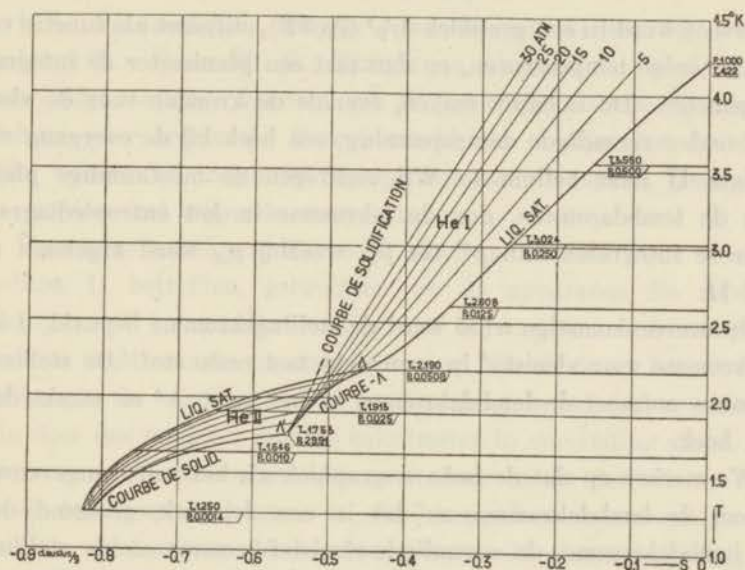


Fig. 17.

Het entropiediagram van vloeibaar helium.

Wij berekenden de T, S -kromme voor de vloeistof onder maximum dampspanning graphisch uit

$$S'' = \int_{T_0}^T \frac{c''}{T} dT,$$

waarin T_0 het normale kookpunt voorstelt. De soortelijke warmte c'' van de vloeistof onder maximum dampspanning werd uit hoofdstuk I fig. 3 genomen. Deze T, S -kromme van de vloeistof onder maximum dampspanning maakt een hoek bij het punt A , als gevolg van de sprong in de soortelijke warmte c'' bij dat punt.

Isobaren werden berekend, uitgaande van de kromme van de vloeistof onder maximum dampspanning, met de formule

$$S_p - S'' = \int_{p''}^p 0.0242 \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p dp.$$

Hiervoor werd in een graphiek $1/\rho^2 (\partial \rho / \partial T)_p$ uitgezet als functie van p voor enige temperaturen, en dan met een planimeter de integraal uitgemeten. De isobaren maken, evenals de kromme voor de vloeistof onder verzadigde dampspanning, een hoek bij de overgang van helium II naar helium I. Wij verkregen de meetkundige plaats van de lambdapunten, dus de λ -kromme in het entropiediagram, door te integreren van p'' tot p_λ , waarbij p_λ werd afgelezen uit fig. 11.

Op overeenkomstige wijze werd de stollingskromme bepaald, d.w.z. de kromme voor vloeistof in evenwicht met vaste stof. De stollingskromme ontmoet de lambdakromme in het punt Λ' en maakt daar een hoek.

We merken op dat de isobarengaphiek als het ware omgevouwen is om de lambdakromme, zo dat in een driehoek, gevormd door de lambdakromme, de verzadigde-vloeistof-kromme en de stollingskromme, het gebied voor vloeibaar helium I en het gebied voor vloeibaar helium II over elkaar heenvallen. Bij de laagste temperaturen convergeren de isobaren en ook de verzadigde-vloeistof-kromme en de stollingskromme. Wanneer bij nog lager temperaturen dan die waarbij wij experimenteerden, niet iets onvoorziens gebeurt, dan zullen zij elkaar bij $T=0$ met een gemeenschappelijke raaklijn ontmoeten bij $S = -0,848$ clausius/g.

Het entropiediagram is speciaal geschikt om af te lezen wat er gebeurt bij isentropische processen. Zo is dadelijk te zien dat men, om lagere temperaturen te verkrijgen door middel van een adiabatisch proces met helium II, deze vloeistof niet moet laten uitzetten, doch dat men hem moet comprimeren, zoals MEISSNER²⁹⁾ reeds opmerkte. Uit fig. 17 leest men bijv. af dat een isentropische compressie, uitgaand van vloeistof onder ver-

zadigde dampspanning bij $1,4^{\circ}\text{K}$, tot aan de stollingskromme, een temperatuurverlaging zou geven van $0,14^{\circ}\text{K}$. Uitgaande van een lagere temperatuur zou men een kleinere temperatuurverlaging krijgen.

§ 6. *De soortelijke warmte van vloeibaar helium bij constant volume* ²¹⁾. Door W. H. KEESOM en CLUSIUS ¹⁵⁾ werden enige voorlopige metingen verricht van de soortelijke warmte bij constant volume voor helium I. Deze bleek kleiner te zijn dan de soortelijke warmte bij maximum dampspanning, en evenals deze groter te worden met stijgende temperatuur.

Voor onze metingen, die zowel vloeibaar helium I als vloeibaar helium II betroffen, gebruikten we de apparaten die reeds in Hoofdstuk I § 4 beschreven zijn voor het meten van de soortelijke warmte onder maximum dampspanning. De druk op het vloeibare helium in de calorimeter kon worden gemeten met een manometer, die door een capillair met de calorimeter in verbinding stond. Het toevoeren van de warmte gebeurde weer in de extra kern onder in de calorimeter, opdat er in vloeibaar helium I convectiestromen zouden ontstaan en er daardoor een snelle warmtegeleiding zou optreden. Het temperatuurevenwicht bleek bij de proeven hersteld te zijn bij helium I binnen 1 minuut en bij helium II binnen 10 seconden nadat het stoken geëindigd was.

Het volume van de calorimeter was $72,57 \text{ cm}^3$ bij temperaturen van vloeibaar helium. Uit de temperatuur en de druk van de vloeistof kon nu de dichtheid berekend worden met behulp van de graphieken uit § 3. Bij de eerste serie was de dichtheid $0,1750 \text{ g/cm}^3$ en bij de tweede $0,1683 \text{ g/cm}^3$.

De uitkomsten *) zijn verzameld in tabel X en voorgesteld te samen met de metingen van de soortelijke warmte onder maximum dampspanning van Hoofdstuk I § 5 in fig. 18.

In de figuur zien we dat de vorm van de krommen voor de

*) De temperaturen zijn omgerekend op schaal 1937. ⁵⁾

soortelijke warmte bij constant volume c_v zeer veel lijkt op die van de vloeistof onder maximum dampspanning c_s , zoals we reeds uit de afkoelingskrommen van W. H. KEESOM en CLUSIUS ¹⁴⁾ konden verwachten. Ook zien we dat de soortelijke warmte bij constant volume afhankelijk is van de dichtheid. (Daarom kunnen

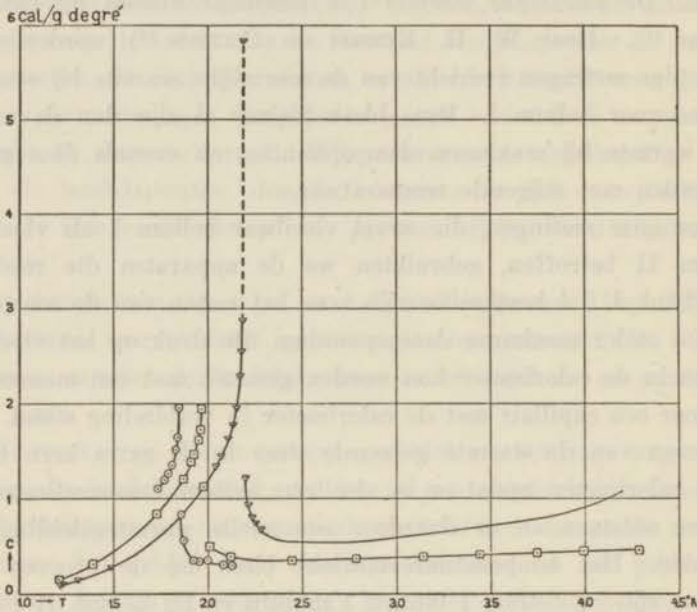


Fig. 18.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium.

- | | | |
|---|---|---|
| ▽ | 21 Dec. 1934, serie I. Helium onder maximum dampspanning. | |
| ○ | bij ongeveer 25 at | } 11 Jan. 1935. Helium bij constant volume. |
| □ | " " 19 at | |

deze uitkomsten ook niet vergeleken worden met die van W. H. KEESOM en CLUSIUS ¹⁵⁾, daar bij deze laatste geen dichtheid of druk bekend is.) Voor vloeibaar helium II is c_v groter dan c_s . Zij wordt groter naarmate druk en dichtheid toenemen. Voor vloeibaar helium I is c_v kleiner dan c_s . Zij wordt kleiner naarmate druk en dichtheid toenemen. Bij het lambdapunt, dat lager

TABEL X.

Soortelijke warmte van vloeibaar helium bij constant volume.
Metingen van 11 Januari 1935.

No.	Stook- stroom mA	Span- ning Volt	Stook- tijd sec	Toege- voerde warmte cal	Tempe- ratuur °K	Temp. ver- hoging graad	Warmte capaci- teit cal/graad	Soorte- lijke warmte cal/ g. graad
I e	15,46	0,795	60	0,1786	1,750	0,0123	14,5	1,16
I g	15,46	0,795	60	0,1786	1,784	0,0114	15,7	1,24
I i	15,49	0,797	60	0,1794	1,805	0,0108	16,6	1,31
I k	15,49	0,797	60	0,1794	1,826	0,0101	17,8	1,40
I m	15,49	0,797	60	0,1794	1,845	0,0090	19,9	1,56
I n	15,49	0,797	60	0,1794	1,852	0,0083	21,6	1,70
I o	15,55	0,799	60	0,1805	1,860	0,0070	25,7	2,02
I p	15,55	0,799	68	0,2046	1,870	0,0186	11,0	0,868
I q	15,55	0,799	60	0,1805	1,886	0,0243	7,43	0,585
I r	15,55	0,799	60	0,1805	1,932	0,0384	4,70	0,370
I s	15,55	0,799	60	0,1805	1,962	0,0397	4,54	0,356
I t	15,55	0,797	60	0,1800	2,005	0,0383	4,71	0,370
I v	15,55	0,799	60	0,1805	2,087	0,0452	3,99	0,318
I w	15,55	0,799	60	0,1805	2,132	0,0466	3,87	0,305
II a	15,46	0,795	60	0,1786	1,221	0,0964	1,85	0,152
II b	15,49	0,795	60	0,1889	1,412	0,0460	3,89	0,318
II d	15,27	0,783	60	0,1737	1,745	0,0164	10,56	0,865
II g	15,43	0,791	60	0,1737	1,883	0,0116	15,3	1,25
II k	15,46	0,793	60	0,1781	1,922	0,0101	17,6	1,43
II m	15,49	0,795	60	0,1789	1,936	0,0096	18,7	1,53
II q	15,40	0,791	60	0,1770	1,960	0,0086	20,5	1,68
II r	15,37	0,789	60	0,1762	1,969	0,0080	21,9	1,80
II s	15,37	0,789	60	0,1762	1,975	0,0071	24,7	2,02
II t	15,40	0,791	60	0,1770	1,987	0,0124	14,3	1,17
II u	15,24	0,779	60	0,1725	2,014	0,0271	6,36	0,521
II v	21,71	1,122	60	0,3537	2,123	0,0713	4,96	0,406
II w	36,3	1,884	60	0,993	2,448	0,229	4,34	0,355
II x	36,3	1,886	60	0,995	2,784	0,224	4,45	0,364
II y	36,3	1,884	60	0,993	3,145	0,213	4,67	0,382
II z	36,2	1,884	60	0,990	3,452	0,197	5,03	0,412
II α	36,2	1,884	60	0,990	3,762	0,190	5,22	0,427
II β	36,2	1,884	60	0,990	4,001	0,174	5,69	0,466
II γ	36,3	1,886	60	0,995	4,273	0,162	6,12	0,501

De dichtheid van het helium was 0,1750 g/cm³ bij serie I,
0,1683 g/cm³ bij serie II. De meetstroom was 1,31 mA.

ligt dan $2,186^{\circ}\text{K}$, zien we een sprong in c_v , die kleiner lijkt dan die in c_s . Het is echter te verwachten dat men vlak onder het lambdapunt grotere waarden voor de soortelijke warmte c_v zal vinden, wanneer men de temperatuurverhogingen bij de proeven kleiner kiest, evenals wij gedaan hebben voor c_s . Juist boven het lambdapunt is er evenals bij c_s een sterke daling van de soortelijke warmte, gevolgd door een langzame stijging.

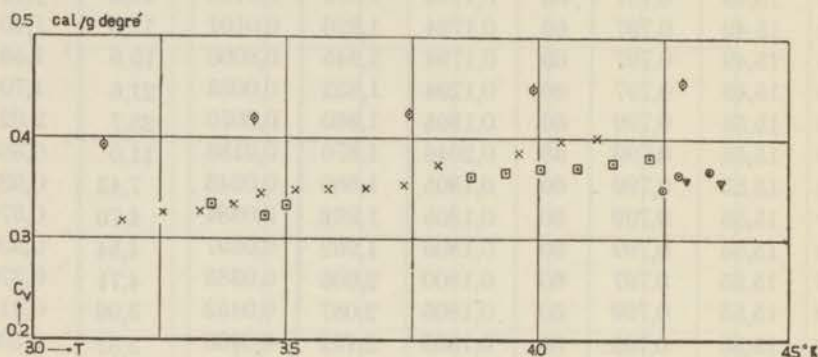


Fig. 19.

Soortelijke warmte bij constant volume van vloeibaar helium I.

⊙	18 Juni 1935	} dichtheid 0,218 g/cm ³ .
▽	25 Juni 1935	
⊠	3 Juli 1935	dichtheid 0,207 g/cm ³ .
×	10 Juli 1935	dichtheid 0,201 g/cm ³ .
⊙	11 Jan. 1935	dichtheid 0,168 g/cm ³ .

Later werden nog enige metingen uitgevoerd van de soortelijke warmte bij constant volume van helium I met grotere dichtheden, met het toestel waarmee ook de soortelijke warmte van vast helium en de smeltwarmte van helium onderzocht werden³¹⁾ (zie Hoofdstuk IV).

Daar we voor het vaste helium zeer hoge drukken gebruikten, werd hiervoor een calorimeter geconstrueerd, waarvan de wanden dikker (3 mm) waren dan die van de tot nu toe gebruikte calori-

TABEL XI.

Soortelijke warmte bij constant volume van vloeibaar helium I.					
Datum.	Tempe- ratuur	Toege- voerde warmte	Tempe- ratuur- ver- hoging	Soorte- lijke warmte	Dicht- heid
	°K	cal	graad	cal/g. graad	g/cm ³
18 Juni 1935	4,243	0,01766	0,00581	0,361	0,2183
	4,274	0,1834	0,0579	0,372	0,2183
	4,321	0,1842	0,0567	0,368	0,2183
25 Juni 1935	4,286	0,1982	0,0633	0,373	0,2181
	4,354	0,1968	0,0624	0,376	0,2181
3 Juli 1935	3,366	0,5701	0,2129	0,335	0,2069
	3,472	0,01689	0,00657	0,323	0,2070
	3,513	0,2066	0,0779	0,333	0,2070
	3,875	0,2066	0,0706	0,367	0,2069
	3,940	0,2066	0,0697	0,372	0,2069
	4,008	0,2204	0,0721	0,378	0,2072
	4,080	0,2044	0,0674	0,380	0,2072
	4,149	0,2045	0,0663	0,386	0,2072
	4,219	0,2045	0,0648	0,394	0,2071
	10 Juli 1935	3,192	0,1902	0,0772	0,318
3,271		0,1900	0,0751	0,326	0,2013
3,343		0,1900	0,0750	0,327	0,2013
3,415		0,1902	0,0732	0,336	0,2012
3,463		0,1894	0,0710	0,345	0,2010
3,533		0,1887	0,0701	0,348	0,2010
3,603		0,1894	0,0701	0,349	0,2010
3,674		0,1894	0,0695	0,353	0,2010
3,747		0,1867	0,0674	0,358	0,2010
3,810		0,1879	0,0636	0,382	0,2009
3,896		0,1863	0,0621	0,377	0,2008
3,965		0,1861	0,0614	0,392	0,2008
4,049		0,1882	0,0603	0,404	0,2007
4,118		0,1882	0,0596	0,409	0,2007

meters, terwijl de stookdraad weer in de bovenste kern gemonteerd was (zie fig. 22, Hoofdstuk IV).

De uitkomsten van deze metingen zijn gegeven in tabel XI, en alle uitkomsten van de metingen over c_v van vloeibaar helium I zijn samengevat in fig. 19. Ook bij deze laatste metingen bleek duidelijk dat de soortelijke warmte groter wordt met stijgende dichtheid.

T	c_v	c_p	λ	κ	
4.120	7.60	12.90	8.70	1.21	Zie fig. 19
4.170	7.70	13.00	8.80	1.21	
4.220	7.80	13.10	8.90	1.21	
4.270	7.90	13.20	9.00	1.21	Zie fig. 19
4.320	8.00	13.30	9.10	1.21	
4.370	8.10	13.40	9.20	1.21	
4.420	8.20	13.50	9.30	1.21	Zie fig. 19
4.470	8.30	13.60	9.40	1.21	
4.520	8.40	13.70	9.50	1.21	
4.570	8.50	13.80	9.60	1.21	Zie fig. 19
4.620	8.60	13.90	9.70	1.21	
4.670	8.70	14.00	9.80	1.21	
4.720	8.80	14.10	9.90	1.21	Zie fig. 19
4.770	8.90	14.20	10.00	1.21	
4.820	9.00	14.30	10.10	1.21	
4.870	9.10	14.40	10.20	1.21	Zie fig. 19
4.920	9.20	14.50	10.30	1.21	
4.970	9.30	14.60	10.40	1.21	
5.020	9.40	14.70	10.50	1.21	Zie fig. 19
5.070	9.50	14.80	10.60	1.21	
5.120	9.60	14.90	10.70	1.21	
5.170	9.70	15.00	10.80	1.21	Zie fig. 19
5.220	9.80	15.10	10.90	1.21	
5.270	9.90	15.20	11.00	1.21	
5.320	10.00	15.30	11.10	1.21	Zie fig. 19
5.370	10.10	15.40	11.20	1.21	
5.420	10.20	15.50	11.30	1.21	
5.470	10.30	15.60	11.40	1.21	Zie fig. 19
5.520	10.40	15.70	11.50	1.21	
5.570	10.50	15.80	11.60	1.21	
5.620	10.60	15.90	11.70	1.21	Zie fig. 19
5.670	10.70	16.00	11.80	1.21	
5.720	10.80	16.10	11.90	1.21	
5.770	10.90	16.20	12.00	1.21	Zie fig. 19
5.820	11.00	16.30	12.10	1.21	
5.870	11.10	16.40	12.20	1.21	
5.920	11.20	16.50	12.30	1.21	Zie fig. 19
5.970	11.30	16.60	12.40	1.21	
6.020	11.40	16.70	12.50	1.21	

HOOFDSTUK III.

OMZETTINGEN VAN HOGERE ORDE.

§ 1. Inleiding.

a. De resultaten van de metingen, medegedeeld in het vorige hoofdstuk, waren aanleiding dat het lambda-verschijnsel door W. H. KEESOM³²⁾ en door EHRENFEST³³⁾ thermodynamisch behandeld werd.

Door in een p, T -diagram een kringproces te beschouwen, waarbij de lambda-kromme twee keer gepasseerd wordt, leidde W. H. KEESOM af de formule:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda = \frac{\Delta c_p}{Tv \Delta \alpha_p}, \quad (1)$$

waarin $(dp/dT)_\lambda$ de waarde van dp/dT is langs de lambda-kromme. Δc_p is het verschil in soortelijke warmte bij constante druk van vloeibaar helium II en vloeibaar helium I bij een punt van de lambda-kromme. $\Delta \alpha_p$ is het verschil in relatieve uitzettingscoëfficiënt $1/v \cdot (\partial v/\partial T)_p$ tussen vloeibaar helium I en II bij datzelfde punt.

Voor de sprong in de soortelijke warmte onder maximum dampspanning leidde hij een soortgelijke formule af, n.l.:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda = \frac{\Delta c_s}{Tv \Delta \alpha_s}, \quad (2)$$

waarin $\alpha_s = 1/v \cdot (dv/dT)_s$.

Deze laatste betrekking werd door hem aan de resultaten der metingen getoetst. Voor de sprong in de soortelijke warmte onder

maximum dampspanning nam hij $1,9 \text{ cal/g. graad} = 7,95 \cdot 10^7 \text{ erg/g. graad}$ (zie Hoofdstuk I). $1/v_\lambda$ en α_I werden afgelezen uit de graphiek die KAMERLINGH ONNES en BOKS⁶⁾ gaven bij hun dichtheidsmetingen, n.l. $1/v_\lambda = 0,146 \text{ cm}^{-3}$ en $\alpha_I = 0,0222 \text{ graad}^{-1}$. De waarde van α_{II} was echter niet nauwkeurig uit die graphiek af te lezen, daar deze uitzettingscoëfficiënt juist onder het lambdapunt zeer snel verandert, en de dichtheidsmetingen niet dicht genoeg bij elkaar liggen om deze snelle verandering nauwkeurig te volgen. De nu uit de formule afgeleide waarde $\alpha_{II} = -0,0426 \text{ graad}^{-1}$ past echter zeer goed in de graphiek van de dichtheid tegen de temperatuur*).

b. Een en ander gaf EHRENFEST aanleiding een uitbreiding aan het begrip phasenomzetting te geven. Bij de omzettingen die tot nu toe altijd beschouwd werden, o.a. bij het smelten en verdampen, verloopt de thermische potentiaal continu, maar de *eerste* afgeleiden daarvan naar p en T , dus het volume en de entropie, vertonen bij het passeren van de omzettingkromme discontinuïteiten. Een dergelijke omzetting noemde EHRENFEST een omzetting van de *eerste* orde.

Bij de overgang van He I naar He II zijn echter het volume en de entropie continu. Bij het passeren van de lambdakromme vertonen de *tweede* partiële afgeleiden van de thermische potentiaal naar p en T discontinuïteiten. Dit noemde hij een omzetting van de *tweede* orde.

Zijn de afgeleiden van de tweede orde continu, maar die van de derde niet meer, dan heeft men een omzetting van de derde orde, enz.

Zeer eenvoudig konden nu behalve de reeds boven genoemde formule (1) van W. H. KEESOM nog worden afgeleid

*) Voor een toetsing van formule (1) aan de uitkomsten van metingen aan methaan vergelijk CLUSTUS en PERLICK³⁴⁾.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda = - \frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (3)$$

en

$$\Delta c_p = -T \frac{\left\{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right\}^2}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (4)$$

§ 2. *De mogelijkheid van een omzetting van de tweede orde.*

a. De invoering van het begrip fasenovergangen van hogere orde (§ 1 b) heeft aanleiding gegeven tot interessante discussies.

EHRENFEST spreekt in zijn aangehaalde mededeling over een uitbreiding van het begrip fasenovergang. In § 4 b l. c. merkt hij op, dat, hoewel hij het doelmatig acht ook bij discontinuïteiten van de tweede orde te spreken van „een omzetting van een fase in een andere”, het bij deze niet mogelijk schijnt de beide fasen „ruimtelijk naast elkaar” in *evenwicht* met elkander te hebben. EHRENFEST zou zeer wensen het kenmerkend verschil ten opzichte van de „gewone omzetting” beter te kunnen formuleren en begrijpen.

b. Dat bij een discontinuïteit van de tweede orde de omstandigheden in thermodynamisch opzicht geheel anders zijn dan bij een gewoon evenwicht van twee fasen, kan men als volgt inzien³⁰⁾.

Uit de isobaren in het T, S -diagram voor helium (zie Hoofdstuk II § 5) kan men door integratie gemakkelijk de isobaren in het W, S -diagram ($W = U + pv =$ enthalpie) afleiden. In dit diagram ontmoeten de delen van de isobaar, die respectievelijk betrekking hebben op He I en op He II, elkaar in het λ -punt zodanig dat zij dezelfde raaklijn hebben, doch met een discontinuïteit in de kromming. Indien men nu die twee delen van de isobaar bij wijze van extrapolatie door het λ -punt heen verlengt, zoals men dat zonder in het oog springend bezwaar met de

twee takken van een isopykne in het p, T -diagram (zie fig. 11) zou kunnen doen, dan blijkt dat het verlengde van de HeI-tak in het HeII-gebied tot geen moeilijkheden aanleiding geeft. Het verlengde van de HeII-tak in het HeI-gebied vormt echter een kromme met waarden van W , die (bij dezelfde waarden van S en p) kleiner zijn dan die van de HeI-kromme. De betreffende toestanden zouden dus meer stabiel moeten zijn dan die van HeI. Dit is klaarblijkelijk in tegenspraak met de werkelijkheid. Wij worden er zo toe gebracht aan te nemen, dat een eventuele metastabiele voortzetting van de HeII-toestand in het HeI-gebied niet mogelijk is, terwijl het omgekeerde, hoewel (althans voor helium) nooit waargenomen, denkbaar is.

Dit herinnert ons aan het gedrag van de stof met betrekking tot de overgang vloeibaar—vast. Hier treden immers metastabiele vloeistofo toestanden op, terwijl een metastabiele overschrijding van de smeltkromme, tenminste bij toestanden van evenwicht, nooit waargenomen is *).

c. Men ³⁹⁾ heeft uit beschouwingen, als onder b werden gegeven, willen besluiten dat een evenwicht van de tweede orde tussen twee fasen niet mogelijk is, en dat derhalve ook van een fasenovergang van de tweede orde geen sprake kan zijn.

Men kan op de volgende wijze inzien, dat deze laatste conclusie niet gerechtvaardigd is ⁴⁰⁾.

We beschouwen daartoe, overeenkomstig een door GORTER gemaakte opmerking, het volgende model. Een vat van 20,41 l inhoud bevat 1 mol van een stof, deels gas, deels vloeistof. Het

*) Wellicht heeft de hier gesignaleerde overeenkomst een diepere grond dan die van louter analogie. We denken hierbij aan de oude onderstelling van W. H. KEESOM ³⁵⁾, dat het helium bij zijn overgang tot HeII een quasi-kristallijne structuur zou aannemen, of aan de structuur, die voor HeII door W. H. KEESOM en TACONIS ³⁶⁾, als zijnde in overeenstemming met de resultaten van het Röntgenonderzoek, werd gevonden. Echter ook indien men zich stelt op het standpunt van F. LONDON ³⁷⁾ en TISZA ³⁸⁾ betreffende de HeII-toestand, kan men tot een soortgelijk inzicht komen.

vat is ondoorzichtig, zodat de proefnemer niet weet wat zich daarin afspeelt. Hij kan echter de druk meten en de warmtecapaciteit van het geheel.

Bij de betreffende metingen zal hij vinden dat de p, T -kromme een knik heeft bij p^*, T^* (zie fig. 20). Dit zijn de temperatuur en de druk, bij welke, naar *wij* weten, juist alle vloeistof verdamt is. Dit is den proefnemer onbekend. Hij neemt intussen waar, dat het systeem bij $T > T^*$ andere thermodynamische eigenschappen heeft dan bij $T < T^*$. Hij noemt de toestand van het systeem boven T^* de toestand I, die beneden T^* de toestand II. Men ziet gemakkelijk in, dat de overgang (bij constant volume) van de toestand II naar de toestand I voor den proefnemer een „phasenovergang” van de tweede orde is.

We berekenen de vrije energie F . Eenvoudigheidshalve stellen we de verdampingswarmte r van de vloeistof in het vat constant. We beschouwen slechts de onmiddellijke omgeving van T^* .

We noemen

$$\frac{T - T^*}{T^*} = \tau \text{ en } \frac{r}{RT^*} = \rho.$$

De vergelijking voor de p, T -kromme wordt voor het gebied I

$$p_{\text{I}} = p^* (1 + \tau).$$

Voor het gebied II bij T^* is

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T^* v'} \dagger) = \frac{r p^*}{RT^{*2}} = \frac{\rho p^*}{T^*}.$$

waaruit volgt:

$$p_{\text{II}} = p^* (1 + \rho \tau).$$

De (aan den proefnemer niet bekende) hoeveelheid vloeistof x volgt uit

$$(1 - x) v' = \frac{RT^*}{p^*}.$$

†) We verwaarloozen hierbij v'' tegen v' (v'' specifiek volume van de vloeistof, v' dat van de damp), en stellen $p v' = RT$.

Men vindt

$$x = (1 - \rho) \tau.$$

We noemen c' de molwarmte van de damp bij constant volume.

$$c_I = c'.$$

De specifieke warmte in het gebied II (limiet voor $T \rightarrow T^*$) wordt gevonden

$$c_{II} = c' + \rho (\rho - 1) R.$$

De vrije energie wordt

$$F_I = F^* - T^* S^* \tau - \frac{1}{2} c' T^* \tau^2,$$

$$F_{II} = F^* - T^* S^* \tau - \frac{1}{2} c' T^* \tau^2 - \frac{1}{2} \rho (\rho - 1) R T^* \tau^2.$$

De overgang II—I gaat niet gepaard met latente warmte.

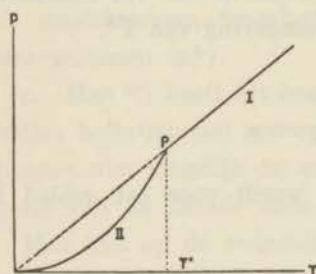


Fig. 20.

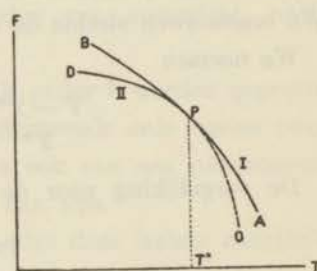


Fig. 21.

Fig. 21 toont schematisch het verloop der F -krommen. APB heeft betrekking op de toestand I, CPD op de toestand II. Daarvan zijn AP en DP de stabiele gedeelten. Deze sluiten in P met dezelfde raaklijn aan elkaar aan, echter met een discontinuïteit in de kromming, beantwoordende aan een sprong in de specifieke warmte. Dit is, bij afwezigheid van latente warmte, het kenmerk voor een fase-overgang van de tweede soort. BP is het metastabiele verlengde van AP in het gebied II (oververzadigde damp). CP is het verlengde van DP in het gebied I. Deze laatste toestanden zijn niet

bestaanbaar, zij zouden beantwoorden aan een negatieve waarde van x , hetgeen niet mogelijk is *).

Dit model toont dus duidelijk, dat het niet noodzakelijk is dat de mathematische voortzetting van een toestandskromme (of toestandsoppervlak) door een overgangspunt (overgangskromme, lambdakromme) heen aan fysisch bestaانبare toestanden beantwoordt †). Een redenering als boven aangeduid, waarbij dit laatste stilzwijgend wordt aangenomen, heeft derhalve geen bewijskracht.

d. Intussen hebben de metingen, die in Hoofdstuk I § 4 werden meegedeeld, doen twifelen aan het bestaan van een bepaalde sprong in de soortelijke warmte van vloeibaar helium bij het lambdapunt ‡). Het is alsof de HeI-tak van de kromme in de onmiddellijke nabijheid van het lambdapunt steeds hoger oploopt naarmate het lambdapunt dichter benaderd wordt. Beschouwingen ²¹⁾ over de spontane fluctuaties in dichtheid en temperatuur in verband met het ontbreken van een latente warmte wijzen trouwens ook al in deze richting, dat men in de toekomst, wanneer het misschien mogelijk zal zijn in nog belangrijk kleinere temperatuurintervallen soortelijke warmten te meten, zal vinden dat de kromme, die c als functie van T geeft, tenslotte toch continu is. De zoeven genoemde fluctuaties ronden de kromme af.

Dit neemt echter geenszins weg, dat het bij de behandeling van sommige problemen van nut kan zijn om de overgang HeII—HeI als discontinu te beschouwen. Zo kan bijv. de lambdalijn binnen

*) Het lijkt me geenszins onmogelijk dat dit beeld meer overeenkomst met het geval HeI—HeII heeft dan oppervlakkig lijkt. Immers zou de hier optredende grootheid x min of meer kunnen beantwoorden aan het breukdeel dat in de HeII-toestand de structuur T_d^2 ³⁶⁾ heeft aangenomen, of bij de door LONDON ³⁷⁾ en TISZA ³⁸⁾ voorgestane opvatting aan het breukdeel dat volgens BOSE-EINSTEIN gecondenseerd is.

†) Hiermee vervalt ook de moeilijkheid die VERSCHAFFELT (Aanvullingen der Thermostatica, Antwerpen 1937, blz. 82 en 83) ondervindt.

‡) De quaestie of de lambdaovergang van de tweede of van de derde orde is, is weer opgeworpen door recente metingen van BURTON betreffende de voortplantingssnelheid van het geluid in vloeibaar helium ⁷⁰⁾.

$\frac{1}{1000}$ graad zeker experimenteel vastgelegd worden *). Zou men daarentegen bijv. tot op 10^{-6} graad kunnen meten en de temperatuur overeenkomstig constant kunnen houden, dan zou vermoedelijk de juiste plaats van het lambdapunt niet kunnen worden aangegeven zonder dat men hiervoor een nadere definitie opstelt. Voor een theoretische behandeling van de lambdakromme, corresponderend aan de huidige nauwkeurigheid onzer meettechniek, is het echter toegelaten en geschikt om het werkelijke gedrag te idealiseren, de vermoedelijke afrondingen van de betreffende krommen door knikken te vervangen en de overgang als discontinu te behandelen. Het was in deze zin dat W. H. KEESOM en schrijfster¹⁸⁾ de snelle afname van de soortelijke warmte bij de overgang HeII—HeI als een sprongsgewijze afname gingen beschouwen, en de begrippen lambdapunt en lambdakromme invoerden †) ‡).

§ 3. *De structuur van vloeibaar helium II.* De uitkomsten der metingen betreffende de soortelijke warmte van helium, die in de vorige hoofdstukken beschreven werden en meer speciaal die welke met de lambdaovergang verband houden, hebben aanleiding gegeven tot beschouwingen over de structuur van het helium II. Aangezien daarmede tevens een nader licht wordt geworpen op de lambdaovergang van het helium, die voor het ogenblik wel de meest bestudeerde overgang van de tweede orde is, schijnt het hier de aangewezen plaats een kort overzicht van die beschouwingen te geven.

FRÖHLICH⁴¹⁾ heeft aangetoond, dat het verloop van de specifieke warmte van vloeibaar helium veel overeenstemming vertoont met

*) Zie bijv. hoofdstuk I § 5 of de bepaling van het normale lambdapunt bij G. SCHMIDT en W. H. KEESOM.⁵⁾

†) Vergelijk hier A. J. RUTGERS en S. A. WOUTHUYSEN, *Physica*, 's-Grav., 4, 515, 1937.

‡) Voor de nadere betekenis, die men in verband hiermee bijv. aan de verg. (2) van § 1 moet toekennen, zij verwezen naar W. H. KEESOM, *Commun. Suppl. No. 80b*, § 6f.

dat van de soortelijke warmte van een alliage, bijv. Au-Cu. Voor dergelijke alliages hebben BRAGG en WILLIAMS⁴²⁾ en BETHE⁴³⁾ het gedrag van de soortelijke warmte en het optreden van een overgang van de tweede orde kunnen verklaren op grond van de aanname, dat men te doen heeft met de overgang van een toestand, waarbij de beide soorten van atomen op geordende wijze gedistribueerd zijn, tot een toestand, waarbij de distributie van de beide soorten van atomen door elkaar heen ongeordend is *).

FRÖHLICH zag bovengenoemde overeenstemming aan als een bevestiging van de voorstelling, die hij zich op grond van een vroegere mededeling van F. LONDON⁴⁵⁾ had gevormd. Volgens deze zouden de atomen in het He II min of meer regelmatig in een diamantrooster zijn gerangschikt. FRÖHLICH merkte nu op, dat het diamantrooster uit een gecenterd kubisch rooster ontstaat, door de helft van het aantal atomen weg te nemen. Het diamantrooster bevat dus, naast de met atomen bezette plaatsen, een even groot aantal onbezette plaatsen of gaten. Deze configuratie kan opgevat worden als een soort alliage van atomen en gaten. Men kan, deze voorstelling voor vloeibaar helium acceptierend, daarop de ordewanorde-theorie van BRAGG-WILLIAMS en BETHE toepassen.

Hierbij is intussen op te merken, dat F. LONDON³⁷⁾ in een latere mededeling zijn vroegere opvatting heeft verlaten. Hij is n.l. van mening dat voor helium een dergelijke structuur niet stabiel is. In verband daarmee ziet hij nu het lambda-verschijnsel als een uiting van de condensatie, zoals deze in een gas van uitbreidings- en attractieloze atomen, die aan de statistiek van BOSE-EINSTEIN gehoorzamen, optreedt. Terwijl de condensatie in een Bose-Einsteins ideaal gas een overgang van de derde orde zou zijn, zou volgens F. LONDON het corresponderende verschijnsel in een werkelijk gas een overgang van de tweede orde kunnen zijn⁴⁶⁾. De nadere uitwerking van dit denkbeeld voor een stof met

*) Voor een andere mogelijke oorzaak voor het optreden van een lambda-verschijnsel zie men nog PAULING⁴⁴⁾.

atomen, die uitgebreidheid bezitten en elkaar aantrekken, moet echter nog geheel en al geschieden.

Daarentegen hebben W. H. KEESOM en TACONIS³⁶⁾ aangetoond, dat de onderstelling van een diamantstructuur niet in overeenstemming is met de resultaten van het Röntgenonderzoek. Er is echter een andere structuur, die daarmede wel in overeenstemming is en die bovendien, evenals dit met de diamantstructuur het geval is, gaten heeft in even groot aantal als dat der atomen, zodat ook hierop de beschouwingen van FRÖHLICH toepassing kunnen vinden. Deze structuur wordt uit het kubisch rooster met gecenterde zijvlakken afgeleid, door daaruit de helft van het aantal atomen weg te nemen. W. H. KEESOM en TACONIS zijn van meening dat deze T_d^2 -structuur stabiel kan zijn, al kan dit dan ook vooralsnog niet bewezen worden. In ieder geval zijn zij door de argumenten van F. LONDON, die ook deze structuur niet stabiel acht, niet overtuigd, en is de stabiliteit voor deze structuur van helium II althans minder in de waagschaal gesteld †) dan die van de diamantstructuur *).

Indien deze structuur aan de werkelijkheid zou beantwoorden, dan zou men zich dus de lambaovergang van helium als volgt hebben te denken. In het vloeibare helium I zijn de atomen statistisch ongeordend gedistribueerd. Terwijl bij vele andere stoffen, ook in de vloeistooftoestand, in kleine ruimtelijke gebieden nog een zekere ordening geconstateerd is (cybotactische structuur), is deze ordening in helium I in verband met de kleinheid van de attractiekrachten en de centrale symmetrie van het heliumatoom (men denke ook aan de onmogelijkheid het helium bij geringe drukken in vaste toestand te brengen) in belangrijk geringere mate aanwezig. Vanaf een zekere temperatuur (2,186°K) echter

†) Zie hiervoor W. H. KEESOM en K. W. TACONIS, *Physica 's-Grav.* 5, 270, 1938, blz. 279.

*) Men zie verder het weldra te verschijnen verslag van de „Discussion sur les Propriétés de l'Hélium Liquide” gehouden te Londen, 12 Juli 1938, op initiatief van de 1re Commission de l'Institut International du Froid.

begint geleidelijk in de vloeistof een zekere ordening in aggregaten van een, naar lagere temperaturen geleidelijk aangroeiend, aantal atomen, die een, eveneens naar lagere temperaturen in toenemende mate regelmatige, structuur T_d^2 bezitten. De resultaten van onderzoekingen betreffende warmtegeleiding en inwendige wrijving (zie Hoofdstuk VI) zijn met dit beeld in harmonie.

Omtrent de condities, waaronder een omzetting niet abrupt als bij een omzetting van de eerste orde (smeltpunt) doch, zoals bij helium het geval is, geleidelijk plaats heeft (lambdapunt), heeft BIJL⁴⁷⁾ beschouwingen gegeven.



HOOFDSTUK IV.

DE SOORTELIJKE WARMTE VAN VAST HELIUM EN DE SMELTWARMTE VAN HELIUM. ³¹⁾

§ 1. *Toestellen.* We gebruikten de toestellen, die ook gebruikt zijn bij de laatste proeven van Hoofdstuk II § 6 voor het meten van de soortelijke warmte van vloeibaar helium bij constant volume. De koperen calorimeter

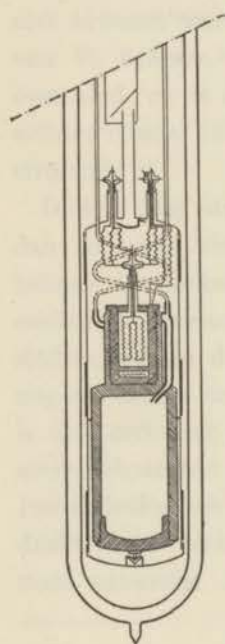


Fig. 22.

Calorimeter voor
vast helium.

(zie fig. 22) had een wanddikte van 3 mm. De inhoud was 38,86 cm³ bij kamertemperatuur, dus 38,49 cm³ bij de temperatuur van vloeibaar helium ²²⁾. Het deksel bevatte een koperen kern met een weerstandsthermometer van phosphorbrons, die vrij was opgehangen in een heliumatmosfeer, en een constantaanstookdraad. Daar deze kern zo was geconstrueerd, dat de oververhitting van de thermometer gedurende het stoken van geen betekenis was, werd een stookelement in de bodem van de calorimeter onnodig gevonden. De calorimeter stond door capillairen in verbinding met twee metaalmanometers. De ene wees aan tot 100 kg/cm² en kon door een kraan worden afgesloten, voor het geval dat de druk soms hoger zou worden dan 100 kg/cm². De tweede wees aan tot 500 kg/cm². Deze manometers werden voor deze proeven door Dr. J. H. C. LISMAN vergeleken met de hoge-druk-balans ²⁵⁾.

§ 2. *Het vullen van de calorimeter met vast helium.* In Hoofdstuk II § 2 werd een proef medegedeeld, waarbij vloeibaar helium met een dichtheid van $0,1817 \text{ g/cm}^3$ afgekoeld werd (isopykne IX). We konden zien wanneer het helium begon vast te worden, omdat vanaf dat ogenblik de temperatuur en de druk de smeltkromme begonnen te volgen. Uit het feit dat deze isopykne de smeltkromme bij lager temperatuur niet meer verliet, maakten we de gevolgtrekking dat het helium bij $1,18^\circ\text{K}$ wel gedeeltelijk, maar nog niet volledig vast geworden was. Daarom was het dus nodig, dat we van vloeibaar helium met een groter dichtheid zouden uitgaan om het door afkoeling volledig vast te maken.

Voor onze eerste serie metingen werd vloeibaar helium bij $4,2^\circ\text{K}$ samengeperst tot 137 at in de calorimeter, die speciaal geconstrueerd was om zulke drukken te kunnen verdragen (zie § 1). De hoeveelheid helium, die nu in de calorimeter en de manometers met verbindingscapillairen was, werd daarna afgesloten. Men koelde dan het heliumbad, waarin de calorimeter zich bevond, regelmatig af tot $1,1^\circ\text{K}$, en nam ondertussen geregeld de temperatuur van de calorimeter door middel van de weerstandsthermometer waar. De afkoelingskromme (temperatuur uitgezet tegen tijd) liet zien, dat er na een temperatuurgebied waar de vloeistof stolde, en dat zeer langzaam doorlopen werd, een gebied volgde waar de afkoeling veel sneller plaats vond. In dit laatste gebied was het helium volledig vast.

We waren niet in staat om tijdens het stollingsproces en nadat het helium geheel in vaste toestand was gebracht, de druk in de calorimeter te volgen, omdat de capillair, die de calorimeter met de manometers moest verbinden, door vast helium verstopt bleek te zijn. Uit de calorimetriscche proeven konden echter de temperaturen, waarbij het smelten begon en eindigde, zeer goed worden afgeleid.

§ 3. *Metingen* *). De metingen van de soortelijke warmte werden op de gebruikelijke wijze uitgevoerd. Ze begonnen bij $1,1^{\circ}\text{K}$ voor vast helium. In het temperatuurgebied, waar het vaste helium smolt, werden deze metingen op dezelfde manier voortgezet en daarna ook in het vloeistofgebied. Tijdens het smelten moest er een grotere stookstroom gebruikt worden om een goede temperatuurverhoging te krijgen. In dit gebied zijn de uitkomsten, die uit de metingen verkregen werden, schijnbare soortelijke warmten, die samengesteld zijn uit de soortelijke warmte van vast helium, de smeltwarmte en de soortelijke warmte van vloeibaar helium. In § 6 wordt uitgelegd hoe uit deze metingen de smeltwarmte bepaald kan worden.

De dichtheid van het helium, dat zich tijdens de proeven in de calorimeter bevond, werd gemeten op de manier die in Hoofdstuk II § 2 is beschreven. Bij de eerste serie was de dichtheid $0,218 \text{ g/cm}^3$, bij de tweede $0,207 \text{ g/cm}^3$ en bij de derde serie $0,201 \text{ g/cm}^3$.

In de tabellen XII, XIII, XIV en XV zijn de uitkomsten †) opgegeven van al deze metingen van de soortelijke warmte, waar ook die van de schijnbare soortelijke warmte in het smeltgebied in begrepen zijn. De metingen van de soortelijke warmte van vloeibaar helium zijn ook reeds vermeld in tabel XI en getekend in fig. 19 van Hoofdstuk II.

*) Ik betuig hierbij mijn hartelijke dank aan Dr. C. W. CLARK en Dr. P. H. VAN LAER voor de hulp, die ik bij deze metingen van hen onderzonden heb.

†) Deze uitkomsten zijn omgerekend op de temperatuurschaal van 1937⁵⁾.

TABEL XII.

Metingen van de soortelijke warmte van vast en vloeibaar helium en van de smeltwarmte. 18 Juni 1935.						
No.	Temp. °K	Toegevoerde warmte cal	Temp. ver- hoging graad	Soortelijke warmte cal/g. graad	Dicht- heid g/cm ³	
1	1,185	0,000705	0,0260	0,00323	0,2179	vast
2	1,228	0,001408	0,0371	0,00452	0,2179	"
3	1,168	0,001408	0,0525	0,00319	0,2179	"
4	1,420	0,001410	0,0246	0,00683	2,2179	"
5	1,445	0,001410	0,0224	0,00752	0,2179	"
6	1,739	0,002829	0,0247	0,0136	0,2179	"
7	1,780	0,002829	0,0223	0,0151	0,2179	"
8	1,889	0,007125	0,0466	0,0184	0,2179	"
9	1,947	0,007117	0,0416	0,0205	0,2179	"
10	2,259	0,01501	0,0528	0,0339	0,2179	"
11	2,344	0,01497	0,0458	0,0393	0,2179	"
12	2,078	0,01501	0,0687	0,0260	0,2190	"
13	2,143	0,01501	0,0618	0,0288	0,2190	"
14	2,225	0,01499	0,0542	0,0328	0,2190	"
15	2,285	0,01499	0,0481	0,0369	0,2190	"
16	2,578	0,01845	0,0400	0,0547	0,2190	"
17	2,621	0,01847	0,0374	0,0586	0,2190	"
18	2,985	0,03622	0,0464	0,0926	0,2190	"
19	3,036	0,03633	0,0440	0,0078	0,2190	"
20	3,364	0,08907	0,00688	1,537	0,2198	smeltend
21	3,373	0,2056	0,01515	1,604	0,2198	"
22	3,482	0,5129	0,0379	1,601	0,2198	"
23	3,514	0,4760	0,0348	1,619	0,2195	"
24	3,639	1,895	0,1324	1,698	0,2195	"
29	4,111	1,730	0,2562	0,803	0,2183	
30	4,243	0,01766	0,00581	0,361	0,2183	vloeibaar
31	4,274	0,1834	0,0579	0,372	0,2183	"
32	4,321	0,1842	0,0567	0,386	0,2183	"

TABEL XIII.

Metingen van de soortelijke warmte van vast en vloeibaar helium en van de smeltwarmte. 25 Juni 1935.						
No.	Temp. °K	Toegevoer- de warmte cal	Temp. ver- hoging graad	Soortelijke warmte cal/g. graad	Dicht- heid g/cm ³	
1	2,526	0,01592	0,0349	0,0544	0,2173	vast
2	2,566	0,01595	0,0341	0,0558	0,2173	"
3	2,589	0,02927	0,0584	0,0597	0,2173	"
4	2,671	0,03027	0,0546	0,0661	0,2173	"
5	2,726	0,02929	0,0489	0,0712	0,2173	"
6	2,776	0,02931	0,0469	0,0746	0,2173	"
7	2,836	0,04553	0,0663	0,0819	0,2173	"
8	2,901	0,04847	0,0650	0,0894	0,2173	"
9	2,968	0,04566	0,0569	0,0957	0,2173	"
10	3,021	0,04569	0,0526	0,1035	0,2173	"
11	3,095	0,08494	0,0460	0,220	0,2173	"
12	3,142	0,08494	0,00940	1,078	0,2179	smeltend
13	3,510	0,6138	0,0423	1,675	0,2193	"
14	3,596	1,606	0,1172	1,565	0,2191	"
16	3,970	3,216	0,2131	1,820	0,2184	"
17	4,164	0,6746	0,1811	0,444	0,2181	"
18	4,286	0,1982	0,0633	0,373	0,2181	vloeibaar
19	4,354	0,1968	0,0624	0,376	0,2181	"
20	1,160	0,000581	0,0153	0,00480	0,2057	vast
21	1,217	0,002049	0,0368	0,00704	0,2057	"
22	1,189	0,006379	0,1338	0,00602	0,2057	"
23	1,411	0,006379	0,0729	0,01105	0,2057	"
24	1,473	0,006386	0,0635	0,01269	0,2057	"
25	1,608	0,006386	0,0461	0,01748	0,2057	"
26	1,665	0,006393	0,0416	0,01939	0,2057	"
27	1,802	0,01792	0,0889	0,0255	0,2057	"
28	2,894	0,01796	0,0722	0,0318	0,2057	"
29	1,970	0,01797	0,0618	0,0367	0,2057	"
31	2,113	0,4315	0,1111	0,0490	0,2057	"
32	2,209	0,4385	0,0937	0,0591	0,2057	"
33	2,281	0,4398	0,0824	0,0672	0,2057	"

TABEL XIV.

Metingen van de soortelijke warmte van vast en vloeibaar
helium en van de smeltwarmte.

3 Juli 1935.

No.	Temp. °K	Toegevoer- de warmte cal	Temp.- ver- hoging graad	Soortelijke warmte cal/g.graad	Dicht- heid g/cm ³	
1	2,090	0,04328	0,1187	0,0458	0,2070	vast
2	2,197	0,03935	0,0881	0,0560	0,2070	"
3	2,274	0,03935	0,0756	0,0653	0,2070	"
4	2,352	0,03935	0,0674	0,0732	0,2070	"
5	2,410	0,03935	0,0603	0,0819	0,2070	"
6	2,453	0,03935	0,0353	0,1396	0,2070	"
7	2,466	0,03935	0,00456	1,082	0,2070	smeltend
8	2,510	0,5748	0,0610	1,183	0,2070	"
9	2,570	0,5742	0,0576	1,251	0,2072	"
11	2,610	0,5775	0,0576	1,259	0,2072	"
12	2,670	0,5776	0,0556	1,302	0,2069	"
13	2,597	0,5721	0,0584	1,229	0,2069	"
14	2,658	0,5721	0,0555	1,293	0,2069	"
15	2,714	0,5721	0,0544	1,317	0,2069	"
16	2,770	0,5724	0,0528	1,359	0,2069	"
17	2,825	0,5722	0,0519	1,384	0,2069	"
18	2,878	0,5722	0,0510	1,408	0,2069	"
19	2,934	0,5722	0,0500	1,436	0,2069	"
20	2,991	0,5715	0,0495	1,448	0,2069	"
21	3,033	0,5722	0,0490	1,466	0,2069	"
22	3,080	0,5715	0,0519	1,384	0,2069	"
23	3,132	0,5715	0,0478	1,502	0,2069	"
24	3,183	0,5695	0,0522	1,371	0,2069	"
25	3,236	0,5701	0,0635	1,127	0,2069	"
26	3,366	0,5701	0,2129	0,335	0,2069	vloeibaar
27	3,472	0,01689	0,00657	0,323	0,2070	"
28	3,513	0,2066	0,0779	0,333	0,2070	"
29	3,875	0,2066	0,0706	0,367	0,2069	"
30	3,940	0,2066	0,0697	0,372	0,2069	"
31	4,008	0,2204	0,0721	0,378	0,2072	"
32	4,080	0,2044	0,0674	0,380	0,2072	"
33	4,149	0,2045	0,0663	0,386	0,2072	"
34	4,219	0,2045	0,0648	0,394	0,2071	"

TABEL XV.

Metingen van de soortelijke warmte van vast en vloeibaar helium en van de smeltwarmte. 10 Juli 1935.						
No.	Temp. °K	Toegevoer- de warmte cal	Temp. ver- hoging graad	Soortelijke warmte cal/g.graad	Dicht- heid g/cm ³	
1	1,167	0,001905	0,0381	0,00697	0,2005	vast
2	1,214	0,001905	0,0310	0,00852	0,2005	"
3	1,184	0,003608	0,0719	0,00699	0,2005	"
4	1,246	0,003608	0,0505	0,00995	0,2005	"
5	1,360	0,003608	0,0380	0,01325	0,2005	"
6	1,406	0,003608	0,0341	0,01478	0,2005	"
7	1,527	0,007485	0,0522	0,0200	0,2005	"
8	1,591	0,007473	0,0451	0,0231	0,2005	"
9	1,690	0,01487	0,0718	0,0289	0,2009	"
10	1,778	0,02163	0,0851	0,0354	0,2005	"
13	1,731	0,01867	0,0822	0,0293	0,2012	"
14	1,807	0,01869	0,0697	0,0346	0,2012	"
15	1,889	0,03398	0,1062	0,0413	0,2012	"
16	1,977	0,03398	0,0877	0,0500	0,2012	"
17	2,047	0,03398	0,0771	0,0569	0,2012	"
18	2,111	0,03392	0,0678	0,0646	0,2012	"
19	2,163	0,05224	0,0635	0,1062	0,2012	"
20	2 195	0,05231	0,00609	1,109	0,2012	smeltend
23	2,226	0,2472	0,02993	1,066	0,2012	"

TABEL XV (Vervolg).

No.	Temp. °K	Toegevoerde warmte cal	Temp. ver- hoging graad	Soortelijke warmte cal/g.graad	Dicht- heid g/cm ³	
24	2,247	0,1236	0,01496	1,067	0,2012	smeltend
25	2,323	1,209	0,1351	1,150	0,2012	„
26	2,579	1,213	0,1222	1,281	0,2013	„
27	2,700	1,218	0,1174	1,340	0,2013	„
28	2,815	1,218	0,1150	1,367	0,2013	„
29	3,012	1,218	0,2864	0,549	0,2013	
30	3,192	0,1902	0,0772	0,318	0,2013	vloeibaar
31	3,271	0,1900	0,0751	0,326	0,2013	„
32	3,343	0,1900	0,0750	0,327	0,2013	„
33	3,415	0,1902	0,0732	0,336	0,2012	„
34	3,463	0,1894	0,0710	0,345	0,2010	„
35	3,533	0,1887	0,0701	0,348	0,2010	„
36	3,603	0,1894	0,0701	0,349	0,2010	„
37	3,674	0,1894	0,0695	0,353	0,2010	„
38	3,747	0,1867	0,0674	0,358	0,2010	„
39	3,810	0,1879	0,0636	0,382	0,2009	„
40	3,896	0,1863	0,0621	0,377	0,2008	„
41	3,965	0,1861	0,0614	0,392	0,2008	„
42	4,049	0,1882	0,0603	0,404	0,2007	„
43	4,118	0,1882	0,0596	0,409	0,2007	„

§ 4. *De soortelijke warmte van vast helium.* In fig. 23 hebben we uitgezet de soortelijke warmte van vast helium tegen de temperatuur voor de dichtheden waarbij we gemeten hebben.

We zien heel duidelijk, dat de soortelijke warmte groter is naar-

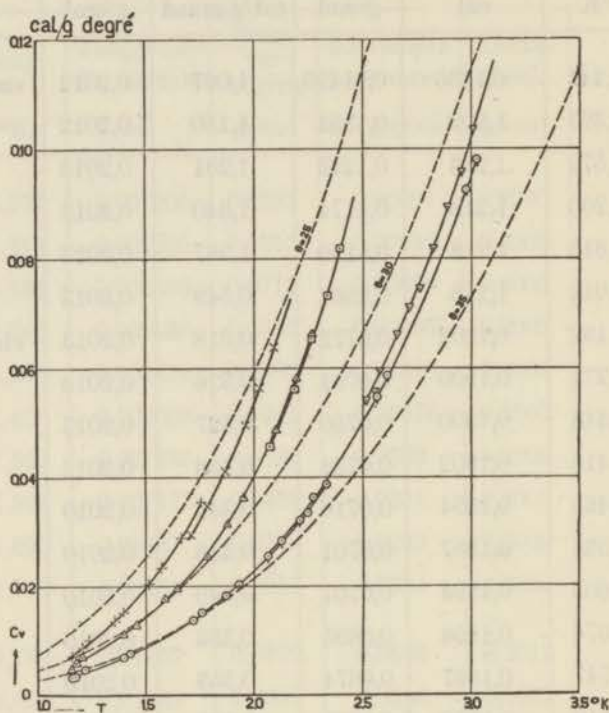


Fig. 23.

De soortelijke warmte van vast helium.

⊙	$\rho = 0,2179$	g/cm^3 .	Metingen van	18	Juni	1935.
⊙	$\rho = 0,2190$	" "	" "	18	" "	" "
▽	$\rho = 0,2173$	" "	" "	25	" "	" "
△	$\rho = 0,2057$	" "	" "	25	" "	" "
□	$\rho = 0,2070$	" "	" "	3	Juli	" "
+	$\rho = 0,2005$	" "	" "	10	" "	" "
×	$\rho = 0,2012$	" "	" "	10	" "	" "

mate de dichtheid kleiner is. Als de soortelijke warmte uitgezet wordt tegen de dichtheid bij een constante temperatuur, dan blijkt dat een dergelijke kromme niet zo regelmatig is als men zou mogen verwachten uit de regelmaat van de krommen van de soortelijke warmte tegen de temperatuur bij constante dichtheid. De oorzaak hiervan ligt waarschijnlijk in het feit, dat de druk en de dichtheid niet in alle delen van de calorimeter hetzelfde waren, zodat de waarde van de dichtheid, die berekend wordt uit het totale gewicht van het helium in de calorimeter gedeeld door het volume van de calorimeter, alleen een gemiddelde dichtheid aangeeft.

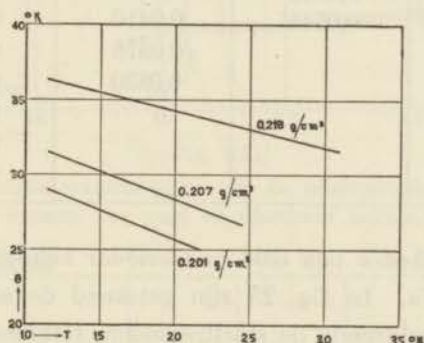


Fig. 24.

Waarden van θ_D voor vast helium.

In fig. 24 zijn tegen T uitgezet de waarden van de karakteristieke temperatuur θ_D , die uit de uitkomsten der metingen van de soortelijke warmte werden berekend alsof hiervoor de T^3 -wet van DEBLJE gold. De lijnen van θ_D tegen T voor de verschillende dichtheden blijken ongeveer recht te zijn. Het is duidelijk dat onze grafiek bij extrapolatie grotere waarden van θ_D geeft dan de waarde 32,5, die door KAISCHW en SIMON⁴⁸) werd opgegeven voor vast helium met een dichtheid van 0,23 g/cm³ tussen 2,7 en 3,7°K. De orde van grootte stemt echter overeen.

Tabel XVI geeft geëffende waarden van c_v van vast helium, berekend uit waarden van θ_D die uit fig. 24 werden afgelezen.

TABEL XVI.

Geëffende waarden voor c_p van vast helium in cal/g.graad.			
$T \backslash \rho$	0,201 g/cm ³	0,207 g/cm ³	0,218 g/cm ³
1,2 °K	0,00835	0,00657	0,00425
1,4	0,0145	0,0112	0,00645
1,6	0,0236	0,0180	0,0108
1,8	0,0364	0,0226	0,0161
2,0	0,0545	0,0410	0,0229
2,2		0,0575	0,0320
2,4		0,0830	0,0435
2,6			0,0577
2,8			0,0752
3,0			0,0962

§ 5. *De dichtheden van vast en vloeibaar helium, die met elkaar in evenwicht zijn.* In fig. 25 zijn getekend de schijnbare soortelijke warmten gedurende de smeltperioden, tezamen met de soortelijke warmten van vloeibaar helium en enkele waarden van de soortelijke warmte van vast helium, zoals ze zijn opgegeven in de tabellen XII, XIII, XIV en XV.

Uit deze graphiek konden de temperaturen worden afgelezen van het begin en het einde van het smelten bij de verschillende series. Bij de eerste serie, waarvoor de dichtheid 0,218 g/cm³ was, begon het vaste helium te smelten bij 3,11°K en was het smelten geëindigd bij 4,04°K. Hieruit volgt, dat bij 3,11°K de dichtheid van vast helium, dat in evenwicht met vloeibaar helium is, 0,218 g/cm³ bedraagt, terwijl bij 4,04°K de dichtheid van vloeibaar helium, dat in evenwicht is met de vaste stof, eveneens 0,218 g/cm³ bedraagt.

Voor de tweede serie metingen, waarbij de dichtheid 0,207 g/cm³ was, begon het smelten bij 2,46°K en eindigde het bij 3,25°K, en bij

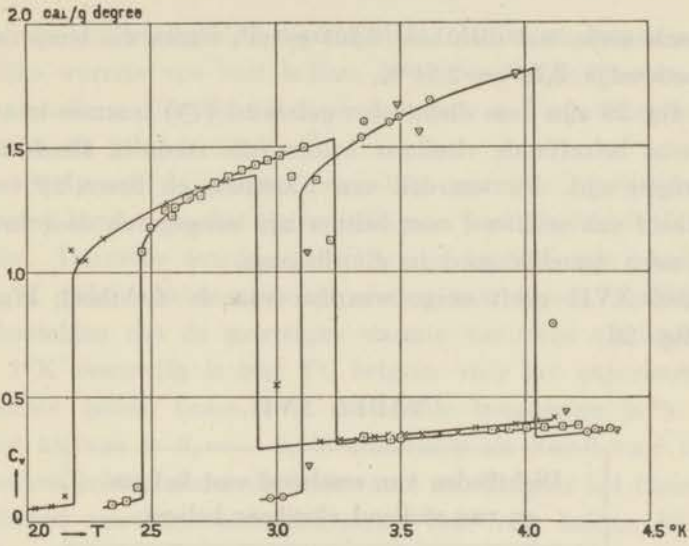


Fig. 25.

Schijnbare soortelijke warmte gedurende de smeltperioden en soortelijke warmte van vast en vloeibaar helium.

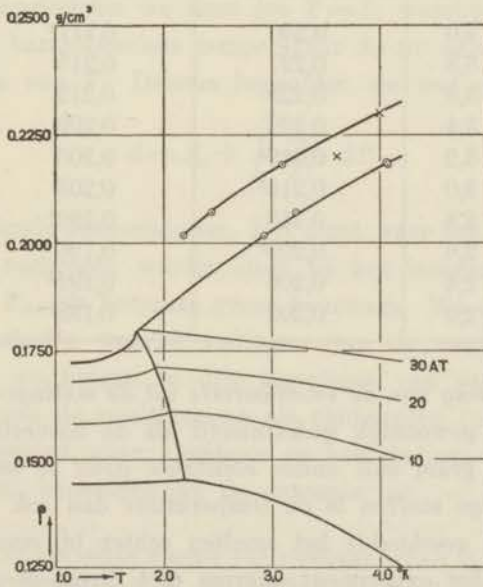


Fig. 26.

Dichtheden van vast en vloeibaar helium.

de derde serie, met dichtheid $0,201 \text{ g/cm}^3$, waren die temperaturen respectievelijk $2,18$ en $2,94^\circ\text{K}$.

In fig. 26 zijn deze dichtheden getekend (\odot) tezamen met enige gegevens betreffende vloeibaar helium, die reeds in Hoofdstuk II verkregen zijn. De waarden van KAISCHEW en SIMON⁴⁸) voor de dichtheid van smeltend vast helium zijn aangegeven door kruisjes. Ze passen tamelijk goed in dit diagram.

Tabel XVII geeft enige waarden van de dichtheid, afgelezen uit fig. 26.

TABEL XVII.

Dichtheden van smeltend vast helium en van stollend vloeibaar helium.		
T $^\circ\text{K}$	Dichtheid in g/cm^3	
	Smeltend	Stollend
4,0	0,230	0,217 ^s
3,8	0,227	0,215
3,6	0,225	0,212
3,4	0,222	0,209
3,2	0,219 ^s	0,206
3,0	0,216 ^s	0,203
2,8	0,213	0,199 ^s
2,6	0,209 ^s	0,196
2,4	0,206	0,192 ^s
2,2	0,202	0,188 ^s

§ 6. *Berekening van de smeltwarmte uit de metingen.* De smeltwarmte wordt gewoonlijk gedefinieerd als de hoeveelheid warmte, nodig om een gram stof onder constante druk te smelten. Voor één-componentige stoffen is de temperatuur dan ook constant. In onze metingen geschiedde het smelten echter bij constante dichtheid en geeft het experiment daarom niet direct de smeltwarmte. Zoals we in § 4 reeds vermeldden, is de schijnbare soortelijke

warmte in het smeltgebied samengesteld uit de smeltwarmte, de soortelijke warmte van vast helium en de soortelijke warmte van vloeibaar helium. Om hieruit de smeltwarmte te kunnen berekenen gingen we als volgt te werk.

Met behulp van de gemeten soortelijke warmten (werkelijke en schijnbare) konden we het entropiediagram van Hoofdstuk II § 5 voltooiën. Daarvoor extrapoleerden we de kromme van vloeibaar helium II onder maximum dampspanning naar $T=0$, waarbij we veronderstelden dat de soortelijke warmte van deze vloeistof beneden 1°K evenredig is met T^5 , hetgeen voor het experimenteel onderzochte gebied boven 1°K een goede benadering is*). De uitkomst hiervan is $S_0 = -0,848$ clausius/g als $S=0$ voor vloeibaar helium kokend onder de druk van 1 at. Volgens het theorema van NERNST moet een entropiekromme voor vast helium bij het absolute nulpunt ook met dezelfde entropie beginnen.

Om een isopykne voor vast helium te krijgen voor een van de experimentele dichtheden, werd c_v/T uitgezet tegen T . Ook deze kromme extrapoleerden we door tot $T=0$, waarbij verondersteld werd, dat de karakteristieke temperatuur θ_D tot aan $T=0$ lineair afhankelijk is van T . Daarna bepaalden we met een planimeter

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{c_v}{T} dT$$

voor verschillende temperaturen. Het punt waar het smelten begon kon nu ook verkregen worden door bij het integreren de smelttemperatuur T_{sm} als bovenste grens te nemen. We deden dit voor de drie dichtheden waarbij metingen van de soortelijke warmte zijn verricht, en kregen zo drie isopyknen van vast helium met drie punten van de smeltkromme als eindpunten (zie fig. 27).

Voor het gebied waar vloeibaar en vast helium met elkaar in evenwicht zijn, bepaalden we de entropie uit

*) Wanneer de soortelijke warmte van vloeibaar helium II bij temperaturen beneden 1°K evenredig met T^3 wordt, zoals KÜRTI en SIMON⁴⁹⁾ opgeven, dan maakt dat in onze berekening vrijwel geen verschil (zie blz. 73).

$$S = S_{sm} + \int_{T_{sm}}^T \frac{c}{T} dT,$$

waarin T_{sm} en S_{sm} de temperatuur en de entropie van smeltend vast helium voorstellen en c de schijnbare soortelijke warmte zoals die in het smeltgebied gemeten is (zie § 3). Door in deze formule $T = T_{st}$ te nemen (T_{st} = temperatuur van het stolpunt, d.w.z. de temperatuur waar het smelten beëindigd is en waar dus bij het

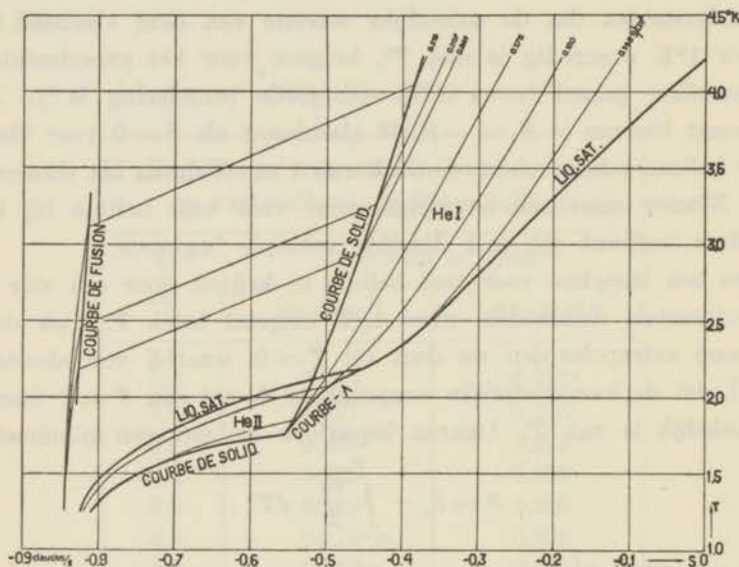


Fig. 27.
Entropiediagram van vast en vloeibaar helium.

omgekeerde proces het stollen zou beginnen) vonden we S_{st} , de entropie van stollend vloeibaar helium. Na dit weer voor drie dichtheden gedaan te hebben, konden we die drie stolpunten met elkaar verbinden en zo een gedeelte van de stollingskromme trekken. We zien dat dit deel zeer goed aansluit bij het eerste stuk van de stollingskromme, dat reeds in fig. 17 getekend is.

In het vloeistofgebied werden voor dezelfde dichtheden de isopyknen gevonden uit

$$S = S_{st} + \int_{T_{st}}^T \frac{c_v}{T} dT,$$

waarin T_{st} en S_{st} de temperatuur en de entropie bij de stoltemperatuur en c_v de soortelijke warmte van vloeibaar helium bij constant volume voorstellen.

Nu het entropiediagram geconstrueerd is, kunnen we het entropieverschil $S_{st} - S_{sm}$ bij de een of andere temperatuur aflezen en door dit met de temperatuur te vermenigvuldigen de smeltwarmte $r = T(S_{st} - S_{sm})$ verkrijgen.

We merken hierbij op dat de onzekerheid, die ontstaan is door het extrapoleren van verschillende krommen naar $T=0$ (zie blz. 71), kleiner is dan de onzekerheid die afkomstig is van mogelijke fouten in de metingen.

Enige uitkomsten zijn

$T = 2,5^\circ\text{K}$	$r = 0,835 \text{ cal/g}$
3,0	1,089
3,5	1,365

De waarde $r = 5,20 \text{ cal/gramatoom}$ voor $T = 3,38^\circ\text{K}$, die door KAISCHEW en SIMON⁴⁸⁾ wordt opgegeven, klopt goed met deze getallen.

Door onze verschillende uitkomsten met behulp van de formule van CLAPEYRON met elkaar te vergelijken, vonden we dat er een zeer bevredigende overeenstemming bestaat tussen de gegevens betreffende de dichtheid en die betreffende de smeltwarmte.

§ 7. *Het entropiediagram voor vast, vloeibaar en gasvormig helium.* Terwijl fig. 27 geheel berekend is met gegevens uit onze eigen metingen over vloeibaar en vast helium, willen we in fig. 28 een overzichtsdiaagram geven, waar ook het gebied van gasvormig helium bij inbegrepen is. Daarbij is gebruik gemaakt van enige gegevens over gasvormig helium van andere onderzoekers. Het gedeelte van de figuur dat minder zeker is hebben we gestippeld.

De verzadigde-damp-kromme werd tot $4,22^{\circ}\text{K}$ berekend, uitgaande van de verzadigde-vloeistof-kromme, met de vergelijking

$$S' - S'' = \frac{r}{T},$$

waarin r de verdampingswarmte voorstelt. We gebruikten hiervoor de uitkomsten van de metingen van DANA en KAMERLINGH ONNES⁸⁾. Omdat boven $4,22^{\circ}\text{K}$ experimentele gegevens betreffende de soortelijke warmte van vloeibaar helium ontbreken, trokken we de lijn van constant dampgehalte $x=0,5$ en verlengden die tot aan het

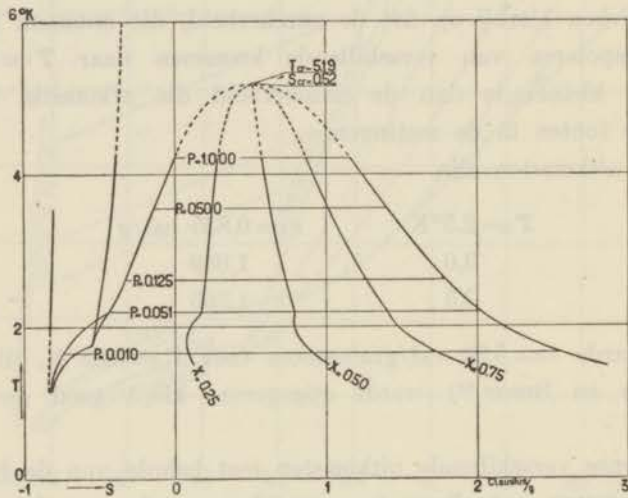


Fig. 28.

Entropiediagram voor vast, vloeibaar en gasvormig helium.

kritisch punt, waarvoor we de waarde van de entropie aannamen die in Commun. Suppl. N^o. 65e⁵⁰⁾ gegeven wordt. Vanuit deze lijn werd naar twee kanten $\frac{1}{2} \frac{r}{T}$ afgestapt, waardoor nu de verzadigde-vloeistof-kromme en de verzadigde-damp-kromme beide tot aan het kritisch punt geëxtrapoleerd waren. Het bleek dat met de experimentele waarden van DANA en KAMERLINGH ONNES voor de verdampingswarmte een betere kromme ontstond dan door,

zoals in Commun. Suppl. N^o. 65e gedaan is, gebruik te maken van de waarden die voor de verdampingswarmte berekend zijn in Commun. N^o. 179c ⁸⁾ uit gegevens van MATHIAS, CROMMELIN, KAMERLINGH ONNES en SWALLOW.

We zien dat de lijnen van constant dampgehalte 0,25, 0,50 en 0,75 knikken vertonen, die corresponderen met de omzetting van de vloeistof van de helium-II- naar de helium-I-toestand. In de kromme voor de verzadigde damp komt zo'n knik niet voor.



HOOFDSTUK V.

DE WARMTEGELEIDING VAN VLOEIBAAR HELIUM.

§ 1. *Inleiding.* Dat de warmtegeleiding van vloeibaar helium I en die van vloeibaar helium II zeer verschillend zijn, werd reeds geconcludeerd uit het verschil in vorm, dat in de naperioden van metingen over de soortelijke warmte van vloeibaar helium beneden en boven het lambdapunt was opgemerkt (zie fig. 8, Hoofdstuk I). Terwijl bij vloeibaar helium II de temperatuur na het stoken reeds binnen 10 seconden zijn evenwichtswaarde had aangenomen, hetgeen op een goede warmtegeleiding wees, duurde dit bij vloeibaar helium I zelfs onder zeer gunstige omstandigheden altijd nog een minuut. Wij besloten daarom metingen van de warmtegeleiding te doen.

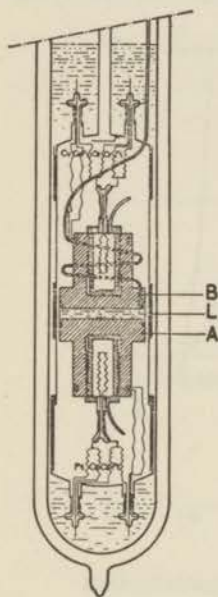


Fig. 29.

Apparaat voor het meten van de warmtegeleiding van vloeibaar helium I.

§ 2. *Metingen van de warmtegeleiding van vloeibaar helium I.* In onze eerste metingen werd de warmtegeleiding onderzocht in een laag vloeibaar helium *L* (zie fig. 29), die de vorm had van een cilinder met een straal van 18 mm en een hoogte van 5 mm. Deze laag was ingesloten tussen twee stukken koper *A* en *B*, die ieder een kern met een stookdraad en een weerstandsthermometer van phosphorbrons bevatten. Hiermee vonden we voor de warmtegeleiding van vloeibaar helium I bij een temperatuur van $3,3^{\circ}\text{K}$ een waarde van 6.10^{-5} cal/graad . sec . cm.

§ 3. *Voorlopige metingen betreffende helium II.* Bij temperaturen beneden het lambdapunt bleek de warmtegeleiding te groot om op de in § 2 beschreven manier gemeten te worden. Wanneer een van de stukken koper verwarmd werd, volgde de temperatuur van het andere onmiddellijk zonder meetbaar temperatuurverschil. Bovendien bleek dat de temperatuur van beide koperstukken, nadat het stoken had opgehouden, zeer snel afnam totdat die van het omringende heliumbad bereikt was. De warmte stroomde blijkbaar zeer snel weg door de capillair, die diende om het warmtegeleidings-toestel met vloeibaar helium te vullen. Daar het materiaal waaruit de capillair bestond een slechte warmtegeleider (contraciet) was, besloten we dat de warmtegeleiding plaats had door de „draad” van vloeibaar helium II waarmee de capillair was gevuld.

Voor de volgende proeven bestond het apparaat uit twee stukken koper, die ieder een phosphorbronsthermometer en een kamer van ongeveer 2 cm³ voor vloeibaar helium bevatten. Deze beide kamers waren met elkaar verbonden door een capillair van contraciet. In deze capillair bevond zich het vloeibare helium waarvan de warmtegeleiding gemeten zou worden. Een van de stukken koper was voorzien van een stookdraad. Vanuit de heliumkamer van het andere stuk ging een capillair naar boven, waardoor het geheel met vloeibaar helium gevuld kon worden. De stukken koper en de tussencapillair bevonden zich in een ruimte die vacuum gepompt kon worden. Bij deze proeven bleek, dat ook nu de temperaturen der beide stukken koper elkaar te snel volgden om goede metingen te doen.

Om de toestand te verbeteren verbonden we het stuk koper waaraan de vulcapillair bevestigd was, door twee brede koperen banden met de omgevende mantel, die direct in het buitenbad van vloeibaar helium hing. Dit gaf het voordeel, dat men een grotere stookstroom kon gebruiken, zonder het geheel te ver boven de temperatuur van het buitenbad op te warmen. Om de thermische weerstand te elimineren, die zou kunnen bestaan in de grenslaag tussen vloeibaar helium en koper en die relatief tamelijk groot zou

kunnen zijn, voerden we metingen uit met twee verschillende tussen-capillairen die respectievelijk 22 en 94 cm lang waren. De inwendige diameter was in beide gevallen 0,6 mm. De metingen die we hiermee verrichtten, bleken niet zeer goed reproduceerbaar te zijn, hoewel in alle gevallen bleek dat de warmtegeleiding van vloeibaar helium II buitengewoon groot was. Bij $1,4^{\circ}\text{K}$ en $1,75^{\circ}\text{K}$ kregen we waarden van ongeveer $190 \text{ cal/graad} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$. Deze waarde is ongeveer 200 maal zo groot als die van koper bij gewone temperaturen. Vloeibaar helium II is dan ook verreweg de beste warmtegeleider die we kennen.

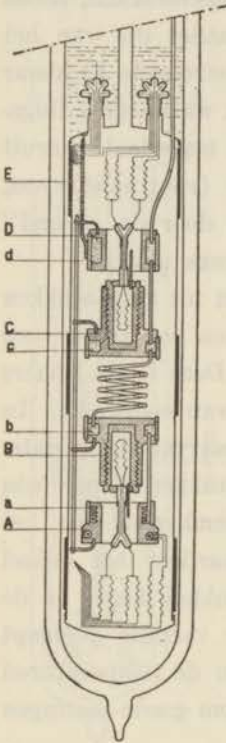


Fig. 30.

Apparaat
voor het meten van
de warmtegeleiding
van vloeibaar
helium II.

De warmtegeleiding van vloeibaar helium II bleek bij deze temperatuur ongeveer 3×10^6 maal zo groot te zijn als die van vloeibaar helium I. Op grond hiervan zou men vloeibaar helium II dus in zekere zin super-warmtegeleidend kunnen noemen.

§ 4. *Metingen betreffende helium II met een nieuw apparaat.* Om zeker te zijn dat een mogelijke overgangswarmte tussen koper en vloeibaar helium II geen invloed zou hebben op de resultaten van de metingen, werd het apparaat veranderd zoals fig. 30 te zien geeft. *A, B, C* en *D* zijn stukken koper, waarin zich de kamers *a, b, c* en *d* bevinden, die door contraciet capillairen met vloeibaar helium gevuld worden. Tussen *B* en *C* werden voor verschillende experimenten capillairen van verschillende doorsnee en lengte gesoldeerd. De stukken *B* en *C* bevatten, even-

als bij de vorige proeven, gevoelige phosphorbronsthermometers. Bovendien was er een phosphorbronsthermometer om het stuk *A* gewonden om hiervan de temperatuur te kunnen controleren. Het

stuk *A* bevatte een constantaan stookdraad en werd gedurende de metingen electrisch verwarmd, terwijl het stuk *D* door middel van twee koperen banden verbonden was met de mantel *E* om de warmte naar het buitenbad van vloeibaar helium af te voeren.

Bij deze proeven, die in samenwerking met W. H. KEESOM en B. F. SARIS⁵²⁾ gedaan zijn, werd de ruimte tussen de mantel *E* en het apparaat zeer zorgvuldig vacuum gepompt. Er werd een constante stroom door de stookdraad van *A* gezonden en de daar-

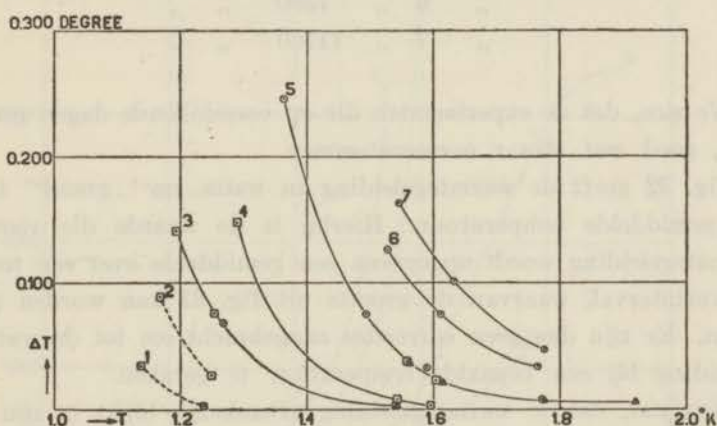


Fig. 31.

Warmtegeleiding van vloeibare helium II.
Temperatuurverschil tegen temperatuur.

△ 13 Oct. 1937, ○ 20 Oct. 1937, □ 26 Jan. 1938.

door ontwikkelde warmtetoevoer werd met voltmeter en milliampèremeter bepaald. We volgden de temperaturen van *B* en *C* tot de toestand stationnair, of tenminste vrijwel stationnair geworden was.

Ofschoon metingen verricht zijn met enige capillairen van verschillende afmetingen tussen *B* en *C*, worden hier alleen de resultaten meegedeeld van een onderzoek, dat met één capillair verricht is. De lengte hiervan bedroeg 35 cm, de doorsnede 0,30 mm.

In fig. 31 zijn de temperatuurverschillen tussen de uiteinden van de „draad” van vloeibaar helium II uitgezet tegen de gemiddelde

temperatuur. Er zijn lijnen getrokken door punten, die bepaald zijn met dezelfde stroom, n.l.

kromme 1 met	695	erg/sec,	
„ 2 „	1190	„	,
„ 3 „	1610	„	,
„ 4 „	2530	„	,
„ 5 „	4100	„	,
„ 6 „	7390	„	,
„ 7 „	11150	„	.

We zien, dat de experimenten die op verschillende dagen gedaan zijn, goed met elkaar overeenstemmen.

Fig. 32 geeft de warmtegeleiding in $\text{watts} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$ tegen de gemiddelde temperatuur. Hierbij is de waarde die voor de warmtegeleiding wordt opgegeven een gemiddelde over een temperatuurinterval, waarvan de grootte uit fig. 31 kan worden afgelezen. Er zijn dus geen correcties aangebracht om tot de warmtegeleiding bij een bepaalde temperatuur te geraken.

Men ziet, dat de warmtegeleiding afhankelijk blijkt te zijn van de warmtestroom, zoals ALLEN, PEIERLS en UDDIN⁵³⁾ reeds vonden. Voor het onderzochte gebied wordt de warmtegeleiding kleiner met groter wordende warmtestroom. De krommen voor 1,04 en 1,57 $\text{watts} \cdot \text{cm}^{-2}$ vallen echter practisch samen. Het lijkt dus alsof de afhankelijkheid van de warmtestroom bij zeer grote stroomsterkte afneemt.

Bij 1,7—1,9°K verkregen we waarden voor de warmtegeleiding van 3400 $\text{watts/cm} \cdot \text{graad}$ of 810 $\text{cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{graad}$. Deze waarden zijn nog enige malen groter dan de waarde die we bij onze eerste proeven met vloeibaar helium II vermeldten. Zij zijn meer dan 800 maal de warmtegeleiding van koper bij kamertemperatuur.

Voor de hogere temperaturen van het gebied van vloeibaar helium II kregen we geen nauwkeurige resultaten bij deze metingen. We konden echter, evenals ALLEN, PEIERLS en UDDIN l.c.,

vaststellen dat de warmtegeleiding, na door een maximum te zijn gegaan bij ongeveer $2,0^{\circ}\text{K}$, weer aanzienlijk kleiner wordt wanneer men het λ -punt nadert.

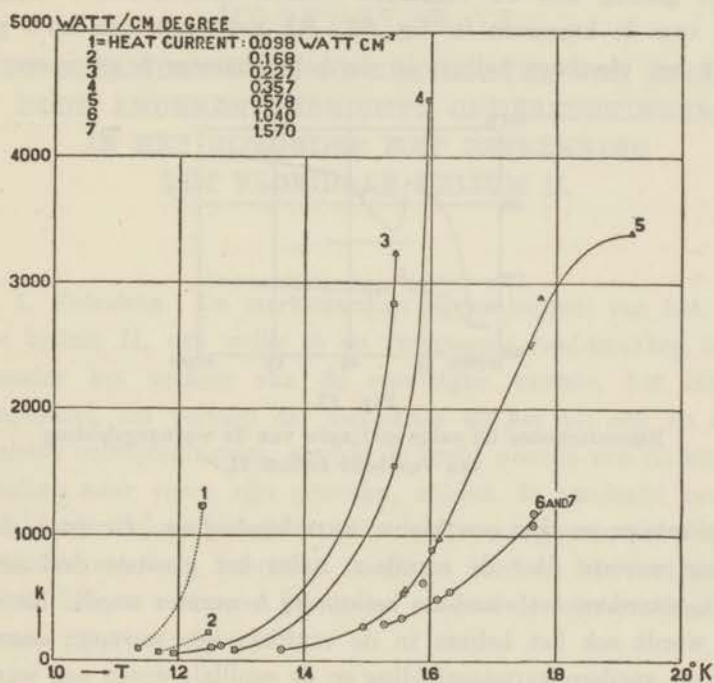


Fig. 32.

Warmtegeleiding van vloeibaar helium II.

Warmtestroom 1: 0,098 watt.cm⁻²; 2: 0,168; 3: 0,227; 4: 0,357;
5: 0,578; 6: 1,04; 7: 1,57 watt.cm⁻².

△ 13 Oct. 1937,

○ 20 Oct. 1937,

□ 26 Jan. 1938.

§ 5. *Bijzonder verloop van enige metingen betreffende helium II.*

In een aantal van onze eerste proeven vertoonden de krommen, die de temperatuur van de uiteinden van de „draad” van vloeibaar helium II tegen de tijd weergaven, een eigenaardig gedrag (zie fig. 33) in het gebied waar de stationnaire toestand nog niet bereikt was. De hoogste temperatuur zakte plotseling over een zeker be-

drag, terwijl de laagste tegelijkertijd snel opliep. Na een korte tijd hield dit op, waarna de temperaturen gelijkmatig opliepen tot een stationnaire toestand was ingetreden.

Dit gedrag kan nu verklaard worden door het snel stijgende deel van de krommen in fig. 32. Bij het begin van zo'n proef heeft het vloeibare helium in de heliumkamers *b* en *c* een lage

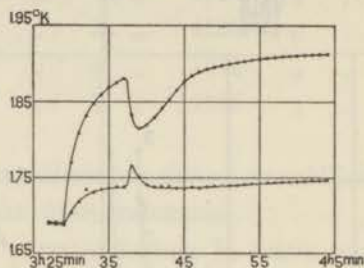


Fig. 33.

Bijzonderheden bij enige metingen van de warmtegeleiding van vloeibaar helium II.

temperatuur en dus een kleine warmtegeleiding. Er gaat slechts weinig warmte door de capillair, zodat het grootste deel achterblijft, waardoor het vloeibare helium bij *b* warmer wordt. Na enige tijd wordt ook het helium in de capillair iets warmer; daardoor ontstaat snellere warmtegeleiding en de capillair wordt nog warmer. De warmtegeleiding wordt daar nu zo groot, dat er meer warmte uit *b* wordt weggevoerd dan er van beneden toestroomt, zodat *b* afkoelt, terwijl *c* zeer snel verwarmd wordt.

HOOFDSTUK VI.

KORT OVERZICHT OVER DE RESULTATEN VAN RECENTE DOOR ANDEREN VERRICHTE ONDERZOEKINGEN, IN HET BIJZONDER MET BETREKKING TOT VLOEIBAAR HELIUM II.

§ 1. *Inleiding.* De merkwaardige eigenschappen van het vloeibare helium II, van welke in de voorgaande hoofdstukken in het bijzonder het verloop van de soortelijke warmte, het lambda-verschijnsel, het verloop der isopyknen en het uit een en ander afgeleide entropiediagram, zomede de grote waarde van de warmtegeleiding naar voren zijn getreden, hebben de aandacht van een aantal onderzoekers getrokken. Het schijnt aangewezen in dit slot-hoofdstuk een kort overzicht te geven van de bij deze recente onderzoekingen verkregen resultaten en van de beschouwingen die daaraan zijn vastgeknoopt *).

§ 2. *Warmtegeleiding.* In Hoofdstuk V § 4 werden reeds de metingen van ALLEN, PEIERLS en UDDIN⁵³) vermeld. Deze onderzoekers merkten op, dat de warmtegeleidingscoëfficiënt van vloeibaar helium II niet een van de temperatuur afhankelijke constante is, doch dat die coëfficiënt groter wordt naarmate de temperatuurgradiënt en dus de warmtestroom kleiner wordt. Genoemde onderzoekers leidden het temperatuursverschil, dat bestaat tussen de uiteinden van de „heliumdraad”, af uit het verschil in dampspanning van het helium op die plaatsen. Dit verschil nu werd gelijk gesteld aan het hydro-

*) Voor een zeer goed overzicht van de metingen betreffende vloeibaar helium verriicht tot 1936, zie SATTERLY⁵⁴).

statisch drukverschil tussen de vrije oppervlakken van de twee door de „heliumdraad’’ verbonden hoeveelheden vloeibaar helium.

Intussen bleek bij latere proeven van ALLEN en JONES⁵⁵⁾, dat dat hydrostatisch drukverschil bij genoegzaam kleine, echter nog positieve, warmtestroom negatief kon worden. De oorzaak hiervan werd gevonden in het feit, dat in helium II bij het doorgaan van een warmtestroom een drukverschil ontstaat, in die zin dat een positieve temperatuurgradiënt gepaard gaat met een positieve drukgradiënt. Dit verschijnsel heeft veel analogie met het thermomoleculaire drukverschil, dat bij een warmtestroom door een sterk verdund of, zoals SCHMIDT⁵⁶⁾ het uitdrukt, een „open’’ gas optreedt.

Genoemde onderzoekers hebben aan dit verschijnsel een bijzonder elegante vorm weten te geven bij hun proeven, bij welke zij door zijdelingse bestraling een fontein van vloeibaar helium tot een hoogte van 16 cm konden doen spuiten. Het betreffende druk-effect wordt korthedshalve veelal het „fonteineffect’’ genoemd.

Dit fonteineffect nu stoort de metingen van de warmtegeleiding, zoals die door ALLEN, PEIERLS en UDDIN werden verricht, doordat ten gevolge daarvan het temperatuurverschil niet meer uit het verschil in hoogte der heliumniveau's kan worden afgeleid. Hun resultaten werden daardoor onzeker.

Intussen waren de metingen, die in Hoofdstuk V § 4 werden beschreven, vrij van de bovengenoemde foutenbron. Zoals reeds werd vermeld, kwamen wij tot overeenkomstige resultaten als die van de genoemde Engelse onderzoekers. Dit is eveneens het geval met recente (nog niet gepubliceerde) metingen, uitgevoerd door W. H. KEESOM en SARIS volgens de in Hoofdstuk V § 4 beschreven methode, met een apparaat waaraan nog enkele verbeteringen waren aangebracht. Ook ALLEN en JONES⁴⁶⁾ berichtten, dat zij nieuwe metingen hebben verricht, die vrij zijn van storing door het fonteineffect, en dat ook zij hierbij resultaten verkregen, die in grote lijnen met de vroegere overeenstemmen.

De bijzonderheden, die in de warmtegeleiding van vloeibaar helium II optreden, kunnen als volgt worden samengevat:

a. De warmtegeleiding is afhankelijk van de warmtestroom; hij wordt in het bijzonder zeer groot bij kleine warmtestroom.

b. Voor constante warmtestroom vertoont de warmtegeleidingscoëfficiënt een maximum bij 2°K. Naar lagere temperaturen en naar het lambdapunt toe neemt hij belangrijk af.

Vermelding verdient nog, dat KÜRTI en SIMON⁴⁹⁾ vonden, dat beneden 0,5°K het vloeibare helium II zijn karakter als buitengewoon goede warmtegeleider heeft verloren.

§ 3. *Viscositeit.* Door verschillende onderzoekers werden metingen gedaan van de viscositeit, welke tot zeer verschillende resultaten leidden.

WILHELM, MISENER en CLARK (medewerkers van BURTON in Toronto)⁵⁷⁾ lieten een aluminium cylinder slingeren in vloeibaar helium. Uit de waarden van het logaritmisch decrement volgde voor helium I bij 4,22°K 110 μp en bij 2,3°K 270 μp (1 μp = 1 micropoise = 10^{-6} cgs eenheden). Gedurende het meten werd opgemerkt, dat de viscositeit plotseling verandert bij het overschrijden van het lambdapunt. Voor helium II juist onder het lambdapunt werd gevonden 33 μp , dus een waarde die ongeveer acht keer zo klein is als die van vloeibaar helium I juist boven het lambdapunt.

Veel kleinere waarden werden voor helium II gevonden bij metingen, die KAPITZA⁵⁸⁾ uitvoerde met een apparaat waarin vloeibaar helium van uit een buis tussen twee vlakke platen wegstroomde. De afstand tussen die platen kon hij veranderen. Zette hij die platen zeer dicht tegen elkaar (uit interferentieverschijnselen werd de afstand op een halve micron geschat), dan was de stroomsnelheid van vloeibaar helium I zo klein, dat in een paar minuten nauwelijks enig niveauverschil kon worden gemeten, terwijl het vloeibare helium II, bij dezelfde afstand tussen de platen, nog zeer gemakkelijk wegstroomde. Hieruit leidde hij een bovenste grens af voor de viscositeit van helium II, n.l. 10^{-3} μp . De hogere waarden, die de medewerkers van BURTON gevonden hadden, schreef hij toe

aan het optreden van turbulentie bij hun proeven, bij welke het getal van REYNOLDS waarschijnlijk zeer groot was.

ALLEN en MISENER⁵⁹⁾ deden nu metingen, waarbij het getal van REYNOLDS klein was. Ze lieten helium stroomen door een zeer nauwe capillair, en vonden daarbij waarden van dezelfde orde van grootte als die van KAPITZA. Bij hun proeven bleek de stroomsnelheid echter in het geheel niet af te hangen van de druk en de doorsnede van het capillair, zodat berekeningen van de viscositeit uit hun metingen onmogelijk zijn.

Te Toronto werden metingen gedaan door JONES, WILHELM en GRAYSON SMITH⁶⁰⁾, ook met stroming door een capillair. Zij vonden ook nu weer een viscositeit van ongeveer $10 \mu\text{p}$.

W. H. KEESOM en MACWOOD⁶¹⁾ verrichtten metingen van de viscositeit van vloeibaar helium van $4,0^\circ\text{K}$ tot $1,2^\circ\text{K}$. Zij volgden de methode van de schommelende schijf en besteedden veel zorg aan de „eindecorrectie”. Het getal van REYNOLDS was ongeveer vijf maal zo klein als de kritieke waarde⁶²⁾. Mede uit het feit dat het logaritmisch decrement onafhankelijk van de amplitude bleek te zijn, besloten zij dat de beweging van de vloeistof laminair was. Zij konden geen glijding van de vloeistof constateren. Dit is voor vloeibaar helium II van belang, omdat men wellicht op grond van de overeenkomst met een open gas (zie § 2) een zodanige glijding zou kunnen verwachten. De viscositeit van vloeibaar helium I bleek te variëren van $30 \mu\text{p}$ bij $4,0^\circ\text{K}$ tot $17 \mu\text{p}$ bij $2,26^\circ\text{K}$. De metingen van helium I dicht bij het lambdapunt bleken onzeker. In verband daarmee konden de genoemde onderzoekers niet uitmaken of de viscositeit bij het lambdapunt al of niet een sprong vertoont. Wel vonden zij in helium II onmiddellijk beneden het lambdapunt grotere waarden. De viscositeit van helium II varieerde van $23 \mu\text{p}$ bij $2,18^\circ\text{K}$ tot $1,2 \mu\text{p}$ bij $1,2^\circ\text{K}$ met een steile afname tussen $2,18^\circ\text{K}$ en $2,0^\circ\text{K}$. Het verdient opmerking dat hun uitkomsten betreffende helium I in deze zin afwijken van die van WILHELM, MISENER en CLARK⁵⁷⁾, dat de verandering met de temperatuur tegengesteld is.

GIAUQUE, STOUT en BARRIEAU⁶³) deden metingen met stroming door een capillair, waarbij ze zorg droegen dat een film van vloeibaar helium op de buitenkant van de capillair (zie § 4) niet kon optreden. Zij vonden voor helium II waarden van 0,38 μp bij 1,823°K en 0,11 μp bij 1,468°K.

Over het algemeen moet men constateren, dat omtrent de viscositeit door de verschillende onderzoekers nog weinig overeenstemmende resultaten zijn verkregen. Algemeen is echter de uitkomst, dat zowel helium I als helium II, maar in het bijzonder helium II bij de lagere temperaturen, een voor een vloeistof bijzonder kleine viscositeit hebben.

§ 4. KAMERLINGH ONNES-effect. ROLLIN-film. In 1922 nam KAMERLINGH ONNES¹⁰) waar, dat de niveau's van het vloeibare helium in een open DEWAR-glaasje en in het omringende grotere heliumglas bij het afpompen voortdurend even hoog bleven. Bracht hij wat helium van het DEWAR-glaasje over in het omringende glas, dan stelden zich daarna de beide niveau's snel weer op gelijke hoogte in. Hetzelfde had plaats in omgekeerde richting. Het helium was hierbij in de helium-II-toestand. Een goede verklaring van dit verschijnsel werd toen niet gegeven.

ROLLIN⁶⁴) merkte op, dat de warmteisolatie van een vat met vloeibaar helium II veel minder goed is dan met vloeibaar helium I onder overigens gelijke omstandigheden. Hij schreef dit toe aan een laagje vloeibaar helium II, dat boven het vloeistofniveau tegen de wand opkruipt. Wij weten nu, dat die film wegens de grote warmtegeleiding van het helium II een thermisch contact met plaatsen van hogere temperatuur (doch nog altijd beneden het lambdapunt) kan tot stand brengen.

DAUNT en MENDELSSOHN⁶⁵) leverden op zeer demonstratieve wijze het bewijs dat het KAMERLINGH ONNES-effect te danken is aan de ROLLIN-film, die het overstromen van het ene vat naar het andere mogelijk maakt. Een glazen bekertje gevuld met vloeibaar helium kon in het bad van vloeibaar helium II op en neer bewogen en

zelfs er geheel boven uit getrokken worden. Zodra het helium-niveau in het bekertje hoger was dan dat van het bad, verminderte de hoeveelheid helium in het bekertje snel, totdat de niveau's weer even hoog waren. Werd het bekertje geheel uit de vloeistof getrokken, dan bleek het helium eveneens er uit te verdwijnen en druppelde er vloeibaar helium vanaf de buitenwand van het bekertje naar beneden. Door een afzonderlijke proef kon de dikte van de film worden gemeten; zij bedroeg 10^{-6} cm.

In de jongste tijd zijn een aantal proeven over deze film gedaan, zonder dat intussen alles tot klaarheid is gekomen. Uit het feit dat MENDELSSOHN ⁴⁶⁾ de stromingssnelheid onafhankelijk vond van het hoogteverschil der beide heliumniveau's, besluit hij dat de kracht, die het helium in de film doet bewegen, niet van gravitationele oorsprong is.

KIKOIN en LASAREW ⁶⁰⁾ plaatsten de onderkant van een buis in vloeibaar helium II. Geheel boven was een thermometer en vlak boven het heliumniveau een stookdraad om de buis gewonden. Het oppervlak van de buis was dan geheel bedekt met een dun laagje vloeibaar helium. Zij stuurden daarna zo'n grote stroom door de stookdraad, dat de warmtegeleiding ophield en dus het laagje helium verdwenen was. Als de stroom werd afgezet vormde zich de film weer. De dikte konden ze nu berekenen uit de plotselinge daling van het heliumniveau, waarmee dit gepaard ging. Ze vonden voor deze dikte $2 \text{ à } 3 \times 10^{-6}$ cm.

Het is duidelijk dat de aanwezigheid van deze film bij verschillende proeven tot onzekerheden in de uitkomsten aanleiding kan geven. Dit was waarschijnlijk het geval bij de bepalingen van de viscositeit van KAPITZA ⁵⁸⁾ en van ALLEN en MISENER ⁵⁹⁾.

§ 5. *Röntgenonderzoek.* W. H. KEESOM en TACONIS ³⁶⁾ slaagden erin volgens de methode van DEBIJE en SCHERRER Röntgenopnamen te maken van vloeibaar helium. Het resultaat was zowel voor helium II als voor helium I een duidelijke ring met vloeistof-habitus, met een afbuigingshoek van 28° voor Cu-K α -stralen.

Voor helium I komt dit overeen met hetgeen op grond van de formule van W. H. KEESOM en DE SMEDT⁶⁷⁾ of die van PRINS⁶⁸⁾ werd verwacht. Aangezien de dichtheid van helium II niet veel van die van helium I verschilt, zou hetzelfde ook voor helium II het geval kunnen zijn. Intussen deed het entropiediagram (Hoofdstuk II § 5) vermoeden dat een zekere ordening in helium II optreedt. Dit vermoeden werd versterkt, zoals in Hoofdstuk II § 3 werd vermeld, door de wijze waarop FRÖHLICH⁴¹⁾ het verloop van de soortelijke warmte vergeleek met dat van een alliage, waarin een overgang van een geordende tot een niet-geordende toestand optreedt. Gelijk in bovengenoemd hoofdstuk uitvoeriger wordt medegedeeld, slaagden W. H. KEESOM en TACONIS er in een structuur te vinden, die tegelijk in overeenstemming is met de resultaten van het Röntgenonderzoek en waarop de theorie van FRÖHLICH kan toegepast worden. We verwijzen hiervoor en voor de daartegen door F. LONDON naar voren gebrachte bezwaren naar genoemd hoofdstuk § 3.

§ 6. *Theoretische beschouwingen*, in het bijzonder in verband met de warmtegeleiding en de viscositeit van helium II.

a. In Hoofdstuk III § 3 (vergelijk ook § 5 van dit hoofdstuk) werd melding gemaakt van het model T_d^2 , hetwelk W. H. KEESOM en TACONIS³⁶⁾ afleidden als een mogelijke structuur van het helium II. Deze structuur heeft de merkwaardige eigenschap, dat de daarin optredende gaten (vgl. Hoofdstuk III § 3) volgens elkaar snijdende en kruisende rechte lijnen zijn gerangschikt, zodat een stelsel van kanalen ontstaat. Deze kanalen zijn zo wijd, dat een He-atoom zich daarin gemakkelijk kan bewegen zonder door de andere gestoord te worden. Dit geeft aanleiding tot de onderstelling, dat de atomen in helium II een voor een vloeistof grote gemiddelde vrije weglengte kunnen bezitten. De door F. LONDON³⁷⁾ aangewezen analogie met een open gas zou in dezelfde richting kunnen wijzen.

Herinneren we ons nu de formule

$$\kappa = \frac{1}{3} c \bar{v} \bar{l},$$

c = soortelijke warmte,

\bar{v} = gemiddelde snelheid,

\bar{l} = gemiddelde vrije weglengte,

die in de kinetische gastheorie voor de warmtegeleidingscoëfficiënt wordt afgeleid, dan zien we dat aan een grote waarde van \bar{l} een grote waarde van κ beantwoordt, en dan zou op deze wijze voor de grote warmtegeleiding van helium II een verklaring kunnen worden gevonden.

Inderdaad berekende GROENEWOLD⁶⁹⁾, onderstellende dat atomen zich bewegen door de kanalen, terwijl ze volkomen spiegelen door de wanden van zo'n kanaal worden teruggekaatst, dat men kan volstaan met aan te nemen dat 1% van het aantal aanwezige atomen zich aldus vrij in de kanalen beweegt.

Deze voorstelling is ook in staat in grote lijnen het gedrag van de warmtegeleiding weer te geven. Denken we ons de temperatuur dalend vanaf het lambdapunt, dan zullen, naarmate de ordening voortschrijdt (vergelijk het entropiediagram Hoofdstuk II § 5), de kanalen tot ontwikkeling komen en de gemiddelde vrije weglengte zal belangrijk toenemen. Dienovereenkomstig neemt de warmtegeleiding snel toe. Wordt nu de temperatuur nog lager en is de ordening grotendeels tot stand gekomen, dan zal de gemiddelde vrije weglengte niet belangrijk meer toenemen. Nu begint zich echter de afname van de soortelijke warmte te doen gevoelen. Het aantal atomen, dat in verband met een zeker temperatuurverval tot een hoger energieniveau gebracht wordt, neemt snel af. Het gevolg is dat de warmtegeleiding, na een maximum te hebben doorlopen, weer snel gaat afnemen. Men kan intussen de vraag stellen, of het feit dat KÜRRI en SIMON⁴⁹⁾ voor temperaturen beneden 0,5°K vonden dat de buitengewone warmtegeleiding van helium II is verdwenen, wel geheel met deze voorstelling in harmonie is, volgens welke toch de grote gemiddelde vrije weglengte zou blijven bestaan.

Verder kan men zich voorstellen, dat wanneer de temperatuurgradiënt groter wordt en daarmee het aantal der vrij zich bewegende atomen, deze elkander zullen gaan hinderen. Dit zou dan een verklaring geven van het feit, dat de warmtegeleiding kleiner wordt als de warmtestroom toeneemt.

Wanneer men het T_d^2 -model beschouwt, dan ziet men dat er platte vlakken zijn, waarin een stelsel onderling evenwijdige kanalen zijn gelegen. Men kan zich voorstellen dat de samenhang in een richting loodrecht op die vlakken gering is, en dat die vlakken dus als glijvlakken kunnen fungeren, waarlangs de vloeistoflagen gemakkelijk kunnen glijden of ten opzichte van elkaar kunnen draaien. Dit zou de geringe viscositeit kunnen verklaren.

b. Zoals we in Hoofdstuk III reeds zagen, is F. LONDON³⁷⁾ tot een geheel andere voorstelling gekomen betreffende helium II. Volgens hem zou een deel van de atomen zich in een hogere energietoestand bevinden, terwijl de rest gecondenseerd zou zijn op het laagste energieniveau. De verdeling zou afhangen van de temperatuur. TISZA³⁸⁾ heeft deze voorstelling in het bijzonder op de transportverschijnselen toegepast. Uit een voorlopige schatting meende hij te kunnen concluderen, dat de viscositeit geheel te danken is aan de „gasatomen”. Voor de proeven met een slingerende plaat verwacht TISZA dan dezelfde waarden voor de viscositeit van helium II als van heliumgas bij dezelfde temperatuur, hetgeen met de experimenten vrij goed klopt. Bij de stroming van de vloeistof door een capillair zouden echter de „gecondenseerde” atomen de hoofdrol spelen. Dan zou de stroomsnelheid onafhankelijk zijn van de doorsnee van de buis, maar wel zou zij nog afhangen van het breukdeel dat van de stof in „gecondenseerde” toestand is, en daardoor van de temperatuur.

Het „fontein effect” verklaart TISZA, doordat volgens deze voorstelling met een temperatuurgradiënt een gradiënt van de dichtheid der „gasatomen” gepaard gaat. Die atomen diffunderen dan naar het koudere deel en de „gecondenseerde” naar de andere kant. Bij wijde capillairen heffen deze stromen elkaar op, bij

nauwe wordt de eerste vertraagd en overheerst de laatste. Er ontstaat dan een stroming, tegengesteld aan de warmtestroom. Ook de grote stookstroom, die nodig is om een klein temperatuurverschil te onderhouden, zou aldus verklaard kunnen worden.

§ 7. *Slotwoord.* Ongetwijfeld zijn er nog vele onderzoeken nodig, voordat alle eigenaardigheden, die bij het vloeibare helium optreden, opgehelderd zijn. Het stemt tot verheuging, dat een zeer groot aantal onderzoekers daaraan bezig is. Het helium met zijn bijzondere eigenschappen, als gevolg van de geringe attractie en de kleine massa der moleculen, is een dankbaar object om ons nieuwe inzichten over het gedrag van de stof, en in het bijzonder van de vloeistof, te leren kennen. Zeer bepaald kan dit het geval zijn, als de theorie van F. LONDON³⁷⁾ na uitwerking de aangewezen zou blijken te zijn om het gedrag van helium te beschrijven en te verklaren, zodat de bijzonderheden van helium II zouden te danken zijn aan het condensatieverschijnsel, zoals dat in een BOSE-EINSTEIN-gas kan optreden, misschien op de manier die door W. H. KEESOM en TACONIS³⁸⁾ werd aangegeven. Volgens hen zouden de „gecondenseerde” atomen overeenkomen met de atomen in het T_d^2 -rooster en de „gasatomen” met de vrij door de kanalen van dat rooster zich bewegende atomen.

Bij het eind van dit proefschrift spreek ik mijn hartelijke dank uit aan het technisch personeel van het KAMERLINGH ONNES-laboratorium, in het bijzonder aan den bedrijfschef G. J. FLIM en de technici 1e klas L. OUWERKERK en A. OUWERKERK, voor hun waardevolle hulp bij het ontwerpen en vervaardigen van de apparaten en bij het uitvoeren van de proeven.

LITERATUUR.

- 1) H. KAMERLINGH ONNES, Commun.*) No. 108; Versl. kon. Akad. Amsterdam, Bijvoegsel Versl. kon. Akad. Augustus 1908.
- 2) H. KAMERLINGH ONNES, Commun. No. 119A; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 25 Febr. 1911, p. 1187.
- 3) H. KAMERLINGH ONNES and SOPHUS WEBER, Commun. No. 147b; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 26 Juni 1915, p. 370.
- 4) W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER and G. NØRGAARD, Commun. No. 202b; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 32, 864, 1929.
W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER and G. SCHMIDT, Commun. No. 202c; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 32, 1314, 1929.
- 5) G. SCHMIDT and W. H. KEESOM, Commun. No. 250c; Physica, 's-Grav., 4, 971, 1937.
- 6) H. KAMERLINGH ONNES and J. D. A. BOES, Commun. No. 170b; Rapp. Commun. 4e Congr. int. Froid, London, 1924.
- 7) A. TH. VAN URK, W. H. KEESOM and H. KAMERLINGH ONNES, Commun. No. 179a; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 34, 900, 1925.
- 8) L. I. DANA and H. KAMERLINGH ONNES, Commun. No. 179c; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 34, 1335, 1925.
- 9) L. I. DANA and H. KAMERLINGH ONNES, Commun. No. 179d; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 34, 1340, 1925.
- 10) H. KAMERLINGH ONNES, Commun. No. 159, Transactions of the Faraday Soc. No. 53, Vol. XVIII, part 2, 1922.
- 11) W. H. KEESOM, Commun. No. 219a; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 35, 136, 1932.
- 12) W. H. KEESOM, Commun. No. 184b; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 35, 794, 1926.
- 13) M. WOLFKE and W. H. KEESOM, Commun. No. 190a; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 36, 1209, 1927. Commun. No. 192a; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 37, 533, 1928. W. H. KEESOM and M. WOLFKE, Commun. No. 190b; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 36, 1204, 1927.

*) Commun. betekent Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden.

- 14) W. H. KEESOM und K. CLUSIUS, Commun. No. 216*b*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 34, 605, 1931.
- 15) W. H. KEESOM und K. CLUSIUS, Commun. No. 219*e*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 35, 307, 1932.
- 16) W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Commun. No. 203*d*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 33, 243, 1930.
- 17) W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Commun. No. 203*e*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 32, 1171, 1929. Zie ook P. H. VAN LAER, Acad. proefschrift, Leiden, 1938 en P. H. VAN LAER and W. H. KEESOM, Commun. No. 252*f*; Physica, 's-Grav., 5, 541, 1938.
- 18) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. No. 221*d*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 35, 736, 1932.
- 19) W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE, Commun. No. 219*b*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 35, 143, 1932.
- 20) W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER and G. SCHMIDT, Commun. No. 202*c*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 32, 1314, 1929.
W. H. KEESOM, Commun. No. 219*a*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 35, 136, 1932.
- 21) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. No. 235*d*; Physica, 's-Grav., 2, 557, 1935.
- 22) W. H. KEESOM, F. P. G. A. J. VAN AGT and Miss A. F. J. JANSEN, Commun. No. 182*a*; Versl. kon. Akad. Amsterdam, 35, 262, 1926.
- 23) W. H. KEESOM und K. CLUSIUS, Commun. No. 219*f*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 35, 320, 1932.
- 24) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. No. 224*d* en No. 224*e*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 36, 482 en 612, 1933.
- 25) W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN, Commun. No. 213*e*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 34, 598, 1931.
- 26) G. P. BAXTER and H. W. STARKWEATHER, Proc. nat. Acad. U. S. A., 12, 20, 1926.
- 27) E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN, H. KAMERLINGH ONNES en J. C. SWALLOW, Commun. No. 172*b*, Versl. kon. Akad. Amsterdam, 34, 334, 1925.
- 28) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. Suppl. No. 76*b*; Physica, 's-Grav., 1, 128, 1933—1934.
- 29) W. MEISSNER, Z. Physik, 81, 832, 1933.
- 30) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. Suppl. No. 76*c*; Physica, 's-Grav. 1, 161, 1933—1934.
- 31) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. No. 240*b*; Physica, 's-Grav., 3, 105, 1936.
- 32) W. H. KEESOM, Commun. Suppl. No. 75*a*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 36, 147, 1933.
- 33) P. EHRENFEST, Commun. Suppl. No. 75*b*; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 36, 153, 1933.
- 34) K. CLUSIUS und A. PERLICK, Z. physik. Chem., (B) 24, 313, 1934.

- 35) W. H. KEESOM, Commun. Suppl. No. 71e; Rapp. Commun. 6e Congr. int. Froid, Buenos Aires, 1932.
- 36) W. H. KEESOM and K. W. TACONIS, Commun. No. 252c; Physica, 's-Grav., 5, 270, 1938.
- 37) F. LONDON, Nature, London, 141, 643, 1938.
- 38) L. TISZA, Nature, London, 141, 913, 1938.
- 39) E. JUSTI und M. VON LAUE, S-B. Akad. Wiss. Berlin, 237, 1934. Z. techn. Phys., 15, 521, 1934.
- 40) W. H. KEESOM, Commun. Suppl. No. 80b; Rapp. Commun. 7e Congr. int. Froid, 's-Gravenhage-Amsterdam, 1936.
- 41) H. FRÖHLICH, Physica, 's-Grav., 4, 639, 1937.
- 42) W. L. BRAGG and E. I. WILLIAMS, Proc. roy. Soc. London, A 151, 540, 1935.
- 43) H. BETHE, Proc. roy. soc. London, 150, 552, 1935.
- 44) L. PAULING, Phys. Rev. 36, 430, 1930.
- 45) F. LONDON, Proc. roy. Soc. London, A 153, 576, 1936.
- 46) Discussion sur les Propriétés de l'Helium Liquide'' Londen 12 Juli 1938.
- 47) A. BIJL, Acad. proefschrift, Leiden, 1938.
- 48) R. KAISCHEW and F. SIMON, Nature, London, 133, 460, 1934.
- 49) N. KÜRTI and F. SIMON, Nature, London, 142, 207, 1938.
- 50) W. H. KEESOM and D. J. HOUTHOFF, Commun. Suppl. No. 65e; Rapp. Commun. 5e Congr. int. Froid, Rome, 1928.
- 51) W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM, Commun. No. 242g; Physica, 's-Grav., 3, 359, 1936.
- 52) W. H. KEESOM, Miss A. P. KEESOM and B. F. SARIS, Commun. No. 252d; Physica, 's-Grav., 5, 281, 1938.
- 53) J. F. ALLEN, R. PEIERLS and M. Z. UDDIN, Nature, London, 140, 62, 1937.
- 54) J. SATTERLY, Rev. mod. Phys., 8, 347, 1936.
- 55) J. F. ALLEN and H. JONES, Nature, London, 141, 243, 1937.
- 56) G. SCHMIDT, Acad. proefschrift, Leiden, 1938.
- 57) E. F. BURTON, Nature, London, 135, 265, 1935; J. O. WILHELM, A. D. MISENER and A. R. CLARK, Proc. roy. Soc. London, A 151, 342, 1935.
- 58) P. KAPITZA, Nature, London, 141, 74, 1938.
- 59) J. F. ALLEN and A. D. MISENER, Nature, London, 141, 75, 1938.
- 60) E. F. BURTON, Nature, London, 142, 72, 1938.
- 61) W. H. KEESOM and G. E. MACWOOD, Commun. No. 254a; Physica, 's-Grav., 5, 737, 1938.
- 62) G. E. MACWOOD, Commun. Suppl. No. 84b; Physica, 's-Grav., 5, 374, 1938, § 9.
- 63) W. F. GIAUQUE, J. W. STOUT and R. E. BARIEAU, Phys. Rev. 54, 147, 1938.
- 64) B. V. ROLLIN, Rapp. Commun. 7e Congr. int. Froid, 's-Gravenhage-Amsterdam, 1936.

- 65) J. G. DAUNT and K. MENDELSSOHN, Nature, London, 141, 912, 1938.
Zie ook het tijdens het afdrucken van dit proefschrift verschenen artikel: Nature 142, 475, 1938.
- 66) A. K. KIKOEN and B. G. LASAREW, Nature, London, 141, 912, 1938 en 142, 289, 1938.
- 67) W. H. KEESOM and J. DE SMEDT, Proc. roy. Acad. Amsterdam, 25, 118, 1922 en 26, 112, 1923.
- 68) J. A. PRENS, Z. Phys., 56, 617, 1929.
- 69) K. W. TACONIS, Acad. proefschrift, Leiden, 1938, noot p. 84.
- 70) E. F. BURTON, Nature, London, 141, 970, 1938.

