

14K
138

De soortelijke warmte van
Kaliumchromaluin tussen 0.1 en 1° K.

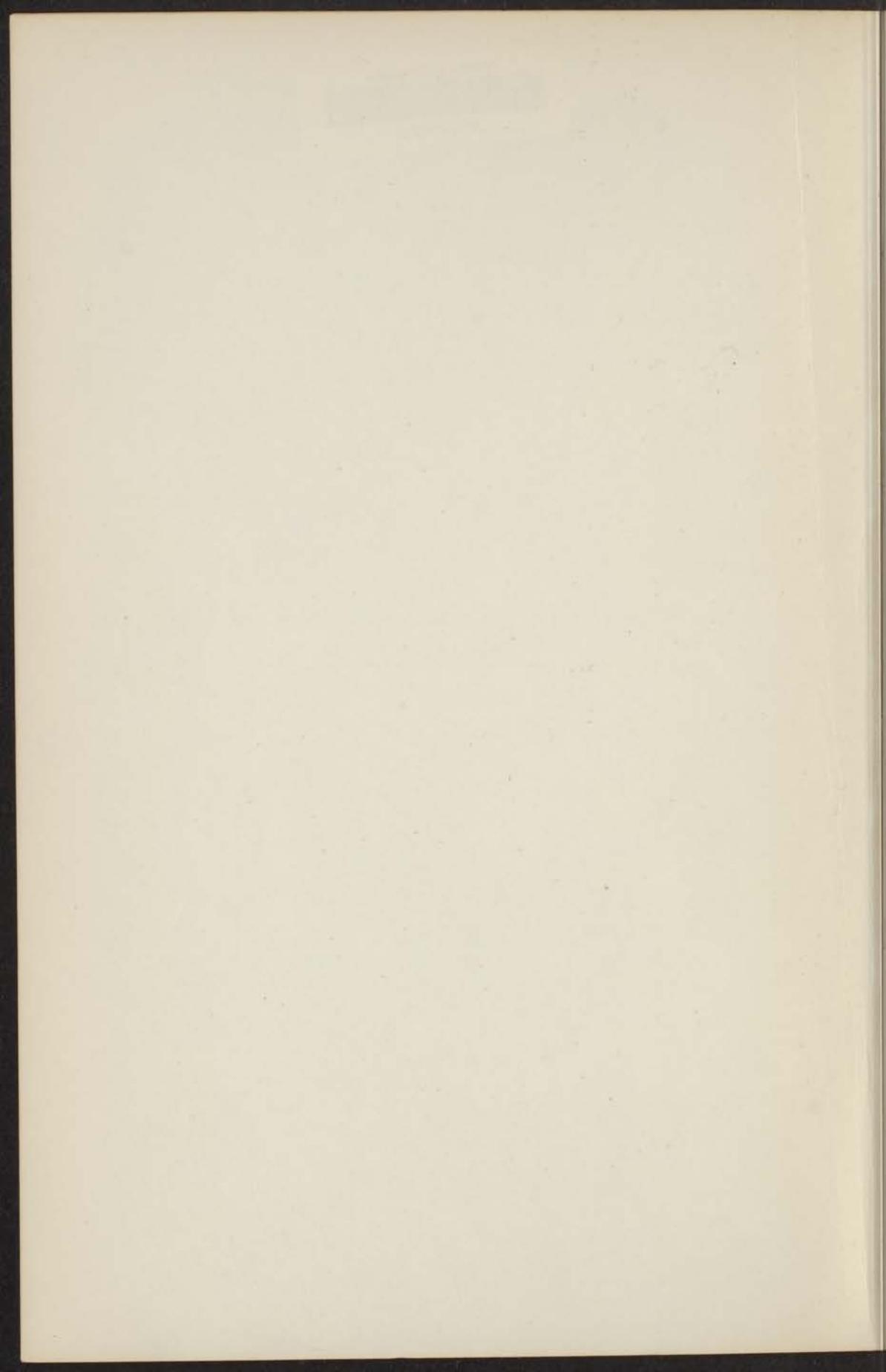
P. H. KEESOM

Universiteit Leiden



2 056 283 6

DE SPECIFIEKE WARMTE VAN KALIUMDIOXYDALIEN
TUSSEN 0 EN 1° K.



De soortelijke warmte van
Kaliumchromaluin, tussen 0.1 en 1°K.

PROEFSCHEIDT TER VERKRIJFING VAN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS EN
NATUURKUNDE AAN DE ALGEMEENESCH-
TELTE TE LEIDEN, OP BEZAAH VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS, EN J. C. VAN OVEN,
DOCTORAAL IN DE FACULTEIT DER
RECHTSGELEERDHEID, VOOR DE FACUL-
TEIT DER WIS EN NATUURKUNDE TE VER-
DRIJLEN OP WOENSDAG 14 - APRIL 1894,
DES NIDDAGS TE 5 UUR.

DE SOORTELIJKE WARMTE VAN KALIUMCHROOMALUIN
TUSSEN 0.1 EN 1°K.

PIETER WENDRIK AÆSOM
LEIDEN 1894.



DE WETENSCAPPE WAARDE VAN KALIJUMCHROMAAT
TUSSEN DE WETEN

De soortelijke warmte van Kaliumchromaluin, tussen 0.1 en 1° K.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSI-
TEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS, MR J. C. VAN OVEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER
RECHTSGELEERDHEID, VOOR DE FACUL-
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-
DEDIGEN OP WOENSDAG 14 APRIL 1948,
DES MIDDAGS TE 2 UUR,

DOOR

PIETER HENDRIK KEESOM

GEBOREN TE LEIDEN.



EDUARD IJDO N.V. — LEIDEN

De sootelijke wraak van
Kalmachromahin tussen 0.1 en 1° K.

VERBODEN TOEGANG TOEGELATEN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSWYSDIENST.
TITEL VAN DEZELVEN: DE GRAAD VAN DE
WIS EN NATUURKUNDE N° 1. 2 VAN OVER
HOOGLEERAR IN DE WIS EN
NATUURKUNDE IN DE WIS EN
NATUURKUNDE VOOR DE WIS EN
NATUURKUNDE OF WIS EN
NATUURKUNDE IN 1898.
DIE MIDDEL VAN 2 LUKK.

DEEN

PETER HENDRIK KESOM

GEBOREN TE LINDA.



Promotor: Prof. Dr C. J. Gorter.

Het proefschrift is gedeeltelijk bewerkt onder leiding van:
Prof. Dr W. H. Keesom en Prof. Dr H. A. Kramers.

AAN MIJN OUDERS

AAN MYNEN

President: Prof. Dr. C. J. Gorter

His excellency a nobleman present with his wife
Prof. Dr. W. H. Nieuwenhuis in Prof. Dr. H. A. Koster

INHOUD

HOOFDSTUK I

Inleiding

HOOFDSTUK II

Wetste van de wettelijke warmte en de onoplosbaarheid van
vrijwaterstof bij de afneembare temperaturen

- 1. Inleiding
- 2. Het onderzoek naar van de wettelijke warmte
- 3. De wettelijke wet van het wettelijke warmte
en van de wettelijke warmte en van de afneembare
van de wettelijke warmte
- 4. De wettelijke wet van de wettelijke warmte

HOOFDSTUK III

Wetste van de wettelijke warmte bij de wettelijke warmte

- 1. Inleiding
- 2. De wettelijke wet van de wettelijke warmte
- 3. De wettelijke wet van de wettelijke warmte
- 4. De wettelijke wet van de wettelijke warmte
- 5. De wettelijke wet van de wettelijke warmte
- 6. De wettelijke wet van de wettelijke warmte

AAN MIJN OUDERS

AAN SYTSKE

HOOFDSTUK IV

Wetste van de wettelijke warmte bij de wettelijke warmte

- 1. De wettelijke wet van de wettelijke warmte
- 2. De wettelijke wet van de wettelijke warmte
- 3. De wettelijke wet van de wettelijke warmte

AAW MILN ODDERS
AAW SYRREH

I N H O U D.

HOOFDSTUK I.

	Blz.
Inleiding	1

HOOFDSTUK II.

Theorie van de soortelijke warmte en de susceptibiliteit van kaliumchromaluin bij de allerlaagste temperaturen	4
a. Inleiding	4
b. Het elektrische veld van de naburige ionen	7
c. De gezamenlijke invloed van het inhomogene elektrische veld van de naburige ionen en van de dipool-dipoolkoppeling tussen de chromionen	8
d. De temperatuurschaal	10

HOOFDSTUK III.

Het meten van soortelijke warmte beneden 1°K	15
a. Inleiding	15
b. Onderverdeling in drie temperatuurgebieden	16
c. Thermometers	19
d. Warmtegeleiding	20
e. Warmtetoevoer	22
f. Warmteisolatie	23

HOOFDSTUK IV.

Meetinrichting buiten de cryostaat	24
a. Wederkerige-inductie-brug; Schema en beschrijving	24
b. Gelijkstroomschakelingen. Weerstandsmeting en energietoevoer aan de stookdraad	30

HOOFDSTUK V.

	Blz.
Apparaten in de cryostaat	34
a. De eerste calorimeter, <i>C 1</i>	34
b. Ervaringen met <i>C 1</i> opgedaan	39
c. Calorimeter <i>C 2</i>	48

HOOFDSTUK VI.

Metingen	52
a. Calibratie van de thermometers	52
b. Het meten van de soortelijke warmte	56
c. Resultaten	59
d. Discussie	64

HOOFDSTUK VII.

Warmtegeleiding van glas en van kaliumchroomaluin	68
a. Warmtegeleiding van glas	68
b. Warmtegeleiding van KCr-aluin	73
Literatuur	75

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

Debye (1) en Giauque (2) wezen in 1926 op de mogelijkheid dichter tot het absolute nulpunt door te dringen door middel van adiabatisehe demagnetisatie; in 1933 werd door de onderzoekingen van Giauque en Mac Dougall (3) en van de Haas, Wiersma en Kramers (4) het temperatuurgebied beneden 0.7°K ontsloten en men bereikte weldra temperaturen die zeer dicht bij het absolute nulpunt liggen. Daartoe wordt een paramagnetisch zout in een sterk magnetisch veld door vloeibaar helium afgekoeld tot ongeveer 1°K . Nadat het warmtecontact tussen het bad en het gemagnetiseerde zout is verbroken wordt de sterkte van het magneetveld verlaagd, waarbij het zout afkoelt.

Waren de eerste onderzoekingen slechts gericht op het bereiken van de allerlaagste temperaturen, spoedig daarna ging men over tot het onderzoeken van eigenschappen van enige stoffen bij deze zeer lage temperaturen. Daarbij ondervindt men verschillende moeilijkheden. Allereerst mist men de mogelijkheid door het afpompen van de damp een vloeistofbad op constante temperatuur te houden en daardoor dus ook de vele voordelen die zulk een bad leveren. Verder mist men de mogelijkheid, wegens het zeer gering worden van de gasdruk, om met een gasthermometer de temperatuur vast te leggen, waardoor de temperatuurbepaling met andere middelen moet geschieden. Dat ook de dampspannings-thermometer als secundaire thermometer ontbreekt is mede een gevolg van deze lage gasdrukken. Dit gebied stelt ons ook voor nieuwe problemen wat betreft de warmtegeleiding en het temperatuurevenwicht. De warmtegeleiding bij zeer lage temperaturen wordt zeer klein, zodat er grote temperatuurverschillen kunnen optreden. Ook de warmteoverdracht tussen twee lichamen bij mechanisch contact is slecht. Bij hogere temperaturen lost men deze moeilijkheid op door een medium, meestal

een gas, te gebruiken. Hier komt dan vloeibaar helium in aanmerking.

Sommige van de moeilijkheden vertonen een grote overeenkomst met die in de tussengebieden tussen vloeibaar helium en waterstof en tussen vloeibare waterstof en lucht. We zullen gemakshalve het temperatuurgebied beneden 1°K het eindgebied noemen.

In dit eindgebied werden voornamelijk sommige eigenschappen van verschillende paramagnetische zouten onderzocht. Enige jaren geleden is door Van Vleck (5) een theorie over soortelijke warmte en susceptibiliteit van paramagnetische zouten opgesteld. Casimir(6) beschouwt in „Magnetism and Very Low Temperatures” de eigenschappen van paramagnetische zouten o.a. uitgaande van bovengenoemde theorie. Daarbij wijst hij op de voordelen van KCr-aluin, vergeleken met andere zouten. Bij KCr-aluin is de invloed van het elektrische kristalveld groot vergeleken met de magnetische wisselwerking tussen de ionen, zodat het maximum van de elektrische soortelijke warmte bij veel hogere temperatuur ligt dan het maximum van de magnetische soortelijke warmte. Dit was voor ons aanleiding om het onderzoek van de soortelijke warmte, gegrond op het stoken met een weerstandsdraad, dat in het Kamerlingh Onnes laboratorium reeds gedurende een reeks van jaren aan de gang was, in het bijzonder van deze stof uit te breiden. Door andere onderzoekers waren reeds andere zouten in behandeling genomen. Als nevendoel stelden we ons voor na te gaan in hoeverre de methode van Nernst (56) en Eucken (57) voor het meten van soortelijke warmte, die voor hogere temperaturen op uitgebreide schaal toepassing had gevonden, ook in dit eindgebied bruikbaar was, terwijl ook een poging om de temperatuurschaal beneden 1°K vast te leggen gewaagd kon worden.

Bij lage temperaturen waren reeds metingen gedaan over de susceptibiliteit en de magnetisatie van KCr-aluin door de Haas, Gorter (7) en van den Handel (8), die aantoonde dat deze eigenschappen goed met de „spin-only” theorie konden worden verklaard. Deze theorie zegt voor KCr-aluin dat het baanimpulsmoment van elk Cr-ion onder invloed van de elektrische velden van de burens verdwijnt, zodat alleen de spinmomenten overblijven en men voor de berekeningen bijv. van de susceptibiliteit kan aannemen dat het Cr-ion zich bevindt in een S-toestand met $J = 3/2$.

Casimir, de Haas, de Klerk (9) en Polder (10) verkregen de entropie als functie van de temperatuur in het eindgebied. Relaxatiemetingen werden verricht door Du Pré (11, 12) bij vloeibaar-heliumtemperaturen en door Gorter (13) en zijn medewerkers bij vloeibare-luchttemperaturen. Hun resultaten stemmen wel kwalitatief, doch niet quantitatief overeen. Tussen 0.05 en 0.1°K bepaalden Kürti en Simon, volgens een mededeling van Hebb en Purcell (14), soortelijke warmte door met γ -stralen energie toe te voeren. Ook een warmtegeleidingsmeting werd door hen bij 0.18°K verricht.

In hoofdstuk II lichten we enkele punten uit de theoretische beschouwingen over KCr-aluin toe.

In hoofdstuk III gaan we nader in op de techniek van het meten van soortelijke warmte bij zeer lage temperaturen.

In hoofdstuk IV wordt de meetapparatuur voor zover deze buiten de cryostaten is opgesteld beschreven. Het omvat een beschrijving van de door ons gebruikte wederkerige-inductie-brug en van de stookinrichting.

In hoofdstuk V beschrijven we de meetapparatuur in de cryostaat. We geven ook sommige van de ervaringen met de gebruikte calorimeters opgedaan, terwijl we wat uitvoeriger ingaan op de mogelijke oorzaken van warmtelek, omdat deze beschouwingen voor de verdere ontwikkeling van calorimeters van belang kunnen zijn.

In hoofdstuk VI beschrijven we de metingen en geven we de resultaten. De resultaten worden met de theorie en met de resultaten van anderen vergeleken. Een discussie geeft redenen op waarom er verschillen tussen theorie en experiment beneden 0.25°K kunnen optreden.

In hoofdstuk VII geven we een meting over de warmtegeleiding van glas bij 1.3°K, die naar aanleiding van de constructie van een calorimeter werd verricht. Ook enige gegevens over de warmtegeleiding van KCr-aluin worden vermeld.

HOOFDSTUK II.

THEORIE VAN DE SOORTELIJKE WARMTE EN DE SUSCEPTIBILITEIT VAN KALIUMCHROOMALUIN BIJ DE ALLERLAAGSTE TEMPERATUREN.

a. Inleiding.

De theorie betreffende de wisselwerking van paramagnetische ionen onderling en met het elektrische veld van de omringende niet-paramagnetische ionen was door van Vleck en anderen uitgewerkt en het was gewenst enerzijds de door de theorie verkregen resultaten aan het experiment te toetsen, anderzijds nieuwe experimentele gegevens te verschaffen die voor een verdere ontwikkeling van de theorie een leidraad zouden kunnen geven.

Als een belangrijk probleem komt naar voren de vraag naar de temperatuurschaal voor het nieuwe gebied. De theoretische temperatuurschaal is ook hier de thermodynamische. De moeilijkheden temperaturen in deze schaal te meten zijn nog zeer groot, zodat men zijn toevlucht neemt tot een magnetische temperatuurschaal die volgt uit susceptibiliteitsmetingen.

Een aantal paramagnetische zouten volgt voor temperaturen hoger dan 1°K zeer goed de wet van Curie:

$$\chi = \frac{b}{T}, \quad (1)$$

χ = susceptibiliteit per cm^3 ,

b = constante, T = temperatuur.

Voor zulke zouten zullen we beneden 1°K de magnetische temperatuur T^* definiëren door $T^* = \frac{b}{\chi}$. We zien hieruit dat in het gebied waarvoor het zout de wet van Curie volgt de thermodynamische en de magnetische temperatuurschaal hetzelfde zijn. De theorie voorspelt echter dat bij voldoende lage temperaturen niet

meer aan deze wet zal zijn voldaan, zodat er verschillen tussen T en T^* zullen ontstaan en dat tevens in de soortelijke warmte van het zout bijzonderheden optreden, die bij hogere temperaturen nog geen rol spelen.

De statistische mechanica biedt ons de mogelijkheid om zowel de soortelijke warmte als de susceptibiliteit te berekenen, mits de toestandssom als functie van H en T bekend is. Op grond van de voorstellingen, die men zich over het gedrag van de magnetische ionen in een paramagnetisch zout had gevormd, heeft van Vleck (5) de toestanden volgens een methode door Serber (15) aangegeven benaderd. Op grond van zijn artikel berekenden Hebb en Purcell (14) de soortelijke warmte en de susceptibiliteit onder andere voor KCr-aluin, terwijl Ku (16) zich speciaal tot KCr-aluin bepaalde. Het zou ons te ver voeren om die berekeningen geheel weer te geven, we zullen in enkele trekken de principes aangeven en wijzen op de, voor ons onderzoek, belangrijkste punten.

We gaan daarbij allereerst uit van enkele formules van de statistische mechanica. Wanneer de toestandssom Z bekend is, berekent men de soortelijke warmte C en het magnetische moment M voor 1 mol volgens:

$$C = R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad \text{en} \quad M = RT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z. \quad (1)$$

H is het aangelegde veld en R de gasconstante.

De susceptibiliteit per mol wordt gedefinieerd als:

$$\chi_m = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}.$$

Beneden 1°K zijn de roostertrillingen, die een bijdrage in de soortelijke warmte evenredig met T^3 geven, de zg. Debije-soortelijke warmte, geheel te verwaarlozen. We nemen voorts aan dat bij deze zeer lage temperaturen alle atomen of ionen, uitgezonderd de paramagnetische, zich in hun laagste energietoestand bevinden en dus slechts een constante factor in de toestandssom leveren. Aangezien zulk een factor, die onafhankelijk van T en H is, geen bijdrage tot de soortelijke warmte of het magnetische moment geeft mogen we die factor steeds weglaten.

De laagste energietoestand van een vrij chroomion is een 4F -toestand. Bevindt zich echter een chroomion in een kristalrooster dan verdwijnt onder de invloed van de elektrische velden van de omgeving het baanimpulsmoment. Het ion gedraagt zich dan alsof zijn laagste energieniveau een S -toestand is terwijl het spinmoment J de waarde $3/2$ aanneemt, als gevolg van de combinatie van de spins van de drie $3d$ -electronen. Het volgende energieniveau ligt, wanneer $T = 1^\circ\text{K}$, op een afstand die groot is vergeleken met de energie kT (k is de constante van Boltzmann). In een elektrisch veld dat in eerste benadering kubisch symmetrisch is, is dit laagste energieniveau bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld in die benadering viervoudig ontaard, zodat de toestandssom $Z = 4 \times$ een constante; de factor 4 slaat op de viervoudige ontaarding. De soortelijke warmte is dus met deze benadering nul. Door een magnetisch veld ter sterkte H wordt dit laagste niveau gesplitst in vier niveau's, waarvan de energieën zijn: $3 \mu_B H$, $\mu_B H$, $-\mu_B H$, $-3 \mu_B H$.

$$\mu_B \text{ (het magneton van Bohr)} = \frac{e\hbar}{4\pi mc}$$

$$Z = e^{3\mu_B H/kT} + e^{\mu_B H/kT} + e^{-\mu_B H/kT} + e^{-3\mu_B H/kT}$$

Hieruit volgt:

$$M = R (4 \coth 4\alpha - \coth \alpha), \text{ voor een mol van KCr-aluin,}$$

$$\alpha = \frac{\mu_B H}{R T} \left(= 0.672 \times 10^{-4} \frac{H}{T} \right)$$

en vervolgens:

$$\chi_m = \frac{4 \mu_B^2 N \cdot J(J+1)}{3 k T}, \quad (2)$$

N is het aantal moleculen in 1 mol (getal van Avogadro). Per cm^3 wordt de susceptibiliteit

$$\chi = \frac{6.81 \times 10^{-3}}{T} = \frac{b}{T}, \quad (3)$$

want de dichtheid van KCr-aluin is 1.83, en het moleculair gewicht is 499.6 terwijl $J = 3/2$.

Uit experimenten van Gorter, de Haas en van den Handel (8) volgt dat boven 1°K de magnetisatie van KCr-

aluin, binnen de meetnauwkeurigheid, aan bovengenoemde wet, voldoet, met deze numerieke constante.

Bij lagere temperaturen is bovenvermelde benadering niet voldoende, we moeten daar nauwkeuriger rekening houden met de omringende ionen. Op de eerste plaats moet de werking van de elektrische velden van de omringende ionen nader worden bekeken en op de tweede plaats de magnetische velden van de omringende paramagnetische ionen, terwijl tenslotte van deze laatsten ook de plaatsverwisselingskoppeling (exchange), eventueel met medewerking van de niet-magnetische ionen (hyper-exchange), dient beschouwd te worden.

b. Het elektrische veld van de naburige ionen.

In deze paragraaf laten we de wisselwerking tussen de paramagnetische ionen buiten beschouwing. De naburige ionen en moleculen zullen ter plaatse van een chroomion een inhomogeen elektrisch veld veroorzaken en zoals we boven reeds aangaven zal dit in eerste benadering tot gevolg hebben dat er geen resulterend baanmoment meer overblijft. Wanneer dit elektrische veld kubische symmetrie heeft, waartoe een eerste beschouwing van de rangschikking van de omringende ionen en moleculen ons leidt (14), dan leren groepentheoretische overwegingen dat het resulterende spinmoment niet beïnvloed wordt, zodat het grondniveau ontaard blijft. Bij nadere beschouwing van de kristalstructuur blijkt een kleine afwijking van het kubische veld te kunnen bestaan en wel zo dat alleen met trigonale symmetrie gerekend mag worden. Zulk een trigonaal veld kan nu het grondniveau splitsen in twee tweevoudig ontaarde niveau's (verg. Kramers (18)) doordat de projectie van het spinimpulsmoment op de trigonale symmetrieas de waarden $1/2$ en $3/2$ kan hebben. De afstand tussen twee energieniveau's zij δ cm^{-1} . Delen we door de Boltzmannconstante k , die uitgedrukt in cm^{-1} graad^{-1} 0,69 bedraagt, dan verkrijgen we de splitsingsparameter $a = \delta/k = 1,44 \cdot \delta$ graad . Uit de metingen van de Haas en zijn medewerkers Casimir, de Klerk (9), Polder (10), en Du Pré (11), Gorter en zijn medewerkers Dijkstra, van Paemel en Broer (13), volgt dat zulk een splitsingsconstante bestaat en dat deze voor KCr-aluin tussen 0,2

en 0,3 graad ligt. In de literatuur wordt a de Starksplitsing genoemd.

De toestandssom voor zulk een chroomion bedraagt, bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld:

$$Z_e = 2 (1 + e^{-a/T}), \quad (4)$$

waaruit volgt:

$$C_e = R \cdot \frac{a^2}{T^2} \cdot \frac{e^{-a/T}}{(1 + e^{-a/T})^2} \text{ per mol.} \quad (5)$$

Wanneer $T \gg a$ dan is $C = \frac{1}{4} \frac{a^2}{T^2}$. Bij $T = 0,42 a$ vertoont C_e een maximum.

c. De gezamenlijke invloed van het inhomogene elektrische veld en van de dipool-dipool-koppeling tussen de chroomionen.

Konden we in de vorige paragraaf het kristal als de som van de aparte delen opvatten, zodat we voor ieder chroomion de bijdrage in de soortelijke warmte berekenden en daarna mochten sommeren over het geheel, nu moeten we het kristal als één geheel opvatten. Om ons toch nog een, zij het een zeer primitieve, voorstelling te maken kunnen we het bovenbeschouwde chroomion in het inhomogene elektrische veld van de omringende ionen onderwerpen aan een magnetisch veld, dat dan door de omringende magnetische ionen veroorzaakt moet zijn. Door het elektrische veld was het grondniveau reeds gesplitst in twee tweevoudig ontaarde niveau's, door het magnetische veld worden deze niveau's verbreed. Deze verbreding is echter in het geval van KCr-aluin kleiner dan de splitsing door het elektrische veld.

De berekening van de toestandssom voor het gehele systeem is erg ingewikkeld en laat ook geen eenvoudige voorstelling toe. In grove lijnen komt ze op het volgende neer. Stelt E_i een mogelijke energietoestand van het kristal voor, dan is $Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$.

Nu zijn de E_i 's de eigenwaarden van de energiematrix

$$E = H^{(0)} + w = \sum_j H_j^{(0)} + \sum_{jk} w_{jk},$$

waarin $H_j^{(0)}$ de energie is van het j -de deeltje in het inhomogene elektrische veld, terwijl w_{jk} de energie is van de wisselwerking

tussen de deeltjes j en k . Zowel de $H_j^{(0)}$ als de w_{jk} mogen als matrices worden opgevat, waarvan de rijen en kolommen betrekking hebben op de statistische toestanden bij afwezigheid van de wisselwerking. Deze rijen of kolommen zijn 4^N in getal, wanneer het kristal N chromionen bevat. De eigenwaarden E_i kan men niet berekenen, maar men mag de toestandssom ook gelijk stellen aan de som van de diagonaaltermen van de door $e^{-E_i/kT}$ voorgestelde matrix. Deze wordt nu ontwikkeld naar machten van $1/T$

en van elke ontwikkelingsterm $\frac{(H^{(0)} + w)^n}{n! (kT)^n}$ wordt de wisselwerking

alleen meegenomen voor zover ze als product van één of twee factoren optreedt. Deze rekenwijze is van Serber afkomstig, Van Vleck werkte haar uit om tot algemene formules te komen en Hebb en Purcell pasten deze toe o.a. op KCr-aluin. Ze noemen $\tau = \frac{g^2 \mu_B^2 N J (J + 1)}{k}$ de karakteristieke temperatuur voor de magnetische wisselwerking en omdat

$$\chi = \frac{b}{T} = \frac{g^2 \mu_B^2 N J (J + 1)}{3 k T},$$

is $\tau = 3 b$. Voor KCr-aluin is $\tau = 0.0204$ graad.

Voor de soortelijke warmte verkrijgen ze de uitdrukking:

$$C = C_e + C_m = R \cdot \frac{d}{dT} T^2 \frac{d}{dT} \ln Z_e + R \tau^2 T \frac{d^2}{dT^2} \left(\frac{\Omega}{T} \right). \quad (6)$$

C_e is het reeds eerder afgeleide aandeel in de soortelijke warmte als gevolg van het inhomogene elektrische veld van de omringende ionen, want $Z_e = 2 (1 + e^{-a/T})$.

Zij nemen aan dat de niveau's gekenmerkt door de spincomponenten $\pm 3/2$ lager liggen dan die met spincomponenten $\pm 1/2$ en berekenen dat

$$\Omega = 1,2 \times 4 \times Z_e^{-2} \left\{ \frac{3}{50} + \frac{223}{150} \frac{T}{a} + \left(\frac{88}{75} + \frac{8}{15} \frac{T}{a} \right) e^{-a/T} + \right. \\ \left. + \left(\frac{49}{150} - \frac{143}{150} \frac{T}{a} \right) e^{-2a/T} \right\}. \quad (7)$$

Berekenen we hiermede de soortelijke warmte C_m :

$$C_m = \frac{1,2 R \tau^2}{T^2 (1 + e^{-a/T})^3} \left\{ \frac{6}{50} + \left(\frac{79}{75} \frac{a^2}{r^2} - \frac{449}{75} \frac{a}{T} + \frac{112}{15} \right) e^{-a/T} + \right. \\ \left. + \left(-\frac{236}{75} \frac{a^2}{T^2} - \frac{32}{15} \frac{a}{T} + \frac{1142}{75} \right) e^{-2a/T} + \right. \\ \left. + \left(\frac{39}{75} \frac{a^2}{T^2} + \frac{339}{75} \frac{a}{T} + \frac{128}{15} \right) e^{-3a/T} + \frac{49}{75} e^{-4a/T} \right\}. \quad (8)$$

Voor $T \gg a$ is $C_m = \frac{\text{const}}{T^2}$ en omdat ook C_e in zulk een vorm

geschreven kan worden is dus de totale soortelijke warmte $C = \frac{A}{T^2}$.

Ku (16) berekent bovengenoemde Ω , ook steunend op het artikel van van Vleck, maar wat de Starksplitsing betreft op andere wijze en vindt daarbij een enigszins andere formule die echter volgens hemzelf met de resultaten van bovengenoemde formules voor de C vrij goed overeenkomt.

d. De temperatuurschaal.

Zoals we reeds in de inleiding van dit hoofdstuk opmerkten definiëren we $T^* = \frac{b}{\chi}$. We zullen thans de magnetische temperatuurschaal wat anders definiëren.

Daartoe beschouwen we een bol van KCr-aluin. Het experiment en de theorie geven beide aan dat boven 1°K de susceptibiliteit χ geschreven kan worden als: $\chi = \frac{b}{T}$, de wet van Curie. Meten we nu beneden 1°K de susceptibiliteit van een bol, dan definiëren we als de magnetische temperatuur $T^* = \frac{b}{\chi}$. Zolang het KCr-aluin de wet van Curie volgt is dus voor een bol $T = T^*$. Het is voor ons onderzoek van belang te weten welke afwijkingen er van de wet van Curie kunnen optreden, om dan het verband tussen T en T^* te schatten. Zoals bekend zijn er verschillende methoden aangegeven om dit verband vast te leggen, die allen echter op grote moeilijkheden stuiten, wil men tenminste geheel

experimenteel, zonder een theoretische veronderstelling te maken, te werk gaan. (Verg. Casimir (6).)

Plaatsen we een rotatie-ellipsoïde in een homogeen magneetveld dat eerst, voor de aanwezigheid van het paramagnetische zout, de sterkte H_0 heeft, dan zal, omdat op het oppervlak van deze ellipsoïde een magnetische lading wordt geïnduceerd, het veld in de ellipsoïde de sterkte

$$H = H_0 - \alpha J \quad (9)$$

hebben. J = magnetisatie van 1 cm³ van de ellipsoïde. α is de demagnetisatiefactor. Voor een gerekte rotatie-ellipsoïde kan hij berekend worden uit:

$$\alpha = \frac{4\pi}{e^2} (1 - e^2) \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad (10)$$

waarin e de excentriciteit van de meridiaandoorsnede van de ellipsoïde is.

Om ter plaatse van een magnetisch ion in een homogeen gemagnetiseerd lichaam het z.g. inwendige veld H_i te berekenen beschouwt Lorentz een bol met middelpunt ter plaatse van het beschouwde ion. Wanneer de straal van deze bol groot genoeg wordt genomen, dan mag men de stof buiten deze bol als homogeen beschouwen. Laat H de sterkte van het magneetveld buiten deze bol zijn, dan zal in een kubisch kristalrooster H_i gelijk zijn aan de som van H en de werking van de magnetische lading op het oppervlak van deze bol, zodat

$$H_i = H + \frac{4\pi}{3} J. \quad (11)$$

Eliminatie van H uit (9) en (11) geeft:

$$H_i = H_0 + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha \right) J. \quad (12)$$

Voor een bol, waarvoor dus $e = 0$, is $\alpha = \frac{4\pi}{3}$, zodat het inwendige veld aan het oorspronkelijke veld gelijk is:

$$(H_i)_{bol} = H_0.$$

Willen we in een paramagnetische bol dezelfde magnetisatie J verkrijgen als in een ellipsoïde van dezelfde stof, dan moet dus H_i in de bol gelijk zijn aan H_i in de ellipsoïde. Daaruit volgt $(H_o)_b = (H_o)_e$, waarbij b en e resp. slaan op bol en ellipsoïde. Definiëren we nu de experimentele susceptibiliteit χ met behulp van $\chi = \frac{J}{H_o}$, dan volgt uit

$$(H_o)_b = (H_o)_e + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right) J$$

de volgende betrekking tussen de susceptibiliteiten gemeten aan bol en aan ellipsoïde:

$$\frac{1}{\chi_b} = \frac{1}{\chi_e} + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right). \quad (13)$$

Vullen we nu nog in dat $T^* = \frac{b}{\chi_b}$, dan zien we

$$\chi_e = \frac{b}{T^* - \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right) b} = \frac{b}{T^* - \theta}. \quad (14)$$

We zullen

$$\theta = \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha\right) b \quad (15)$$

de demagnetisatiecorrectie noemen.

Uit (14) volgt:

$$T^* = \frac{b}{\chi_e} + \theta; \quad (16)$$

we zijn dus in staat om de susceptibiliteit die we meten voor een ellipsoïde om te rekenen op de magnetische temperatuur (voortaan ook wel T^*_{Lor} genoemd) die een bol zou hebben wanneer deze dezelfde magnetisatie had. Kürti en Simon (19), die deze omrekening voorstellen, wijzen erop dat we zo voor ieder paramagnetisch zout een temperatuurschaal kunnen definiëren die onafhankelijk is van de vorm van het paramagnetische lichaam.

Onsager (20) merkt op dat voor stoffen met permanente dipolen de berekening van Lorentz gewijzigd moet worden. Kon Lorentz bewijzen dat de bijdrage van de stof binnen het bolletje te verwaarlozen is in het geval van polarisatie evenwijdig

aan het magnetische veld, Onsager toont aan dat men ook te rekenen heeft met orientatie van de dipool in het beschouwde bolletje. Deze orientatie heeft een zodanige invloed op de omgevende dipolen, dat er toch een bijdrage van de stof binnen in het bolletje te verwachten is en we dus een afwijking van de wet van Curie verkrijgen. In de door ons gebruikte notatie moeten we dan volgens Onsager van de demagnetisatiecorrectie θ aftrekken:

$$2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \frac{b^2}{T}$$

(hogere machten van T^{-1} worden verwaarloosd), om een beter bij de thermodynamische temperatuurschaal aansluitende schaal te verkrijgen, zodat

$$T^*_{\text{ons}} = T^*_{\text{Lor}} - 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \frac{b^2}{T^*_{\text{Lor}} - \theta}. \quad (17)$$

Van Vleck leidt uit de formules voor de spin-spinwisselwerking af, dat bij verwaarlozing van de Starksplitsing de Onsagerecorrectie die de magnetische wisselwerking slechts op globale wijze in rekening brengt niet juist is. Ze is ongeveer twee maal te groot.

Op blz. 6 hebben we de wet van Curie afgeleid, terwijl we niet alleen de magnetische wisselwerking verwaarloosden, maar ook de splitsing van het grondniveau als gevolg van het inhomogene elektrische veld van de omringende ionen. Nemen we deze laatste nog in aanmerking dan wordt:

$$\chi = \frac{4\mu_B^2}{3kT} N \cdot J(J+1) \left[\left\{ \left(3 + 4 \frac{T}{a} \right) + \left(3 - 4 \frac{T}{a} \right) e^{-a/T} \right\} \cdot \frac{1}{5(1 + e^{-a/T})} \right].$$

Voor $T \gg a$ vereenvoudigt deze formule zich tot:

$$\chi = \frac{4\mu_B^2}{3kT} N \cdot J(J+1) \left[1 - \frac{1}{30} \left(\frac{a}{T} \right)^2 \right]. \quad (18)$$

Hieruit volgt een correctie op de magnetische temperatuurschaal die van dezelfde orde van grootte is als de correctie die volgt uit de theorie van Onsager. Het valt ons moeilijk uit te maken wat de correctie van de gezamenlijke invloeden is. Wij hebben daarom onze resultaten steeds in T_{Lor}^* zoals deze volgt uit verg. (14) uitgedrukt.

HOOFDSTUK III.

HET METEN VAN SOORTELIJKE WARMTE BENEDEN 1°K .

a. Bij het meten van soortelijke warmte komen bijna alle problemen die het gebied beneden 1°K levert naar voren, zodat we menen dat een overzicht nuttig zou kunnen zijn voor de verdere ontwikkeling van het onderzoek in dit temperatuurgebied in het algemeen. We stellen ons daarbij niet voor een volledig overzicht te kunnen geven, daartoe is onze kennis van verschillende eigenschappen, zelfs boven 1°K nog te fragmentarisch. Sommige problemen behandelde Casimir reeds, andere beschouwen we zelf in de volgende hoofdstukken, zodat we dan kunnen volstaan met verwijzingen.

Wordt de methode van Nernst en Eucken gebruikt voor het meten van soortelijke warmte, dan plaatst men een voorwerp van, of een flesje gevuld met, het te onderzoeken materiaal, voorzien van stookdraad en thermometerdraad, in een ruimte die geëvacueerd kan worden. Deze ruimte bevindt zich in een cryostaat tezamen met een vloeistof die de buitenwand (voortaan omhulling genoemd) van deze ruimte op een constante temperatuur houdt. Het voorwerp of het flesje, voorzien van de beide draden, zullen we calorimeter noemen, ook in die gevallen waarin van een warmtehoeveelheidsmeting geen sprake is. De ruimte die geëvacueerd kan worden noemen we de vacuumruimte. Heeft de calorimeter de temperatuur van het bad aangenomen, er is daartoe een weinig gas in de vacuumruimte gelaten, dan wordt de thermometer tegen de dampspanning van het bad gecalibreerd bij verschillende instellingen van de badtemperatuur. Daarna wordt door evacuatie het thermisch contact tussen calorimeter en cryostaat opgeheven, waarna de meting kan beginnen.

Beneden 1°K kan deze methode niet ongewijzigd worden toegepast om de volgende redenen. Het heliumbad in de cryostaat kan meestal slechts tot 1°K worden afgekoeld; de thermometer kan

niet meer tegen de dampspanning van het bad worden gecalibreerd; het warmtelek naar de calorimeter kan groter zijn dan mag worden toegelaten, omdat er een temperatuurverschil zal zijn tussen de calorimeter en zijn omhulling; tenslotte kan het warmtecontact in de calorimeter niet meer door een gas worden onderhouden omdat, in ieder geval beneden 0.4°K , de maximale druk van het gas te klein is.

We behandelen eerst in *b* een onderverdeling in drie temperatuurgebieden. Daarna gaan we in op:

- c.* De temperatuurmeting;
- d.* Warmtegeleiding en uniforme temperatuur;
- e.* Warmtetoevoer;
- f.* Warmteisolatie.

b. Onderverdeling in drie temperatuurgebieden.

Alhoewel de scheidingslijn niet al te scherp kan worden getrokken, kunnen we toch drie gebieden onderscheiden: 1: tussen 1 en 0.7°K , 2: tussen 0.7 en 0.2°K , en 3: beneden 0.2°K .

1. Het gebied tussen 0.7 en 1°K .

Reeds in 1932 toonde Keesom (21) aan dat 0.7°K te bereiken is door het afpompen van een heliumbad, wanneer gebruik wordt gemaakt van een krachtige diffusiepomp en wijde zuigleidingen. Blaisse, Cooke en Hull (22, 23) en Lasarev en Esselson (24) toonden aan dat men met een eenvoudige diffusiepomp tot 0.76° kan komen. Daartoe vernauwden ze vlak boven de heliumvloeistof de zuigleiding. Hun gedachtengang was dat de heliumfilm langs een wand omhoog kruipt, een eind boven het bad verdamppt en dan weer condenseert in het bad. Door dit condenseren zal meer warmte naar het bad gevoerd worden dan wanneer deze condensatie vermeden kan worden. Nu was uit metingen van Daut en Mendelsohn (25) gebleken dat de hoeveelheid vloeistof die door de film wordt getransporteerd bepaald wordt door de nauwste doorsnede waardoor deze film moet omhoog kruipen. Vernauwen we de zuigleiding, dan kan er minder vloeistof omhoog kruipen, en zal er dus ook minder gas gevormd worden; aangezien echter wel gas van boven het bad

moet worden weggepompt, zal een compromis moeten worden gesloten. Een diafragma met diameter van 0.15 mm (dit is nog afhankelijk van de warmtetoever aan de vloeistof) in de zuigleiding, iets boven het vloeistofniveau, is waarschijnlijk de beste oplossing. Het is dus mogelijk tot 0.7°K een vloeistofbad van constante temperatuur te verkrijgen, wat voor vele metingen een zeer groot voordeel is. Bijvoorbeeld kan dan bij demagnetisatieproeven de begintemperatuur ongeveer 30 % lager zijn dan tot dusver, zodat met een kleinere magneet kan worden volstaan, òf dat men met dezelfde magneet lagere temperaturen kan bereiken. Het mede afkoelen van vloeibaar helium wordt zeer vergemakkelijkt want de soortelijke warmte van vloeibaar helium is evenredig met T^2 , terwijl ook de condensatie van het nog aanwezige gas weinig invloed heeft. Ook het temperatuurverschil tussen het gedemagnetiseerde zout en het omringende heliumbad wordt verkleind, zodat het warmtelek naar de calorimeter kleiner wordt. Een groot nadeel is echter dat de apparatuur ingewikkelder moet worden, als men tenminste soortelijke warmte wil meten, o.a. omdat de warmtecapaciteit van vloeibaar helium tussen 0.7 en 1.0°K niet te verwaarlozen is, zelfs groter wordt dan de warmtecapaciteit van het paramagnetische lichaam. Men zal dan moeten overgaan tot isolatie van het zout t. o. v. het helium en verkrijgt zo een calorimeter in een calorimeter. We vragen ons af of bij zulk een ingewikkelde apparatuur slijpstukken te gebruiken zijn waardoor de constructie en het verwisselen en repareren van onderdelen wordt vereenvoudigd. Strelkov (26) toonde aan, dat ingevette slijpstukken bij heliumtemperaturen dicht kunnen zijn. Het risico dat deze slijpstukken bij lage temperaturen niet meer dicht zijn, wat dus bij iedere meetdag weer opnieuw kan voorkomen, is echter niet te verwaarlozen.

2. Het gebied tussen 0.2 en 0.7°K.

Een van de grootste moeilijkheden bij lage temperaturen is het in stand houden van warmtecontact tussen twee voorwerpen. Boven 1°K laat men een weinig gas in de calorimeter om voor dat contact te zorgen. Bij zeer lage temperaturen is echter de druk van het gas te laag, zodat de warmtegeleiding van het gas te klein wordt. Nu is echter de warmtegeleiding van het vloeibare helium tot

ongeveer 0.2°K zeker voldoende om voor warmteoverdracht te zorgen. Om in de calorimeter voldoende heliumvloeistof te verkrijgen persten K \ddot{u} rti, Rollin en Simon (27) bij kamertemperatuur helium van 120 atmosfeer in een nieuwzilveren calorimeter. Nadat deze calorimeter was afgesloten, koelden ze deze op de gebruikelijke manier af. Beneden 2°K zal de vloeistof ongeveer 15 % van de „vrije” ruimte innemen. Dit was voldoende om het warmtecontact tussen zoutkristalletjes te verkrijgen. De metalen wand van de calorimeter is voor magnetische temperatuurbepaling, speciaal wanneer wisselstroommethoden worden gebruikt, een groot nadeel. Bij onze tweede calorimeter, Hoofdstuk V, sloten we het zout op in een glazen calorimeter die bij vloeibare-luchttemperatuur met heliumgas van 1 at. was gevuld en daarna was dichtgesmolten. Beneden 1°K heeft zich dan een weinig vloeistof gevormd en verwacht werd dat de heliumfilm het contact tussen stookdraad en zout zou onderhouden.

Een andere oplossing is het helium aan te brengen wanneer de calorimeter reeds op heliumtemperatuur is. Men moet dan kiezen tussen een calorimeter die, bijv. door een heliumkraan, kan worden afgesloten, of een die steeds „open” is, d.w.z. een calorimeter zonder afsluiting bij heliumtemperaturen in de leiding naar de diffusie-pomp. Zoals in een van de volgende hoofdstukken wordt aangetoond, heeft een afsluiting met een heliumkraan als gevolg een groot warmtelek door de dikke verbindingsbuis waarin de kraan moet worden gemonteerd. Bij een open calorimeter kruipt de film omhoog, verdampt op een plaats waar voldoende warmte wordt aangevoerd en condenseert weer in de calorimeter, terwijl bovendien door de film de deeltjes met de laagste entropie uit de vloeistof worden weggevoerd. Dit heeft als noodlottig gevolg een te grote opwarmingsnelheid, zodat het meten zeer moeilijk wordt. Waarschijnlijk is een diafragma op een geschikte plaats in de zuigleiding ook hier de oplossing. Men kan dan boven 0.7°K door het wegpompen van heliumdamp de temperatuur in de calorimeter constant houden en dan is deze calorimeter geschikt voor andere dan soortelijke warmtemetingen. Beneden 0.7°K is de warmtecapaciteit van het helium te verwaarlozen, zodat dan deze inrichting geschikt is voor soortelijke-warmte-metingen.

Alhoewel uit onze eigen metingen volgt dat het warmtecontact

tussen een opgeplakte draad en een paramagnetisch zout slecht is, zou uit metingen van Shire en Allen (28) volgen dat het warmtecontact tot 0.05° nog voldoende is. Het is daarom niet uitgesloten dat goede metingen kunnen worden verricht wanneer de draden zeer stevig op het zout worden geplakt.

3. Het gebied beneden 0.2°K .

In dit gebied wordt de warmtegeleiding van vloeibaar helium klein. Ook de warmtegeleiding van paramagnetische zouten wordt gering. Daarom zal de toevoer van warmte gelijkmatig over het gehele lichaam moeten geschieden, bijv. door γ -stralen, zoals Kürti en Simon (29) deden, of met een magnetisch wisselveld. De nauwkeurigheid van deze methoden is niet groot, de toekomst zal ons moeten leren wat de beste wijze van meten in dit gebied is.

c. *Thermometers.*

1. Magnetische thermometers.

Deze thermometers berusten op de verandering van de susceptibiliteit van een paramagnetisch zout met de temperatuur. Voor een overzicht verwijzen we naar Casimir (6); de wederkerige-inductie-brug wordt in het volgende hoofdstuk uitvoerig beschreven. In het vorige hoofdstuk gingen we in op de temperatuurschaal die bij deze thermometers behoort.

Als de temperatuur niet uniform is, bepalen de magnetische thermometers het gemiddelde van $1/T^*$ van het spinsysteem van het gehele zout, wat voor de meeste metingen een voordeel betekent. De thermometers, die met wisselstroom worden bedreven, zijn zeer gevoelig en snel te bedienen, zodat het temperatuurverloop nauwkeurig kan worden gemeten. Deze zijn derhalve voor soortelijke-warmte-metingen goed geschikt.

2. Weerstandsthermometers.

Weerstandsthermometers meten de temperatuur van het rooster, wanneer voor voldoende warmtecontact is gezorgd. Gecombineerd met een magnetische thermometer verkrijgt men gegevens over warmteoverdracht tussen het spin- en roostersysteem, temperatuurverdeling in en warmtegeleiding van het zout. In aanmerking komen de fosforbrons- en de koolweerstand.

In de draad van de phosphorbronsthermometer is een weinig lood gemengd. Beneden de temperatuur waar het lood supergeleidend wordt, verandert de weerstand van de thermometer geleidelijk als functie van de temperatuur. De weerstand van de thermometer is afhankelijk van een magnetisch veld waarin hij zich bevindt. Bovendien verandert, door het opwarmen tot kamertemperatuur, de weerstand van de thermometer van meetdag tot meetdag. Een zeer nauwkeurige calibratie in het te meten temperatuurgebied en bij de veldsterkte die men wenst te gebruiken is dus noodzakelijk, ook omdat er geen theoretisch verband tussen de weerstand en de temperatuur bestaat. Alhoewel het dus onvoordelig schijnt deze thermometer te gebruiken, werd deze jarenlang met zeer veel vrucht gebruikt bij soortelijke warmtemetingen tussen 1 en 7°K. De nauwkeurigheid waarmee deze thermometer temperaturen kan meten is n.l. zeer hoog op te voeren. Allen en Shire (30) laten zien dat tot 0.03°K de phosphorbronsthermometer nog goed bruikbaar is.

Giauque, Stout en Clark (31) stellen voor, koolweerstand bij lage temperaturen te gebruiken. Zij smeren op een stuk papier een laag kool en meten de weerstandsverandering van deze laag bij zeer lage temperaturen. De temperatuurgevoeligheid is zeker voldoende en deze weerstanden zijn weinig gevoelig voor magneetvelden (verg. ook Van Dijk, Keesom en Steller (32)). Van dag tot dag verandert deze thermometer, terwijl de montage moeilijker is dan bij de phosphorbronsthermometer. Vloeibaar helium zal voor het warmtecontact met het zout moeten zorgen, tenzij het mogelijk blijkt een koollaag op het paramagnetische voorwerp aan te brengen en er dan nog draden aan vast te maken zo dat een electrisch contact, ook bij de laagste temperaturen, verzekerd is.

Beide thermometers zullen tegen een magnetische thermometer moeten worden geijkt, tenzij men op andere wijze, met een thermodynamische kringloop bijv., de calibratiekromme kan vastleggen.

d. Warmtegeleiding.

In het laatste hoofdstuk leiden we uit onze metingen af, dat de warmtegeleiding van KCr-aluin $\lambda = 10^{-4} \times T^{2.1}$ cal/graad. cm. sec. is tussen 0.1 en 0.2°K. Dit is veel kleiner dan Kürti, Rollin

en Simon (27) bij 0.18°K opgeven, n.l. $\lambda = 2.3 \times 10^{-5}$ cal/graad. cm. sec. Beide metingen zijn echter zeer onnauwkeurig. Toch durven we besluiten dat de warmtegeleiding van KCr-aluin bij zeer lage temperaturen klein wordt.

Naar aanleiding van een theorie van Heitler en Teller (33), die tot een slecht warmtecontact tussen rooster en spinsysteem besloten, maten Shire en Allen (28) de roostertemperatuur van ijzerammoniumaluin en van KCr-aluin. Ze gebruikten drie calorimeters: 1. In een gesloten calorimeter, waarin kleine kristallen waren gepakt, was bij kamertemperatuur helium met een druk van 120 at. geperst. Op de wand, die van nieuwzilver was, werd een phosphorbronsthermometer geplakt. 2. Kleine kristallen werden stevig in een nieuwzilveren vat geperst. Ook hier was de thermometer op de buitenzijde aangebracht. 3. Nadat ze een blok uit kleine kristallen hadden geperst, werd een thermometer op dit blok geplakt. Ze verhoogden tijdelijk de temperatuur van het spinsysteem door over een korte tijd een magneetveld aan te zetten. Nadat dit magneetveld weer was afgezet, volgden ze de temperatuur van de weerstandsthermometer. De tijd nodig voor het herstellen van temperatuurevenwicht tussen spin- en roostersysteem was met calorimeter 3 boven 0.025°K zeer klein, in tegenstelling met de voorspelling van Heitler en Teller, maar in goede overeenstemming met een berekening van Casimir (59), waaruit hij concludeerde dat bij de magnetisatieproeven het rooster onmiddellijk het spinsysteem zal volgen. Met de calorimeters 1 en 2 vonden ze wel een zekere tijd nodig voor het herstel van temperatuurevenwicht, waaruit ze concludeerden dat de warmtegeleiding van vloeibaar helium beneden 0.3°K zeer veel kleiner is dan de grote waarde bij 2°K . De warmtegeleiding van nieuwzilver is bij 0.05°K kleiner dan 10^{-8} cal/graad. cm. sec, wat dus vergeleken bij 18°K , waar $\lambda = 10^{-2}$ cal/graad. cm. sec (zie hiervoor Zlunitzin en Saveljev (34)), een zeer kleine waarde is. Toch zou het ons inziens zin hebben deze metingen uit te breiden met verbeterde meetmethoden, waarbij o.a. de temperatuur van het spinsysteem plotseling wordt veranderd door warmtetoevoer aan het spinsysteem alleen, bijv. door gedurende een korte tijd een snelwisselend magneetveld aan te brengen.

Shire en Allen maten ook nog het verschil in temperatuur

tussen binnen- en buitenzijde van een blok. Daartoe persten ze twee blokken uit kleine kristallen en plakten ze op een van de zijvlakken van één blok een weerstandsthermometer. Zij maten nu een keer met de thermometer aan de buitenzijde van de twee samengeperste blokken en een keer met de thermometer aan de binnenzijde van de combinatie. Door deze constructie konden ze, alhoewel met twee verschillende meetseries, want de verandering moet bij kamertemperatuur geschieden, met één thermometer zonder deze aan te raken de oppervlaktetemperatuur en de temperatuur in het inwendige van een blok meten. Ze vonden dat deze twee temperaturen niet meer dan 0.002 graad verschillen; de laagste gemiddelde temperatuur was 0.09°K . Het is jammer dat ze niet opgegeven hebben wat de opwarmingssnelheid en de grootte van het gecombineerde blok was, anders zou een schatting over de warmtegeleiding van het kristal mogelijk zijn. We mogen uit deze meting wel concluderen dat boven 0.1°K door de normale opwarming van de calorimeter in een blok kristal geen grote temperatuurverschillen zullen optreden.

Bij kleine kristallen die los in een calorimeter zijn gepakt, moeten we daarentegen wel grote temperatuurverschillen verwachten. Kürti en Simon (35) laten bijv. zien dat kleine kristallen, losgepakt in een enkelvoudig glazen vat, waar omheen het heliumbad staat, nog betrekkelijk lang op zeer lage temperaturen kunnen worden gehouden. De buitenste kristallen zullen een hogere temperatuur aannemen dan de meer naar binnen gelegen kristallen. Het hoeft ons daarom ook niet te verwonderen dat men in alle gevallen waarin kristallen los zijn gepakt een zeer kleine opwarmingssnelheid vindt. De weg waarover de warmte moet worden geleid, is bij de contactpunten zeer smal, zodat het temperatuurverschil door de buitenste laag kristallen wordt opgevangen en de gemiddelde temperatuur nauwelijks zal veranderen. Dit wordt nog versterkt door de magnetische temperatuurmeting die een gemiddelde over $1/T$ bepaalt.

e. Warmtetoevoer.

De warmtetoevoer aan een calorimeter kan geschieden door stookweerstand. Daarbij kunnen er grote temperatuurverschillen optreden. Ook de methode van Giauque en MacDougall (36)

lijdt aan dit euvel. Zij plaatsen een ring van goud, waarin 0.1 % zilver is vermengd, in de calorimeter en met een wisselend magneetveld wordt warmte aan deze ring toegevoerd. Met deze methode vermijden zij toevoerdraden door de vacuumruimte. Zorgt men echter voor lange en dunne toevoerdraden, dan zijn deze geen groot bezwaar, zodat dan de stookdraadweerstand te verkiezen is, omdat de toegevoerde energie gemakkelijker kan worden gemeten. Voor beide methoden verdient het aanbeveling door middel van vloeibaar helium voor een goed warmtecontact tussen het stooklichaam en het zout te zorgen.

Kürti en Simon (29, 35) gebruikten γ -stralen. Door een homogene bundel zal het gehele paramagnetische voorwerp gelijkmatig worden verhit, zodat er dan geen afwijkingen van de uniforme temperatuur zullen optreden. Het warmtelek naar de calorimeter moet echter zeer klein gehouden worden, anders kan dit toch tot temperatuurverschillen aanleiding geven. Hetzelfde kan van verwarming met wisselende magneetvelden worden gezegd (Cooke en Hull (37), Casimir, de Haas en de Klerk (38)). Deze methode werkt slechts bij die lage temperaturen waarbij voldoende grote magnetische verliezen optreden. De nauwkeurigheid waarmee de toegevoerde energie kan worden bepaald, is nog niet zo groot als bij de stookdraadmethode. Voor verdere bijzonderheden verwijzen we naar het boek van Casimir.

f. Warmteisolatie.

Hiervoor verwijzen we naar volgende hoofdstukken; in het voorafgaande kwam de warmteisolatie ook reeds ter sprake.

HOOFDSTUK IV.

MEETINRICHTINGEN BUITEN DE CRYOSTAAT.

Temperaturen werden zowel met een wisselstroombrug als met een weerstandsthermometer gemeten. Een afgestemde hoeveelheid energie werd aan de calorimeter toegevoerd door een stroom door een stookdraad te sturen.

a. Wederkerige-inductie-brug; schema en beschrijving.

1. Theoretische beschouwing.

Fig. 1 geeft het principe van de schakeling van de wederkerige-inductie-brug weer.

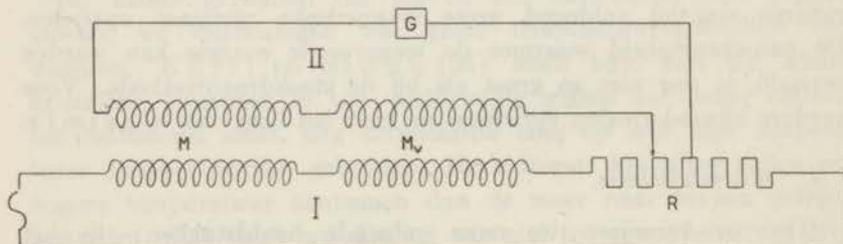


Fig. 1.

Schema van de wederkerige-inductie-brug.

M is een onbekende wederkerige inductie, M_v een geijkte variabele wederkerige inductie, R een inductievrije weerstand, G een vibratiegalvanometer met versterker.

Het spanningsverschil tussen de aansluitklemmen van G is nul, als geldt:

$$M \frac{dI_p}{dt} + M_v \frac{dI_p}{dt} + R I_p = 0, \quad (19)$$

waarin I_p de stroom in de primaire kring is. Als I_p sinusvormig

is, dus $I_p = I_{p0} e^{i\omega t}$, $\omega =$ cirkelfrequentie van de wisselstroom, dan gaat (19) over in

$$i\omega(M + M_v) + R = 0. \quad (20)$$

M en M_v zullen, o.a. als gevolg van wervelstromen, door de wisselstroom in de nabijheid van de spoelen opgewekt, complex zijn. $M = M' + iM''$, $M_v = M_v' + iM_v''$, dan kunnen we, na invulling, (20) splitsen in 2 voorwaarden:

$$\begin{cases} M' + M_v' = 0 & (21) \\ \omega(M'' + M_v'') - R = 0. & (22) \end{cases}$$

Aan verg. (21) kan voor alle frequenties tegelijk worden voldaan. Bij onze metingen was R ongeveer $10^{-4} \Omega$ en derhalve is de evenwichtsinstelling van de brug nagenoeg frequentieonafhankelijk aangezien het eerste lid van verg. (22) verwaarloosbaar is.

2. Beschrijving van de wederkerige-inductie-brug.

De zich in de cryostaat bevindende spoelen, waaruit M is opgebouwd en de vorm van het zout zullen in het volgende hoofdstuk worden beschreven.

De variabele wederkerige inductie M_v .

Deze bestaat uit twee delen, een primaire spoel, ingeschakeld in keten I en een secundaire spoel in keten II en een variometer.

Primaire spoel van M_v .

Om M_v zoveel mogelijk reëel te houden werd deze spoel gewikkeld op een holle glazen cylinder met electrolytisch koperdraad, diameter 0.7 mm, met emaille geïsoleerd en $2 \times$ met zijde omsponnen, 13.6 windingen per cm. Diameter glazen cylinder 5.4 cm. Lengte spoel 66 cm. Om deze spoel elektrisch af te schermen werd een stuk zilverpapier, samen met een vel gewoon papier, om de spoel gewikkeld. Het zilverpapier werd geaard en het gewone papier zorgde voor isolatie, ook van de twee elkaar bedekkende einden zilverpapier, zodat wervelstromen niet om de hele spoel konden lopen.

Secundaire spoel van M_v .

Voor deze spoel werd electrolytisch koperdraad gebruikt, diameter 0.25 mm, met emaille geïsoleerd en $2 \times$ met zijde omsponnen. Elf draden werden getwijnd en met schellak overdekt, zodat een

elfdradige kabel ontstond. Met deze kabel werden 5 spoelen *A*, *B*, *C*, *D* en *E* op een houten cylinder, diameter 6.9 cm, waarop afzonderlijke tussenruimten door flenzen waren afgeschoten, gewikkeld. Deze cylinder werd in het midden vastgelijmd om de primaire spoel van M_r . Het aantal windingen van de kabel bedraagt voor spoel *A*: 100, *B*: 100, *C*: 10, *D*: 1, *E*: 1. Verder werd op een ebonieten ring, die nauwpassend op de primaire spoel kon worden geschoven, nog één winding gelegd; spoel *F*.

De beginpunten van de elf draden van de spoel *D* werden genummerd, 1—11, en de bijbehorende eindpunten 1'—11' erbij gezocht. De twaalf contactpunten van een krukschakelaar werden genoemd -1_s , 0_s ,, 10_s . De begin- en eindpunten van die draden werden verbonden met de schakelaar. Zo verkregen wij bijv. de verbinding tussen 3' en 4 met 2_s . Het punt 0_s en de kruk van de schakelaar werden in serie verbonden met de andere gedeelten

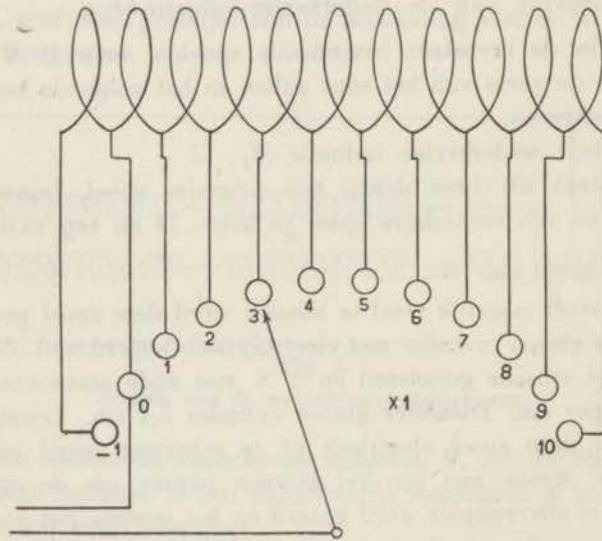


Fig. 2.

Spoel *D* met krukschakelaar.

van de secundaire kring. Door de kruk in de standen 1_s , 2_s 10_s te zetten verkregen we resp. $1 \times$, $2 \times$, $10 \times$ de wederkerige inductie van één winding met de primaire spoel. Zie fig. 2.

Door de kruk in stand -1_s te zetten, verkregen we $-1 \times$ de wederkerige inductie van één winding. Daar het voor de metingen niet nodig is de absolute waarde van de wederkerige inductie te kennen, zullen we de wederkerige inductie van één winding van de secundaire spoel met de primaire spoel afkorten tot: „één winding” en deze als eenheid gebruiken. Uit vergelijking met een Tinsley normaal-wederkerige-inductie volgde, dat één winding 4.2×10^{-6} Henry was.

Op dezelfde wijze werden de andere spoelen *A*, *B* en *C* geschakeld, zodat wij daar stappen verkregen van resp. 100, 100 en 10 windingen. Stappen van 0.1 winding werden verkregen door aan elke winding van *E* één van *F* in serie te schakelen; de richting waarin de windingen om de primaire spoel heen liggen is voor *E* en *F* tegengesteld. Door *F* op een plaats van de primaire spoel te zetten waar de veldsterkte $0.9 \times$ de veldsterkte ter plaatse van *E* is, zal de resulterende wederkerige inductie 0.1 winding zijn.

We controleerden of van elke spoel iedere stap gelijk was; hieraan werd binnen de meetnauwkeurigheid voldaan.

Variometer.

Om een ebonieten schijf *E*, diameter 10 cm, werden 13 primaire wikkelingen gelegd. Op de schijf is een, niet geheel gesloten, koperen ring *A* gemonteerd, waarover een krukcontact *B* kan glijden. Een punt van de ring *C* en het draaipunt van de kruk *D* zijn opgenomen in de secundaire keten, zie fig. 3. De wederkerige inductie van deze variometer is naar teken en grootte evenredig met het gearceerde oppervlak, dus ook met de hoek φ waarover de glijkruk wordt gedraaid uit de nulstand.

De variabele weerstand *R*.

Deze bestaat uit een in ringvorm gelegde, koperen draad, diameter ring 8 cm, diameter draad 1 mm, met een glijcontact. De ring is niet geheel gesloten en de twee uiteinden zijn verbonden met de primaire keten, terwijl een willekeurig punt van de draad en een punt van het glijcontact zijn opgenomen in de secundaire keten. Hierdoor is het mogelijk de waarde van de afgenomen spanning, RI_p , van 0 uit positief of negatief te laten worden.

Galvanometer *G*.

Deze bestaat uit een eenvoudige tweetraps-laagfrequentversterker

met twee buizen, n.l. een *CF* 50 en een *EF* 6, terwijl in de uitgangskring een vibratiegalvanometer is opgenomen. Daar het ongewenst was de wisselspanning van het stadsnet te gebruiken en omdat droge batterijen gedurende de oorlog zeer moeilijk te verkrijgen waren, werd voor de gloeistroom van de *EF* 6 een 6 Volts accu gebruikt en voor de plaatspanning de in het laboratorium beschikbare 110 Volt, terwijl de gloeistroom voor de *CF* 50 ook van de 110 Volt werd afgenomen met tussenschakeling van een stabiliseringsbuis.

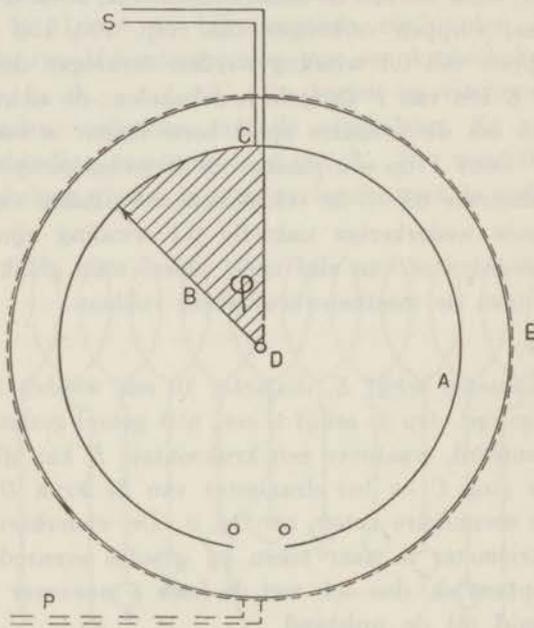


Fig. 3.
Variometer.

Omdat ook anderen van deze spanning gebruik maakten, kwamen soms storingen, vanuit het gebouw op de 110 Volt „gedrukt”, voor. Na gestadig zoeken waren de foutenbronnen opgespoord en kon tijdens het meten de galvanometer volkomen tot rust gebracht worden.

Uit verg. (21) volgt, dat het teken van de variabele wederkerige inductie tegengesteld moet zijn aan dat van de onbekende wederkerige inductie om de galvanometer stroomloos te kunnen verkrijgen.

Daar het van te voren moeilijk uit te maken is, welk teken de onbekende wederkerige inductie zal hebben, werd een commutator in de secundaire leiding geplaatst, zodat het teken van de variabele wederkerige inductie kon worden omgedraaid. Alle verbindingsdraden werden zoveel mogelijk naast elkaar gelegd en electrisch afgeschermd. De schakelaar voor de windingen 0.1 behoort extra stevig te zijn, want deze wordt het meeste gebruikt.

Als stroombron voor de primaire keten behielpen wij ons tijdens de eerste metingen met het stadsnet, periode 50 Hz. Het lukte twee jaren later een R. C. toongenerator te kopen. Deze had een frequentie-interval van 40 tot 2000 Hz. Tijdens de laatste metingen werd de frequentie meestal op 130 Hz. ingesteld.

Calibratie van M_v .

Als eenheid van wederkerige inductie werd aangenomen de wederkerige inductie van één winding van spoel D met de primaire spoel. Allereerst werden alle krukken op nul gesteld, M uitgeschakeld en de nulstand van de variometer bepaald door de vibratiegalvanometer G op nul in te stellen. Daarna werden ingeschakeld —1 en 10×0.1 windingen. Door F te verschuiven en R bij te regelen kon de galvanometer weer tot rust gebracht worden. Werd nu de stand van F niet meer gewijzigd, dan was de waarde van 0.1 winding vastgelegd en was deze inderdaad gelijk aan $0.1 \times$ de standaardwinding. Hierna werd ± 0.1 winding ingeschakeld en de bijbehorende stand van de variometer gezocht. Een schaalverdeling verdeelde de afstanden van 0 tot de beide standen in 100 delen. Het bleek dat de waarde van deze variometer met de tijd niet veranderde. Wel bleek de nulstand van de gehele brug van dag tot dag iets te variëren. Daarom werd in de secundaire keten een afzonderlijke winding opgenomen, die bij het uiteinde van de primaire spoel was geplaatst. Door deze winding in het veld te verdraaien kon de nulstand van de brug iets worden verschoven.

Nadat aldus gezorgd was, dat de 0.1 winding juist was en de variometer was gecontroleerd, werd —10 van de spoel C ingeschakeld en gemeten waarmede deze windingen gecompenseerd moesten worden. We vonden hiervoor bijv. 10.104 windingen. Daarna werden op analoge wijze de spoelen A en B gecalibreerd.

Door de toevoeging bij iedere spoel van een negatieve wederkerige inductie is het zeer eenvoudig deze meetbrug inwendig te calibreren. Dit werd voor en na iedere meting gedaan. Geen grote verschillen tussen de calibraties traden op, zodat bleek dat de brug stabiel was.

De gevoeligheid van de apparatuur kan worden afgeleid uit het volgende gegeven: 0.1 winding geeft op de schaal 18 em uitslag, wanneer de primaire stroom 10 mA is. Hieruit volgt, dat een verandering van 0.002 winding nog goed zichtbaar is. Dit komt voor de calorimeter *C* 1 overeen met 0.0001 en voor *C* 2 met 0.0002 graad bij 1°K. Daar het met de dampspanningsmetingen niet mogelijk was de temperatuur beter dan met een nauwkeurigheid van 0.001 graad te bepalen, was dit voldoende.

b. Gelijkstroomschakelingen.

1. Weerstandsmeting.

De weerstanden van de thermometerdraad werden gemeten met de methode van de compensatiebank op de wijze als door *K o k* (39) reeds beschreven. Enkele kleine wijzigingen waren aangebracht. Als galvanometer diende een *Zernike* galvanometer met systeem *Zc*. Er werd één thermometerdraad, n.l. een phosphorbronsdraad, gebruikt. Hiervoor waren vier toeleidingsdraden nodig, die de weerstand in de calorimeter met de meetdraden, die van de compensatieopstelling komen, verbonden. De twee stroomdraden bestonden voor wat het gedeelte tussen omhulsel en calorimeter betreft uit platina; de spanningsdraden waren aldaar van constantaan.

Aan elk uiteinde van de constantaanstookdraad was een platina-draad gesoldeerd. Deze platinadraden waren door de vacuummantel geleid en buiten de omhulling van de calorimeter zowel aan een stroom -als aan een spanningsdraad gesoldeerd. Door slechts twee draden te gebruiken werd het warmtelek verkleind, een voordeel dat ruimschoots opwoog tegen het nadeel dat de weerstand van de stookdraad schijnbaar vergroot was; deze vergroting was procentueel te verwaarlozen.

2. De energietoevoer naar de stookdraad.

Enkele wijzigingen werden in de bestaande opstelling voor de energietoevoer naar de stookdraad aangebracht. De belangrijkste

verbetering was de door Dekking ontworpen en zeer betrouwbaar gebleken tien-seconden-schakelaar (fig. 4 en fig. 5 rechts onder).

Rechts boven in figuur 5 wordt de stookdraad met de mV- en mA-meter weergegeven. Vóór een stookperiode wordt de schakelaar S_1 in de gestippelde stand gezet en door middel van de weerstandsbank R_1 de stroom die door een instelweerstand R_2 gaat geregeld. R_2 heeft ongeveer dezelfde weerstand als de stookdraad, zodat zonder de calorimeter te verwarmen een andere stroom

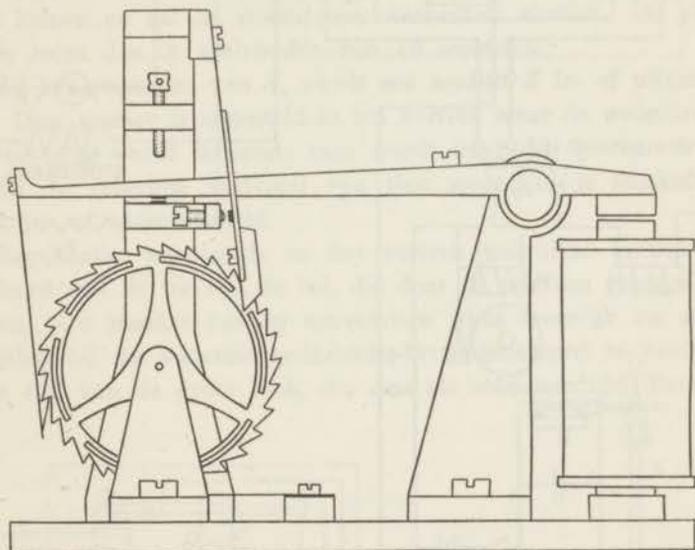


Fig. 4.

Tien-seconden-schakelaar.

kon worden ingesteld. Daarna wordt S_1 in de getekende stand gesteld.

Aan de secondeslinger van klok K is een Hohwu-registreerapparaat H bevestigd. Bij het passeren van de evenwichtsstand wordt door de secondeslinger een plaatje op de twee contactpunten van H gelegd, of juist eraf gelicht, zodat om de andere seconde een stroom door het relais M_1 gaat. Telkens wanneer de stroom door M_1 gaat wordt een hefboom D aangetrokken en door middel van een palletje het rad A één tand verder getrokken. Dit rad A , dat 30 tanden heeft, wordt dus elke twee seconden één tand ver-

draaid. Op A is een opstaande rand gedraaid; in deze rand zijn 6 inkepingen, zodat om de tien seconden een veertje B naar binnen

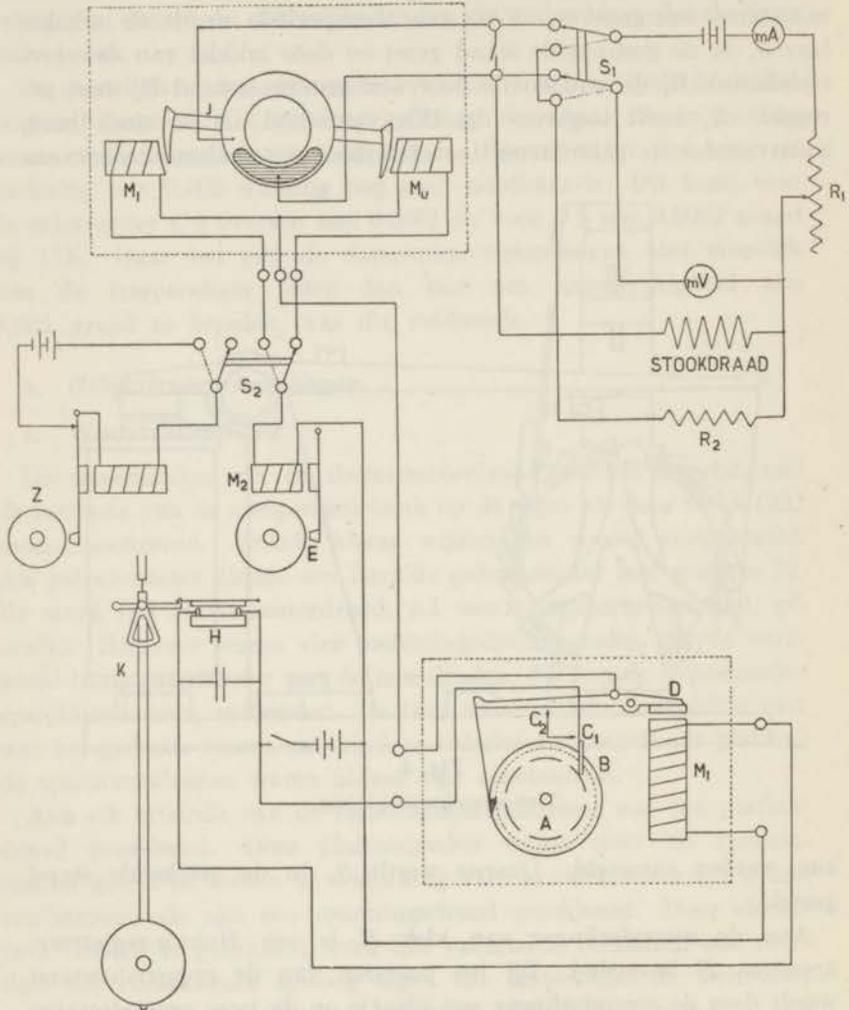


Fig. 5.
Stookinrichting.

valt en contact C_1 sluit. Op het moment dat de klok de stroom door M_1 verbreekt, valt D terug en zal het contact C_2 sluiten. Nu

kan er een stroom door het relais M_2 gaan en zal de bel E één slag geven. Het voordeel hiervan is, dat onregelmatigheden in het rad A geen invloed meer zullen hebben.

Wordt de schakelaar S_2 tussen twee beltikken in de gestippelde stand gebracht, dan zal tegelijk met de stroom door het relais M_2 ook door M_1 een stroom gaan, zodat het juk J wordt overgehaald. Staat S_2 in de getekende stand, dan zal door de stookdraad stroom lopen. Wordt na enige tijd S_2 in de getekende stand teruggebracht, dan zal bij de daaropvolgende beltik het juk J weer in de getekende stand komen en zal de stookstroom verbroken worden. De stookstroom loopt dus in veelvoud van 10 seconden.

Bij het overhalen van S_2 wordt een zoemer Z in- of uitgeschakeld. Deze zoemer is opgesteld in het vertrek waar de wederkerige-inductie-brug wordt bediend; men wordt daar dus gewaarschuwd, dat bij de volgende veelvoud van tien seconden de stookstroom wordt in- of uitgeschakeld.

Regelmatig werden de in dat vertrek gebruikte klokken geverifieerd met de tik van de bel, die door de telefoon gehoord kon worden. Dit maakte het op eenvoudige wijze mogelijk na afloop de tijden bij de wederkerige-inductie-brug genoteerd te herleiden op de tijd van de grote klok, die dus als standaardtijd diende.

HOOFDSTUK V.

APPARATEN IN DE CRYOSTAAT.

In hoofdstuk III beschreven we reeds de methode van Nernst en Eucken voor het meten van soortelijke warmte. Aldaar omschreven we ook de meest voorkomende begrippen zoals calorimeter, vacuumruimte en omhulling van de calorimeter. We zullen thans uitvoerig aangeven hoe onze calorimeters werden gebouwd, wat de gedachtengang was die ons daarbij leidde en de conclusies die we uit de ervaringen trokken voor het verbeteren van de calorimeter-techniek.

a. De eerste calorimeter, C 1.

Bij de bouw van deze calorimeter golden de volgende gezichtspunten:

1. De temperaturen beneden 1°K zouden worden bereikt met behulp van de methode van de adiabatische demagnetisatie. Hierbij moet zich de calorimeter bevinden tussen de polen van een electromagneet. Als zodanig was voor deze experimenten beschikbaar een electromagneet volgens Weiss, gebouwd door Oerlikon, diameter van de poolschoenen 19.5 cm, eindvlakken elliptisch met assen 13 en 6.6 cm, welke bij een poolafstand van 5 cm en een stroom van 100 A een veld gaf van ongeveer 10.000 Oersted. Door deze magneet werden de maximale afmetingen van de calorimeter bepaald. Een ellipsoïde van KCr-aluin, gebruikt door Casimir, de Haas en de Klerk (9), werd ter mijner beschikking gesteld. Het oppervlak was sterk verweerd door kristalwaterafgifte. De ellipsoïde werd afgeslepen tot een gerekte rotatie-ellipsoïde met assen: 44.6 en 18.0 mm, massa 13.80 gram.

2. Daar wervelstromen extra-opwarming zouden veroorzaken en ook phaseverschuiving in de opgewekte spanningen in de spoelen van keten II, zie fig. 1, waardoor de evenwichtinstelling van de

wederkerige-inductie-brug veranderen zou, moest de calorimeter-omhulling van niet-geleidend materiaal zijn. Het lag het meest voor de hand daarvoor glas te nemen.

3. Vermeden moest worden, dat bij het aanblazen van de glas-verbindingen het calorimeterlichaam plaatselijk te veel zou worden verwarmd, hetgeen tot verlies van kristalwater aanleiding zou geven. Daarom werd de vorm van de calorimeterglaswand zo ontworpen, dat de ellipsoïde er in geschoven kon worden en dat dan nog slechts enkele lassen op behoorlijke afstand van het zout gemaakt moesten worden.

4. Daar verwacht werd, dat anders het warmtecontact tussen de weerstandsthermometer en het aluin beneden 1°K slecht zou zijn, was voor dat warmtecontact vloeibaar helium in de binnenruimte nodig. Dit helium werd toegevoegd door een buis waardoor de ruimte ook vacuüm gepompt kon worden. Daar het toen reeds uit andere onderzoeken (Rollin, Mendelssohn, enz.) duidelijk was, dat het helium tegen een wand opkruipt, de z.g. heliumfilm, en zo een warmtecontact zou doen ontstaan met het heliumbad, werd in de buis een heliumkraantje aangebracht.

Fig. 6 a, b stelt de calorimeter met de bijbehorende vacuümglazen voor. Hierin is:

A: waterstofglas.

B: heliumglas.

C: buis leidende naar de binnenruimte van de calorimeter. Buiten de cryostaat leidt deze buis naar een kwikdiffusiepomp, maar ook naar een vulinrichting. Deze vulinrichting maakt het mogelijk heliumgas in de binnenruimte te condenseren.

D: heliumkraantje van electrolytisch koper (fig. 7).

Zulk een kraantje was ontworpen voor metingen van soortelijke warmte van vloeibaar helium beneden 1°K en door Westmijze met succes gebruikt.

E: nieuwzilveren stang, waarmede het kraantje geopend en gesloten kan worden. Deze stang kan opgetrokken worden, zodat er dan door deze stang geen warmte naar de calorimeter kan stromen.

F: buis leidende naar de ruimte tussen binnen- en buitenmantel van de calorimeter.

G: stralingsschermpjes. Hierdoor wordt de straling afkomstig van lichamen met hogere temperatuur opgevangen. Deze warmte wordt naar het bad weggeleid door een platinadraad.

H: toevoerdraden naar de stookdraadweerstand en de thermometer-

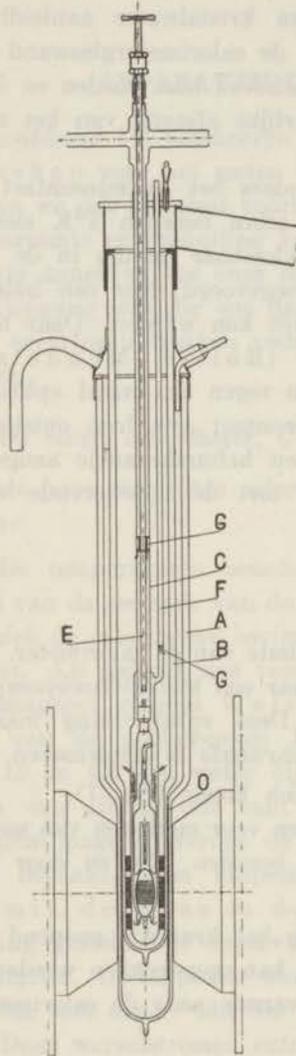


Fig. 6a.

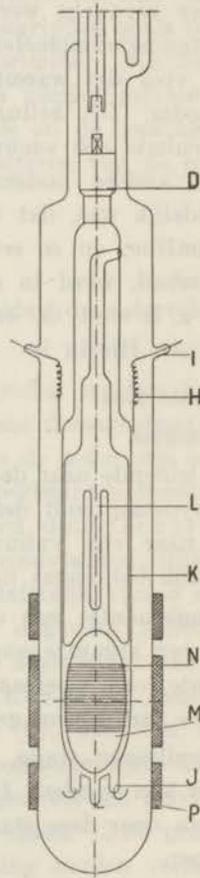


Fig. 6b.

Calorimeter C1.

weerstand. Om het warmtelek door de aanwezige 6 draden te verkleinen waren alle draden gesimaliseerd.

- I*: glaspootjes. De doorvoer van draden door de glaswand werd op de gebruikelijke wijze door glaspootjes mogelijk gemaakt. In ieder glaspootje werd een platinadraad ingesmolten, zodat

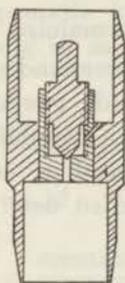


Fig. 7.

Heliumkraantje.

aan de ene zijde de verbindingsdraad met de apparatuur buiten de cryostaat en aan de andere zijde de toevoerdraden naar het inwendige van de calorimeter konden worden gesoldeerd.

- J*: glaspootjes aan de binnenruimte.
- K*: glaslichaam in de binnenruimte. De schadelijke ruimte in de binnenruimte werd zeer groot, omdat de laatste lassen ver van het zout moesten worden gehouden. Als gevolg van deze grote ruimte en daarmee gepaard gaande grote veranderingen in de hoeveelheid helium damp in deze ruimte, als functie van de temperatuur, zou de correctie voor de verdampingswarmte van het helium in vergelijking tot de warmtecapaciteit van het aanwezige KCr-aluïn te groot worden. Door dit glaslichaam nauw passend in de binnenruimte te blazen werd de schadelijke ruimte sterk verminderd en door het op de ellipsoïde te laten steunen werd voorkomen, dat het KCr-aluïn van zijn plaats kon komen.
- L*: veiligheid. Door een of andere oorzaak, bijv. niet functionneren van heliumkraantje, zou het wel eens onmogelijk kunnen zijn na afloop van een serie experimenten het verdampende heliumgas af te voeren. Om in zulk een geval het uit elkaar springen

van de calorimeter te voorkomen, werd een veiligheid aangebracht. Deze bestaat uit een dunwandig glazen buisje, waarvan aangenomen werd, dat het eerder zou springen dan de dikkere calorimeterwand. Het gas kan dan door de gesprongen veiligheid in de vacuumruimte komen en door de verbinding-buis naar buiten expanderen.

M: ellipsoïde van kaliumehroomaluin.

N: stook- en thermometerweerstand, werden bifilair op het oppervlak van de ellipsoïde gewikkeld. De stookdraad en de thermometerdraad werden tegelijk gewikkeld, zodat telkens naast elkaar een stookdraad en een thermometerdraad lagen. Met witte emaillelak werden deze draden op de ellipsoïde bevestigd.

O: primaire spoel.

P: secundaire spoel van de wederkerige inductie.

Over de primaire en secundaire spoel nog het volgende.

De primaire spoel was gewikkeld van electrolytisch koperdraad, diameter 0.1 mm, $2 \times$ met zijde omspinnen, op een papieren koker, diameter 37.1 mm, die nauw passend op de buitenwand van de heliumcryostaat kon worden geschoven. Lengte spoel 148 mm, 51 windingen per cm. Bij een proefmeting traden ongewenste effecten op, die erop wezen dat het magnetische veld van deze spoel ter plaatse van de secundaire spoel inhomogeen was. Bij het verlagen van de druk in de cryostaat kan de plaats van de cryostaat t. o. v. de calorimeter zich wijzigen. Als gevolg daarvan kan de wederkerige inductie tussen de twee spoelen veranderen. Is echter het veld van de primaire spoel homogeen ter plaatse van de secundaire spoel, dan zal een verplaatsing van de primaire spoel geen invloed meer hebben. Daarom wikkelden we extraspoelen aan het uiteinde van de primaire spoel in drie lagen over een lengte van 6 mm, waardoor het veld voldoende homogeen werd.

De secundaire spoel bestaat uit drie delen. Het totaal aantal windingen van de middelste spoel is het dubbele van dat van elk der twee andere spoelen. Deze laatste zijn parallel aan elkaar en tegengesteld aan de middenspoel gewikkeld zodat, wanneer het paramagnetische zout afwezig is, de wederkerige inductie met de primaire spoel klein is. Bovendien zullen vrijwel homogene storende

magneetvelden daardoor minder invloed hebben. Een nadeel is daarentegen, dat uit een verandering van de wederkerige inductie niet op eenvoudige wijze de absolute waarde van de corresponderende verandering van de susceptibiliteit berekend kan worden.

Een eenvoudige beschouwing leert, dat de wederkerige inductie van de meetspoel, M , gelijk is aan $A_1\chi$, als χ de susceptibiliteit van het zout is. Omdat de compensatie van de middenspoel door de twee buitenspoelen niet volledig is, zal er nog een term bij komen en wordt de vergelijking:

$$M_v = -M = A_1\chi + B.$$

Voor een ellipsoïde leidden we af:

$$\chi_{ell} = \frac{\text{constante}}{T - \theta}.$$

Uit deze twee formules volgt:

$$M_v = \frac{A}{T - \theta} + B. \quad (23)$$

Voor een bol is A_1 eenvoudig te berekenen:

$$A_1 = \left(\frac{4}{3}\pi\right)^2 r_1^3 n \left[\frac{1}{\sqrt{r_2^2 + \frac{1}{4}l^2}} - \frac{1}{\sqrt{r_2^2 + l^2}} \right]$$

waarin r_1 = straal van de bol,

r_2 = straal van de secundaire spoel,

l = lengte van de middenspoel,

n = totaal aantal windingen van de middenspoel.

Gegevens secundaire spoel: diameter draad 0.07 mm, $2 \times$ met zijde omwonden, diameter spoel 24.5 mm, lengte van de middenspoel 29.5 mm, 1000 windingen/cm, gewikkeld in 10 lagen.

b. Ervaringen met C 1 opgedaan.

Met C 1 werden vrij veel metingen verricht en de ervaringen zo opgedaan wezen op tekortkomingen die we bij de constructie van een nieuwe calorimeter C 2 wilden vermijden. Een van deze

had betrekking op de warmteisolatie van de calorimeter. Gegevens over warmteisolatie bij deze lage temperaturen zijn slecht te verkrijgen. Zeer weinig metingen zijn verricht over warmteverstanden van de gebruikte materialen. Getracht is om het warmtelek, d.i. de warmte, die naar de calorimeter toestroomt wanneer er niet gestookt wordt, te splitsen naar de verschillende oorzaken en over ieder gedeelte een schatting te maken. Deze schattingen zullen vrij ruw zijn, ze waren echter een richtlijn bij de constructie van de volgende calorimeter.

Metingen werden verricht met vloeibaar helium in de calorimeter en ook wanneer deze vacuum gepompt was. De opwarmingsnelheid voor de leeggepompte calorimeter was bij 0.2°K 0.0013 graad/min., terwijl met vloeibaar helium gevuld de opwarmingsnelheid 0.02 graad/min. was. Het warmtelek was: leeggepompt $3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec. en met vloeibaar helium $6 \cdot 10^{-6}$ cal/sec.

Mogelijke oorzaken van het warmtelek:

1. gas in de vacuumruimte,
2. instraling,
3. warmtelek door toevoerdraden,
4. warmteontwikkeling door wervelstromen in het heliumkraantje,
5. warmteontwikkeling door de meetstroom,
6. warmtegeleiding door het glas,
7. nog andere oorzaken, als warmteontwikkeling in het KCr-aluïn door het wisselend magneetveld.

1. Heliumgas in de vacuumruimte.

Knudsen (40) leidde voor een open gas af, dat de warmte overgedragen van een wand met temperatuur T_1 op een wand met temperatuur T_2 (als de accommodatiecoëfficiënt = 1 is) is $W = (T_1 - T_2) p \cdot \varepsilon$ cal/sec. cm^2 . Hierin stelt p voor de druk in dynes/ cm^2 , terwijl $\varepsilon = 43.47 \times 10^{-6} \frac{c_p + c_v}{c_p - c_v} \cdot \frac{1}{\sqrt{MT}}$ cal/sec. dyne. graad. Voor een open gas eisen we, dat de gemiddelde vrije weglengte meer dan $10 \times$ de plaatafstand is. Deze laatste was voor

C 1 ongeveer 1 mm; uit de formule voor de gemiddelde vrije weglengte voor helium

$$l = \frac{2.159 \times 10^{-5} T^{1.147}}{p_{\text{mm}}} \text{ cm} \quad (41)$$

vinden we, dat bij 1°K de druk $p < 2.2 \cdot 10^{-6}$ em kwik moet zijn om moleculaire warmtegeleiding te mogen aannemen. Voor helium bij 1°K berekenen we, dat $\varepsilon = 87 \times 10^{-6}$ cal/sec. dyne. graad. Stellen we nog dat $T_1 - T_2 = 1$ graad en het oppervlak dat de warmte afstaat 50 cm^2 , dan vinden we: $W = 60 \cdot p$ cal/sec, waarin p in em kwik is uitgedrukt. Om een warmtetoever van $3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec te verkrijgen, zou $p = 5 \cdot 10^{-9}$ em kwik moeten zijn. Uit min of meer extrapolatorische berekeningen van Bleaney en Simon (42) volgt, dat de dampspanning van helium bij 0.3°K $3 \cdot 10^{-11}$ em is. Het is dus moeilijk aan te nemen, dat het gehele warmtelek aan het heliumgas te wijten is.

Het is een opvallend feit, bij al onze metingen, dat boven 0.6°K de opwarmingssnelheid van de calorimeter begint toe te nemen, hetgeen erop wijst dat dan de dampdruk boven de vermelde waarde van $5 \cdot 10^{-9}$ em kwik is gestegen.

2. Warmtelek door instraling.

In navolging van Kamerlingh Onnes (43) vergelijken we de straling van lichamen met hogere temperatuur dan de calorimeter met de straling van een zwart lichaam bij die temperatuur. Het platte oppervlak van een zwart lichaam met temperatuur T zendt uit: $1.3 \times 10^{-12} T^4$ cal/sec. cm^2 . Zou al deze straling door de calorimeter geabsorbeerd worden, dan is een oppervlak van 2 cm^2 bij 20°K reeds voldoende om de opwarming van $3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec te verklaren. Er moet dus een zeer goede stralingsafscherming zijn. Door de aanwezigheid van draden in de vacuumruimte was het onmogelijk de wanden van de calorimeter en van de omhullende glaswand te verzilveren. Nadat de calorimeter en omhulling gemonteerd waren werd het buitenoppervlak van de omhulling tot boven de stralingsschermpjes met lampzwart bedekt. Geheel ideaal was dit niet te noemen, want bij doorlichting waren nog steeds enkele lichte plekken te zien.

De instraling kan echter moeilijk de toename van het warmtelek verklaren, die ontstaat nadat vloeibaar helium in de calorimeter is aangebracht.

3. Warmtelek door toevoerdraden.

Het is moeilijk met de gegevens die bekend zijn, hiervan een schatting te maken. Voor zeer zuiver platina vindt van der Leeden (44) dat de specifieke warmteweerstand

$$\rho_{\text{spec}} = 4.3 \times 10^{-4} \cdot T^2 + \frac{0.333}{T} \quad \text{Watt}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{graad}.$$

Men berekent hieruit dat het warmtelek door 4 platinadraden, diameter 0.1 mm en 60 cm lang, met temperaturen aan de uiteinden van 1 en 0.2°K $2 \cdot 10^{-6}$ cal/sec zou zijn. Dit is dus van dezelfde orde van grootte als het grote warmtelek. Het door ons gebruikte platina is slechts technisch zuiver, zodat het de warmte veel slechter zal geleiden dan het platina waaraan van der Leeden heeft gemeten. Ook is het niet uitgesloten dat, tengevolge van de kleine diameter van de draad, de warmtegeleiding kleiner is dan uit van der Leeden's uitkomsten zou volgen. Vergelijk de metingen van de Haas en Biermasz (45), die o.a. voor kwartsstaafjes een afname van het warmtetransport per cm² met afnemende diameter vonden.

Is de calorimeter leeggepompt, dan moet de warmte nog verder worden geleid langs 4 koperdraden van 12 cm lengte en onder in de calorimeter worden ingevoerd. Het is echter te verwachten, dat koper de warmte beter geleidt dan platina en daar de koperdraden bovendien nog dikker zijn dan de platinadraden, is het veilig aan te nemen, dat de warmteweerstand van de koperdraden te verwaarlozen is tegen de weerstand van de platinaspiralen.

Over de weerstand van constantaan is weinig bekend, maar het leek ons veilig aan te nemen, dat deze groot was vergeleken bij de warmteweerstand van de platinaspiralen.

Het is intussen moeilijk het verschil in warmtelek, tussen de gevallen wel of geen helium in de calorimeter, op rekening van de toevoerdraden te stellen.

4. Warmteontwikkeling door wervelstromen in het heliumkraantje.

Voor een cilindervormige roodkoperen ring, stralen R_1 en R_2 ($R_1 > R_2$) hoogte h , leidde de Klerk af, dat in een magnetisch wisselveld $H_0 \cos \omega t$, de warmteontwikkeling

$$W = \frac{\pi}{16} \frac{H_0^2 \omega^2}{\rho c^2} h (R_1^4 - R_2^4) \text{ erg/sec.}$$

bedraagt.

Uit metingen met een klein hulpspoeltje volgde, dat $H_0 = 0.8 \cdot i$ Oersted. Bij de metingen was $i = 10$ mA, $\omega = 300$. Beschouwen we in plaats van het heliumkraantje een cylinder van rood koper, $\rho_{\text{rook}} = 1.2 \times 10^{-8} \Omega \text{ cm}$, met straal 0.6 cm en hoogte 2 cm, dan wordt de daarin opgewekte warmte

$$W = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cal/sec.}$$

Ook dit is te verwaarlozen.

5. Warmteontwikkeling door de meetstroom.

Bij 0.2°K was de weerstand van de phosphorbronsthermometer ongeveer 1Ω . Wanneer de meetstroom 0.3 mA is, dan is de ontwikkelde warmte $2 \cdot 10^{-8} \text{ cal/sec}$. Dit is ongeveer 7% van het kleinste warmtelek. Bij latere metingen is deze stroom op 0.2 mA teruggebracht.

6. Het warmtelek door het glas.

Een speciale meting werd verricht om de warmtegeleiding van glas te bepalen, zie hiervoor hoofdstuk VII. Deze warmtegeleiding bleek voor Thüringerglas, waaruit ook de calorimeter is opgebouwd, bij 1.3°K te zijn $8 \cdot 10^{-5} \text{ cal/graad. cm. sec}$, terwijl bij lagere temperaturen nog wel een kleinere waarde te verwachten is. Nemen we echter ook beneden 1°K voor glas aan, dat de warmtegeleidingscoëfficiënt $8 \cdot 10^{-5} \text{ cal/sec}$ is en zien we af van zeer wel mogelijke vormfactoren, dan is in te zien, dat de twee gevonden warmtelekken het gevolg kunnen zijn van de warmtegeleiding door het glas. Allereerst zullen we beschouwen het geval: vloeistof in de calorimeter. Door deze vloeistof wordt het zout met de wand van de calorimeter en ook met het heliumkraantje in warmte-

contact gehouden. De warmte die naar de calorimeter lekt, behoeft dus slechts geleid te worden door een glazen buis, diameter 1.3 cm, wanddikte 1 mm, lengte 4 cm; $\Delta T = 0.8^\circ\text{K}$. De binnengelekte warmte zal dan 6.4×10^{-6} cal/sec zijn. Dit is van de orde van grootte van het gevonden lek, n.l. $6 \cdot 10^{-6}$ cal/sec.

Wanneer de calorimeter geëvacueerd is, wordt de schatting moeilijker. Schatten we de weg als volgt: glazen buis lang 20 cm, diameter 1 cm, wanddikte 1 mm, dan is bij een temperatuurverschil van 0.8°K de warmtetoevoer $13 \cdot 10^{-7}$ cal/sec, of ongeveer $4 \times$ de gemeten waarde. Bij deze schatting is de warmteweerstand tussen het glas van de calorimeter en het zout geheel verwaarloosd, terwijl de warmtegeleidingscoëfficiënt van het glas kleiner zal zijn dan is aangenomen. De warmteweerstand bij de overgang van glas naar zout kan echter het verschil tussen berekening en werkelijkheid wel verklaren, want de ellipsoïde steunt slechts op enkele punten tegen de glaswand, zodat de weg, waarover de warmte geleid moet worden, zeer nauw kan zijn. Iets dergelijks is in goede overeenstemming met de, bijna volkomen, warmteisolatie, die de Haas en Wiersma (46) vonden toen deze KCr-aluin beneden 0.1°K afkoelden. Het gebruikte poeder zal slechts op enkele punten contact met het glazen vat maken. Zodoende zal de opwarmingssnelheid van het poeder, ondanks de relatief hoge temperatuur van het vat, — deze laatste zal bijna de badtemperatuur gehad hebben —, zeer klein zijn.

7. Andere oorzaken, zoals verwarmen door het magnetische wisselveld.

Het magnetisch wisselveld was klein; er werd gemeten bij afwezigheid van een constant magnetisch veld en de temperatuur was ver boven de temperatuur, waarbij ferromagnetisme, of althans hysteresis, kon verwacht worden, zodat niet ingezien kan worden dat dit de bron van warmte zou geweest kunnen zijn.

Het warmtecontact tussen de stookdraad, thermometerdraad en het zout verdient nog onze aandacht. Op blz. 45 laat fig. 8 een voorbeeld van een meting bij 0.25°K zien. De calorimeter was gevuld met vloeistof en uit het verloop van de weerstand van de phosphorbronsthermometer volgt duidelijk een goed warmtecontact tussen het zout en de thermometer, want de oververhitting van de

thermometer na het stoken verdween binnen korte tijd; dit wijst erop, dat de stookweerstand in goed warmtecontact met de ellipsoïde was. Hierop wijst ook de overeenkomst in het verloop van de oppervlaktetemperatuur, gemeten met de phosphorbrons en de

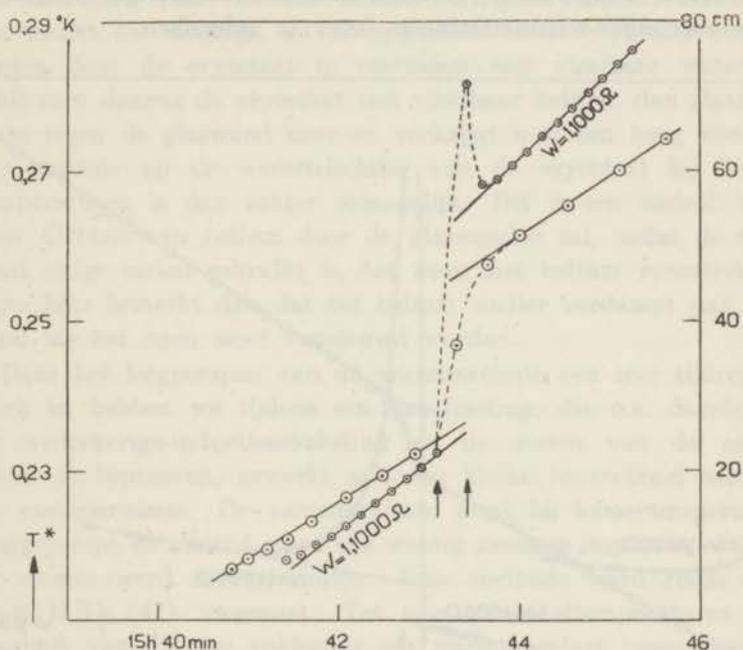


Fig. 8.

Een meting van de soortelijke warmte, uitgevoerd met calorimeter *C* 1 gevuld met vloeibaar He.

De grote cirkels zijn gemeten met de magnetische thermometer (schaal links).

De kleine cirkels geven de uitslag van de galvanometer (schaal rechts); de stand van de compensatiebank is aangegeven door $W = 1,1000 \Omega$.

De stookperiode is met twee pijlen aangegeven.

magnetische temperatuur, gemeten met de wederkerige inductie. Terwijl de phosphorbrons thermometer een oververhitting aanwees, gaf de wederkerige inductie juist een te lage gemiddelde temperatuur. We concludeerden dat de toegevoerde warmte bij deze temperatuur binnen 20 seconden geheel werd overgedragen aan het zout.

Fig. 9 geeft een meting bij 0.4°K weer, terwijl nu de calorimeter is geëvacueerd. Het warmtecontact tussen zout en thermometer na het stoken is slecht, zoals duidelijk uit de oververhitting van de thermometer na het stoken is te zien. Het verloop van de gemiddelde temperatuur, gemeten met de wederkerige inductie, is voor soortelijke-warmtemetingen beter te gebruiken.

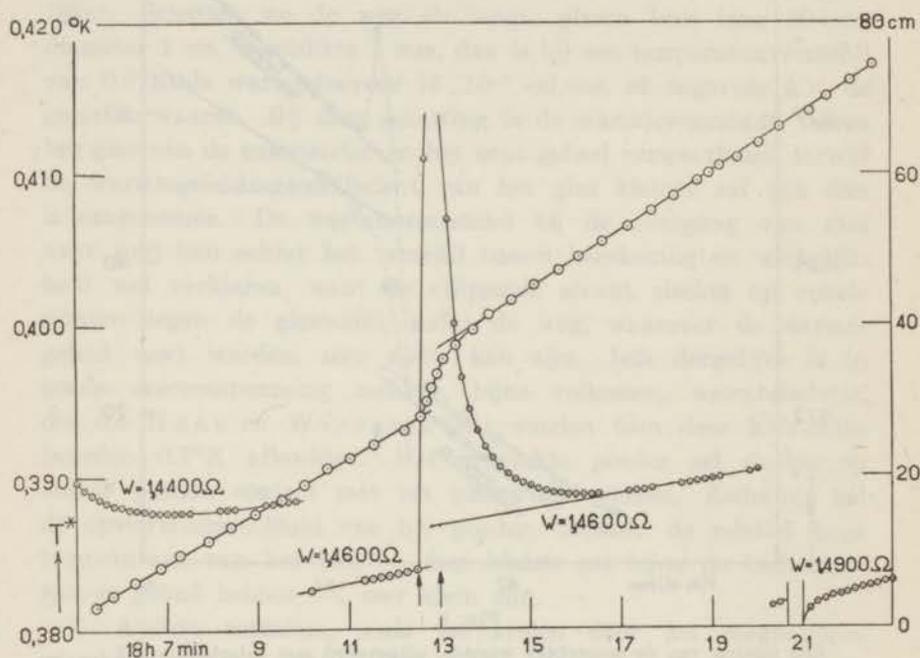


Fig. 9.

Een meting van de soortelijke warmte uitgevoerd met calorimeter C 1 (nu *zonder* vloeibaar He). Voor verklaring zie fig. 8.

Duidelijk is de oververhitting van de weerstandsthermometer te zien.

Na enige metingen was het duidelijk, dat de warmtecapaciteit van de ellipsoïde systematisch in de loop van de tijd naar hogere waarden verliep. Vanaf het begin werd de mogelijkheid van dehydratie van het zout overwogen; alvorens echter tot een nieuwe calorimeter over te gaan werden andere mogelijke foutenbronnen geëlimineerd, die uit gebreken van de meetapparatuur hadden kunnen volgen.

Nadat eindelijk was besloten tot het bouwen van een nieuwe

calorimeter, C 2, werd C 1 gedomonteerd en bleek inderdaad het zout, althans aan het oppervlak, zeer sterk verweerd te zijn.

Over de vacuumruimte nog het volgende.

Het is bekend dat cryostaten met een weinig neon in de vacuumruimte voor vloeibaar helium zeer goed voldoen. Het neongas maakt het mogelijk om de apparaten in de cryostaat voor te koelen door de cryostaat te omringen met vloeibare waterstof. Vult men daarna de cryostaat met vloeibaar helium, dan slaat het neon tegen de glaswand neer en verkrijgt men een hoog vacuum. De controle op de warmteisolatie van de cryostaat bij hogere temperaturen is dan echter onmogelijk. Dit is een nadeel, want door diffusie van helium door de glaswanden zal, nadat de cryostaat enige malen gebruikt is, het neon met helium verontreinigd zijn. Men bemerkt dan dat het helium sneller verdampt dan normaal is; het neon moet vernieuwd worden.

Daar het leegpompen van de vacuumruimte een zeer tijdrovend werk is, hebben we tijdens een proefmeting, die o.a. diende om de wederkerige-inductieschakeling en de maten van de calorimeter te beproeven, gewerkt met een kleine hoeveelheid neon in de vacuumruimte. De vacuumruimte werd bij kamertemperatuur leeggepompt en daarna werd een weinig neongas ingelaten, waarna de ruimte werd dichtgesmolten. Deze methode werd reeds door van Dijk (47) toegepast. Tot aan waterstoftemperaturen was de druk van dit gas voldoende om warmtecontact tussen bad en calorimeter te verzorgen, zodat bij voorkoeling met vloeibare waterstof de temperatuur van de calorimeter ongeveer 20°K zal worden. Wordt de vloeibare waterstof vervangen door vloeibaar helium, dan zal de temperatuur van de calorimeter nog verder dalen, totdat de druk van het neon zover is afgenomen dat er een goed vacuum is. Daar de warmtecapaciteit van de calorimeter zeer klein is geworden, verwachtten we dat het mogelijk zou zijn door koud helium in de calorimeter te laten, deze binnen redelijke tijd tot badtemperatuur af te koelen. Condenseren we nu wat helium in de zuigleiding van de calorimeter, dan zal dit naar beneden vloeien. Beneden het λ -punt zal de Rollin-film het warmtecontact tussen bad en calorimeter verzorgen, terwijl boven het λ -punt door het wegpompen van wat gas de calorimeter kouder gemaakt kan worden.

Helaas was het ons onmogelijk dit te controleren, want tijdens

de proefmeting bleek de warmteisolatie slecht te wezen. De volgende dag was de calorimeter gesprongen. Vermoedelijk liet een kleine barst in de glaswand heliumvloeistof door naar de vacuumruimte. Bij het opwarmen, na afloop van de meting, kon dit helium niet snel genoeg wegstromen, met bovengenoemd gevolg. Het is een nadeel van zulk een gesloten vacuumruimte, gevuld met neon, dat het onmogelijk is te controleren of er lekken in de wanden zijn en men loopt dus steeds het gevaar dat de meting mislukt. We hebben daarom bij onze metingen gewerkt met een „open” vacuumruimte waaraan tijdens het meten van soortelijke warmte steeds werd gepompt.

c. Calorimeter C 2.

Uit de ervaringen met C 1 opgedaan volgde dat de ellipsoïde in een afgesloten ruimte moest gemonteerd worden om uitdroging te voorkomen. In deze ruimte moet voldoende helium aanwezig zijn om het warmtecontact tussen stookdraad, thermometerdraad en het zout te verzekeren. De glasverbinding tussen de binnenruimte en het bad moet lang en dun zijn. Het was daarom niet mogelijk een heliumkraantje aan te brengen. Westmijze had reeds enige proeven gedaan met heliumgas in de afgesloten calorimeterruimte. De calorimeter, waarin alles was gemonteerd en de toevoerdraden door de glaspoortjes waren geleid, werd geplaatst in een bad met vloeibare lucht. De aanwezige lucht in de calorimeter werd weggepompt door een buisje. Daarna werd heliumgas van ongeveer 1 at. toegelaten en het buisje dichtgesmolten. Het gas had een volume van 7.1 cm^3 , en zou bij 0°C en 75.3 cm druk 26 cm^3 innemen. Bij kamertemperatuur is de druk in de calorimeter ongeveer 3 at.; een gedeelte van dit gas zal bij 1°K gecondenseerd zijn. Dan zal op alle wanden in deze binnenruimte een heliumfilm ter dikte van $3 \times 10^{-6} \text{ cm}$ (zie D a u n t en M e n d e l s s o h n (25)) gevormd zijn en we hoopten dat deze film het warmtecontact tussen stookdraad, thermometerdraad en het zout zou verzorgen, ook bij de allerlaagste temperaturen die we dachten te bereiken. De glasverbinding, waaraan deze calorimeter was opgehangen, was een dunwandige glazen buis, 10 cm lang, diameter 4 mm en wanddikte 0.2 mm.

Om oververhitting van de ellipsoïde te vermijden werden de

assen van het aequatorvlak klein gekozen. Dit bracht de warmte-capaciteit van het zout bij 1°K terug tot de kleine waarde $5 \cdot 10^{-4}$ cal/graad, d.w.z. nog een factor 3 kleiner dan bij *C 1*.

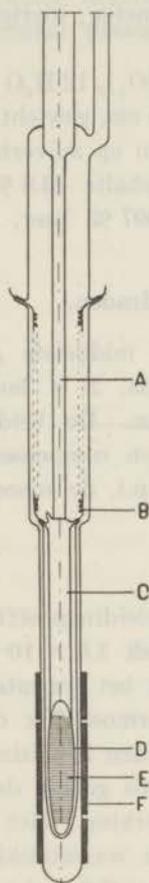


Fig. 10.
Calorimeter *C 2*.

De extra moeilijkheden, die hierdoor werden geschapen, werden gelukkig opgelost.

Fig. 10 stelt de calorimeter met omhulling en de secundaire spoel voor. Hierin is:

A de dunwandige buis, waaraan de calorimeter is bevestigd.

B toevoerdraden naar stookdraad en thermometerdraad; het waren 4 platinadraden, 120 cm lang, diameter 0.1 mm, en 2 constantadraden, 40 cm lang, diameter 0.1 mm.

C glaswand van de calorimeter; hierin bevindt zich o.a. het aangebrachte heliumgas.

De ellipsoïde van $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ had de volgende maten: $2a = 4.48$ cm, $2b = 2c = 0.95$ cm, gewicht 4.08 g. Van Haef ten, chem. ir, onderzocht het aluin op zuiverheid. Hij vond 10.46 % Cr, theoretisch 10.42 %; watergehalte 43.3 %, theoretisch 43.3 %. Als verontreiniging vond hij 0.007 % ijzer, dus ongeveer 1 ijzeratoom op 1000 chromaatomen.

E stook- en thermometerdraden.

F secundaire spoel. Het middelste gedeelte is gewikkeld van koperdraad, diameter 0.1 mm, $2 \times$ met zijde omsponnen, in elf lagen, totaal 2000 windingen. De beide buitenste delen hebben samen ook 2000 windingen en compenseren de middelste spoel bij hoge temperatuur, wanneer n.l. de susceptibiliteit van het zout te verwaarlozen is.

Gebruik makend van de geleidingscoëfficiënt van het glas hadden we geschat dat het warmtelek 1.6×10^{-7} cal/sec zou zijn. Bij de eerste meting met *C* 2 bleek het warmtelek $5 \times$ zo groot te zijn. Daar deze extra warmte vermoedelijk door de gebruikte toevoerdraden werd toegevoerd, werden 2 platinadraden en 2 constantadraden uit *C* 2 verwijderd; als gevolg daarvan kwam de phosphor-bronsthermometer buiten werking. Het warmtelek daalde nu tot 2.5×10^{-7} cal/sec. Uit deze warmtelekken, gecombineerd met de resultaten van de calorimeter *C* 1, volgt dat de schatting van het warmtelek door het glas ongeveer juist is. Er volgt ook dat de warmtegeleiding van de toevoerdraden zeker niet te verwaarlozen is.

Bij het calibreren van de thermometers van de calorimeter *C* 2 viel ons op, dat de calorimeter niet dezelfde temperatuur aannam als het bad. Dr Taconis merkte op, dat het vaak waargenomen verschijnsel van spontane trilling in een gaskolom, waarin een sterke temperatuurgradient heerst, dit wellicht kon verklaren. Dit zou dan in de zuigleiding naar de calorimeter moeten gebeuren

en deze trilling veroorzaakt een warmtetransport naar de calorimeter. Dr Tacconis stelde voor de druk in de vacuumruimte en de zuigleiding te verlagen tot enige mm's kwik. Nadat we dit hadden uitgevoerd verdween inderdaad het temperatuurverschil, en kon de calibratie normaal plaats vinden.

HOOFDSTUK VI.

DE METINGEN.

a. De calibratie van de thermometer.

Als regel werd op iedere meetdag begonnen met een reeks metingen om de twee thermometers boven 1°K te calibreren. In enkele gevallen werden deze calibratiemetingen verschoven tot na de soortelijke-warmte-metingen, hetgeen dan een tijdbesparing opleverde, maar het risico meebracht dat de vloeistof in de cryostaat reeds zou zijn verbruikt voordat de calibratie geëindigd was.

Teneinde goed warmtecontact tussen de calorimeter en het bad te verzekeren, werd voor de calibratie gas in de vacuumruimte ingelaten. Achtereenvolgens werden verschillende temperaturen van het bad ingesteld en werd telkens enige minuten gewacht, totdat de binnenruimte geen temperatuurverloop meer vertoonde. Dan werd de dampspanning van het vloeibare helium in de cryostaat gemeten, en bij metingen met de calorimeter *C 1* ook die van het in de calorimeter aanwezige vloeibaar helium. Waren er verschillen in deze dampspanningen, wat boven het λ -punt soms niet te vermijden was, dan werd met de dampspanning van het vloeibaar helium in de calorimeter gerekend. De eerste calibratietemperatuur in de buurt van het normale kookpunt was meestal niet constant. Dit kon worden toegeschreven aan de onderkoeling van het helium beneden in de cryostaat. Bij het overhevelen van de vloeistof uit de liquefactor in de cryostaat werd in de cryostaat een onderdruk onderhouden, zodat het helium tot beneden 4°K afkoelde. De ruimte in de cryostaat liet niet toe een roerder aan te brengen; de warmtegeleiding van het vloeibaar helium boven het λ -punt is niet in staat om in korte tijd zulk een temperatuurverschil voldoende te verkleinen. Aangezien alle metingen beneden

2.2°K geschieden, en het calibratiepunt bij 4°K alleen diende om de magnetische thermometer te ijken, had het weinig zin veel tijd aan zulk een onregelmatig punt te besteden. Daarom werden, terwijl de temperatuur in de calorimeter steeds opliep, zoveel mogelijk gelijktijdig alle metingen nodig voor de calibratie verricht.

Door middel van de temperatuurschaal 1937 (48) en, beneden 1.6°K, de schaal van Bleaney en Simon (43), werden de gemeten dampspanningen omgerekend op de bijbehorende temperaturen.

De wederkerige inductie van de spoelen die het zout omvatten werd bij alle calibratietemperaturen bepaald. Hierbij gebruikten we niet alleen heliumtemperaturen maar ook, meestal op de dag volgend op de eigenlijke meetdag, waterstoftemperaturen, 14—20°K, en kamertemperatuur. Aan het begin en het eind van iedere meetdag werd de variabele wederkerige inductie gecalibreerd.

Op blz. 39 verg. (23) werd reeds aangetoond, dat boven 1°K zal voldaan zijn aan:

$$M_v \sim n_w = \frac{A}{T - \theta} + B,$$

terwijl θ kan berekend worden met formule (15).

In een grafiek werd uitgezet n_w , het aantal windingen waarmee gecompenseerd werd, tegen $\frac{1}{T - \theta}$ en door de punten werd

een rechte lijn getrokken. In fig. 11, waar één van deze calibratielijnen is voorgesteld, liggen de punten zeer nauwkeurig op de getrokken rechte. Van deze werden de constanten A en B bepaald en voor de verdere metingen, op één dag gedaan, werd de magnetische temperatuur T^* berekend als extrapolatie uit de, nu met numerieke constanten voorziene, formule (23).

Zeer duidelijk is in de grafiek te zien: dat beneden 1.6°K de temperatuurschaal 1937 afwijkingen van formule (23) geeft, die ver buiten de meetnauwkeurigheid liggen. Dit was voor ons reden om de temperatuurschaal van Bleaney en Simon (schaal 1939), voor wat het gedeelte tussen 1 en 1.6°K betreft, aan te nemen. Bij het berekenen van deze resultaten waren de metingen en beschouwingen van Kistemaker (49) nog niet bekend. Hij stelt

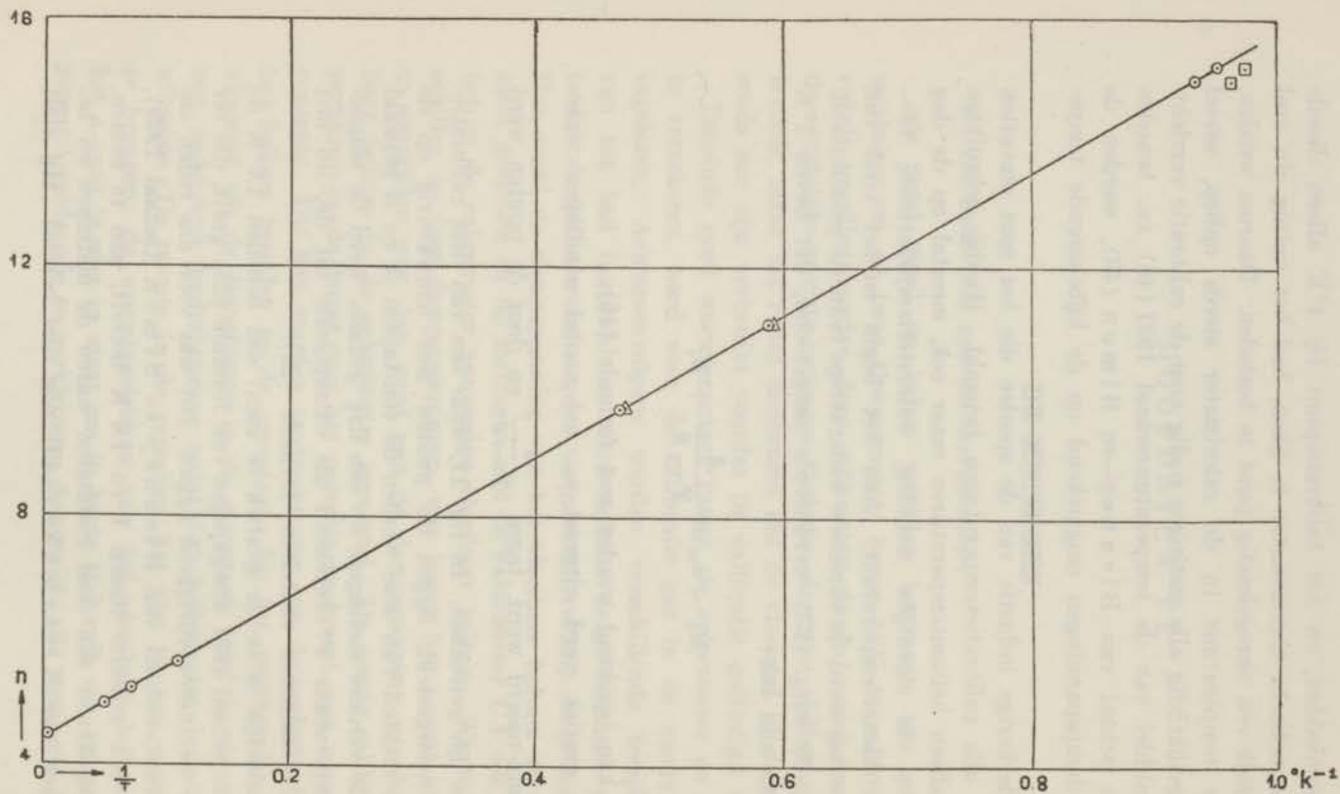


Fig. 11.

Calibratie van de magnetische thermometer.

- schaal 1939.
- schaal 1937 beneden 1.6°K .
- △ schaal Kistemaker.

een nieuwe temperatuurschaal voor. Het verschil dat hij opmerkt boven 1.6°K tussen de schaal 1937 en de door hem gegeven schaal is niet groot genoeg om een herberekening van de resultaten nodig te maken. De calibratie namelijk van de wederkerige-inductie-thermometer verandert nauwelijks, want de punten liggen nog nagenoeg evengoed op de getrokken rechte lijn. Beneden 1.6°K wordt door Kistemaker een formule voor de dampspanning gegeven, die goed overeenkomt met de uit theoretische gegevens berekende formule van Bleaney en Simon.

Tezamen met de metingen van Casimir, de Klerk en Polder (10), Keesom en Lignac (51), Bleaney en Hull (50) en Kistemaker (49) en in verband met berekeningen van Bleaney en Simon (42), en Keesom en Lignac (51) is het thans wel zeker geworden dat de temperatuurschaal 1937 verbetering behoeft. Het is voor het vastleggen van de temperatuurschaal aan te bevelen om tegelijk met een heliumgasthermometer ook magnetische temperatuurmetingen te verrichten aan een paramagnetisch zout, dat in direct warmtecontact is met een dampspanningsthermometer. De vorm van de dampspanningsthermometer dient daarbij goed overwogen te worden, want zoals uit metingen van Keesom en Lignac volgt, heeft deze vorm een invloed op de druk die men meet boven het vloeibaar helium.

Voor wat de metingen met de calorimeter C1 betreft berust de temperatuurbeplating op de phosphorbronsthermometer. Bij de calibratiemetingen boven 1°K maten we de weerstand van de phosphorbronsthermometer tegelijk met de dampspanning van het vloeibare helium. Ook maten we nog de weerstand van de stookdraad om te controleren of deze in orde was. Bij temperaturen beneden 1°K werd de calibratie van de phosphorbronsthermometer afgeleid uit de gegevens van de gelijktijdig afgelezen magnetische thermometer. De phosphorbronsthermometer geeft dus ook magnetische temperaturen.

Tot aan de laagste door ons bereikte temperatuur is de verandering van de weerstand als gevolg van een verandering van de temperatuur groot, zodat de phosphorbronsthermometer zeer goed als thermometer te gebruiken is van 0.1 tot 7°K . Wel merkten we op, dat de weerstand van de phosphorbronsthermometer op iedere meetdag iets hoger is dan de weerstand, bij een zelfde tem-

peratuur, op een voorafgaande meetdag. Dit stemt goed overeen met het reeds door anderen gevonden gedrag boven 1°K en is waarschijnlijk toe te schrijven aan kleine veranderingen in de structuur van de looddeeltjes die zich in de draad bevinden.

De bij een calibratie verkregen waarden van de weerstand R werden uitgezet in een R - T -grafiek en door de punten werd een vloeiende kromme gelegd. Uit deze kromme leidden we met behulp van een spiegellineaal waarden van $\frac{dR}{dT}$ af, welke we wederom in een grafiek uitzetten. Uit deze $\frac{dR}{dT}$ — T -kromme verkregen we, ten behoeve van een vereffening, op analoge wijze waarden voor $\frac{d^2R}{dT^2}$, die we wederom uitzetten en waardoor we dan zo goed mogelijk een vloeiende lijn trokken, op deze wijze de onregelmatigheden in $\frac{d^2R}{dT^2}$ zoveel mogelijk nivellerend. Met behulp van de vereffende waarden van $\frac{d^2R}{dT^2}$ verbeterden we dan voor zover nodig de $\frac{dR}{dT}$ —

T -kromme. Deze laatste kon ons dan dienen om uit het verschil in weerstand van de phosphorbronsthermometer, na en voor de stoking bij de soortelijke-warmte-meting, de temperatuurverhoging af te leiden, waaruit dan de warmtecapaciteit van het zout volgt door de energietoevoer te delen door de temperatuurverhoging.

Er valt nog op te merken dat alle verkregen R — T -krommen bij 1°K een kleine sprong vertoonden. Dit is als volgt te verklaren. Boven 1°K wordt de weerstandsthermometer met de dampspanning van het vloeibare helium vergeleken, wanneer in de calorimeter een uniforme temperatuur is. Beneden 1°K daarentegen steunt de temperatuurschaal op magnetische metingen. Deze magnetische metingen geven een gemiddelde van $1/T$ over de ellipsoïde. Door warmtegeleiding en straling zal de oppervlaktetemperatuur van het zout steeds iets hoger zijn dan de gemiddelde temperatuur.

b. Het meten van de soortelijke warmte.

De allerlaagste temperaturen werden als volgt verkregen. Het zout werd gemagnetiseerd door de op blz. 34 genoemde magneet

bij te rijden en de stroom aan te zetten. De veroorzaakte warmte werd door het gas in de vacuumruimte weggeleid. Nadat dit was geschied pompten we de vacuumruimte zo goed mogelijk leeg; dit duurde ongeveer een uur. Was het vacuum hoog genoeg dan werd de stroom door de magneet afgezet en deze weggereden. Hierna begonnen de soortelijke-warmte-metingen.

De weerstand van de phosphorbronsthermometer werd elke 10 seconden, bij de slag van de bel, op de gebruikelijke manier bepaald door de uitslag van de Zernike-galvanometer op te tekenen. Bij de wederkerige-inductie-thermometer was het verloop iets anders omdat de vibratiegalvanometer telkens in stroomloze toestand gebracht moest worden. Hierbij profiteerden we van het systematisch oplopen van de temperatuur van de ellipsoïde. Iedere maal, nadat de vibratiegalvanometer tot rust was gekomen, werd de variabele wederkerige-inductie iets veranderd, in de te verwachten richting. Na enige tijd zal, als gevolg van het oplopen van de temperatuur, de vibratiegalvanometer weer tot rust komen. Dit tijdstip en de stand van de variabele wederkerige-inductie M_v , werden genoteerd. Nadat voldoende ervaring in het bedienen van deze brug was verkregen en nadat de opstelling van de brug zo handig mogelijk was gemaakt, kon het temperatuurverloop bij de laagste temperaturen in stappen van 0.0002 graad gevolgd worden. Dit kwam neer op één compensatie per 7 seconden.

Een meting (fig. 12) kunnen we verdelen in drie delen, voor-, stook- en naperiode. De voorperiode verkregen we door de temperatuur van de calorimeter voldoende lang, in de orde van enige minuten, te volgen. Hierop volgde de stookperiode waarin we een stroom door de stookdraad stuurden. Na afloop van de stookperiode werd weer de temperatuur gevolgd; zo verkregen we de naperiode, die meteen voor de volgende meting de voorperiode was. Op deze manier werden verscheidene metingen over het doorlopen temperatuurgebied van 0.1 tot 1.0°K verkregen.

Zodra de temperatuur van de calorimeter 1°K had bereikt, werd er gas in de vacuumruimte gelaten en begon de voorbereiding voor een nieuwe demagnetisatie, tenzij natuurlijk het omringende helium in de cryostaat te ver was gezakt om nog voldoende afscherming te geven.

Uit de aflezingen van de wederkerige-inductie-thermometer wer-

den de magnetische temperaturen berekend. Daarna werden de waarden betrekking hebbende op voor-, stook- en naperiode van de twee thermometers tegelijk in een grafiek uitgezet, met name voor de phosphorbronsthermometer in aflezingen van de Zernike-galvanometer, die een maat voor de weerstand vormen, en voor de wederkerige-inductie-thermometer direct in magnetische temperaturen. Was de warmteisolatie goed, dan werd gebruik gemaakt van de „extrapolatie-methode” (40). Bij deze methode extrapoleert men voor- en naperiode tot het midden van de stookperiode. De

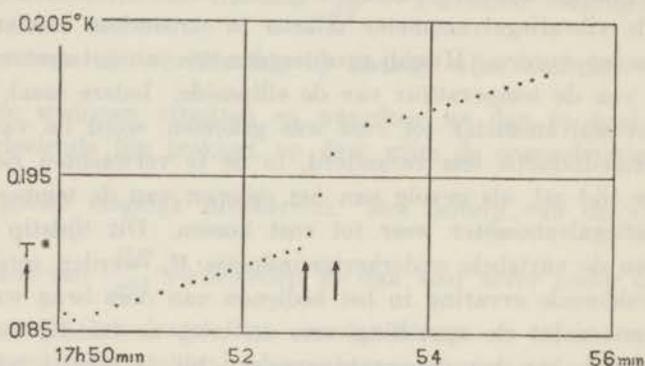


Fig. 12.

Een meting van de soortelijke warmte uitgevoerd met C 2.
De meetpunten liggen, op twee na, op rechte lijnen en
gemiddeld 10 seconden uit elkaar.

„ideale” temperatuurverhoging kon op deze manier eenvoudig afgeleid worden uit de grafiek, want de temperatuurstijging als gevolg van het warmtelek is daaruit verwijderd. Als voorwaarde voor deze methode moet men stellen dat de voor- en naperiode met voldoende nauwkeurigheid geëxtrapoleerd kunnen worden en dat het verloop van de temperatuur voor en na het stoken vrijwel identiek is. De ideale temperatuurverhoging werd door de phosphorbronsthermometer gegeven in uitslagen van de Zernike-galvanometer. Deze aflezingen werden omgerekend op weerstanden van de thermometer met behulp van de gevoeligheden van de galvanometer die we maten tijdens de metingen. Met behulp van de $\frac{dR}{dT}$ — T -kromme

kon nu uit de weerstandsverandering de ideale temperatuurverhoging berekend worden.

De twee ideale temperatuurverhogingen die bij een zelfde meting werden verkregen uit de gegevens van de twee thermometers stemden zeer goed overeen wanneer er vloeibaar helium in de calorimeter was. Was daarentegen geen vloeibaar helium aanwezig om het warmtecontact tussen het zout en de weerstandsthermometer te onderhouden, dan waren de resultaten voor de twee temperatuurverhogingen, wanneer beneden 0.6°K werd gemeten, verschillend. Het bleek dan dat de temperatuurverhogingen met de phosphorbronthermometer gemeten zeer onbetrouwbaar waren. De hiermee berekende warmtecapaciteiten vertoonden grote afwijkingen van de warmtecapaciteiten gemeten wanneer er wel helium in de calorimeter aanwezig was. De warmtecapaciteit van de ellipsoïde verkregen met resultaten van de magnetische thermometer komen goed overeen in de twee gevallen, n.l. de calorimeter leeggepompt of gevuld met vloeibaar helium. Boven 0.6°K stemden de twee thermometers zeer bevredigend overeen. Dit is waarschijnlijk toe te schrijven aan het heliumgas; beneden deze temperatuur is de druk van het gas, omdat bijna alles door het zeer koude zout geadsorbeerd is, te laag.

c. Resultaten.

De resultaten van de metingen met calorimeter *C 1* zijn vermeld in tabel I, die van *C 2* in tabel II. In fig. 13 zijn deze resultaten gezamenlijk weergegeven. Hierbij hoort de volgende toelichting.

θ was met behulp van de verg. (15) berekend. Voor *C 1* was $\theta = 0.017$ graad. Voor het in de calorimeter aanwezige vloeibaar helium, 1.098 gram, werd gecorrigeerd. Hiertoe gebruikten we de waarden van de soortelijke warmte van vloeibaar helium door Keesom en Westmijze (52) gemeten. De verdampingswarmte en de warmtecapaciteit van het aanwezige heliumgas waren te verwaarlozen, omdat de vrije ruimte in *C 1* bijna geheel gevuld was met vloeibaar helium. De θ van de ellipsoïde, verg. (15), in *C 2* was 0.0234 graad. Hier kon de warmtecapaciteit van de vloeistof verwaarloosd worden, maar moest gecorrigeerd worden voor de verdampingswarmte en voor het aanwezige gas, omdat het voor

TABEL I.

Metingen met C 1. Gewicht zout 13.80 gr. Gewicht helium 1.098 g.

No.	Magn. temp. °K	Toegevoerde warmte cal. 10^{-6}	Temp.-verhoging graad 10^{-3}	Warmte-cap. calor. cal. 10^{-3} graad	Warmte-cap. helium cal. 10^{-3}	Warmte-cap. zout cal. 10^{-3}	Soortelijke warmte cal./mol. graad
a 1	0.312	75.24	9.38	8.02	0.04	7.98	0.289
2	0.373	37.62	6.17	6.10	0.11	5.99	0.217
3	0.445	45.14	8.68	4.58	0.26	4.32	0.156
4	0.629	37.62	8.44	4.46	1.54	2.92	0.106
5	0.830	75.24	7.52	10.00	8.35	1.65	0.058
6	0.991	388.85	14.52	26.50	25.31	1.19	0.040
b 1	0.211	37.69	3.03	12.43	—	12.43	0.450
2	0.246	73.54	7.13	10.31	—	10.31	0.410
3	0.319	77.25	10.23	7.55	0.04	7.51	0.272
4	0.619	76.15	20.16	3.78	1.41	2.37	0.086
5	0.716	36.58	7.27	5.03	3.23	1.80	0.066
6	0.760	76.15	12.12	6.28	4.61	1.67	0.061
7	0.815	73.91	8.21	9.00	7.35	1.65	0.059

het gas beschikbare volume in deze calorimeter vrij groot was. Daarbij gebruikten we de dampspanningsformule van Bleaney en Simon (42). Beneden 0.7°K konden deze laatste correcties verwaarloosd worden.

De warmtecapaciteit van het glas is verwaarloosd. Hiervoor zijn verschillende motieven aan te voeren. Men moet verwachten dat de soortelijke warmte van glas de T^3 -wet van Debye volgt, zodat beneden 1°K deze soortelijke warmte wel zeer klein zal worden. Deze veronderstelling wordt verder aannemelijk gemaakt door het volgende. Wanneer de calorimeter leeggepompt is, blijkt er een slecht warmtecontact tussen het zout en de phosphorbronsthermometer te bestaan en zal dus ook het warmtecontact tussen het zout en het glas wel te verwaarlozen zijn. In dat geval meten we dus de warmtecapaciteit van het zout alleen. Was er sprake van een

merkbare warmtecapaciteit van het glas, dan zouden de metingen met de calorimeter leeggepompt of gevuld met vloeibaar helium een verschil in warmtecapaciteit moeten opleveren. Dit nu is niet

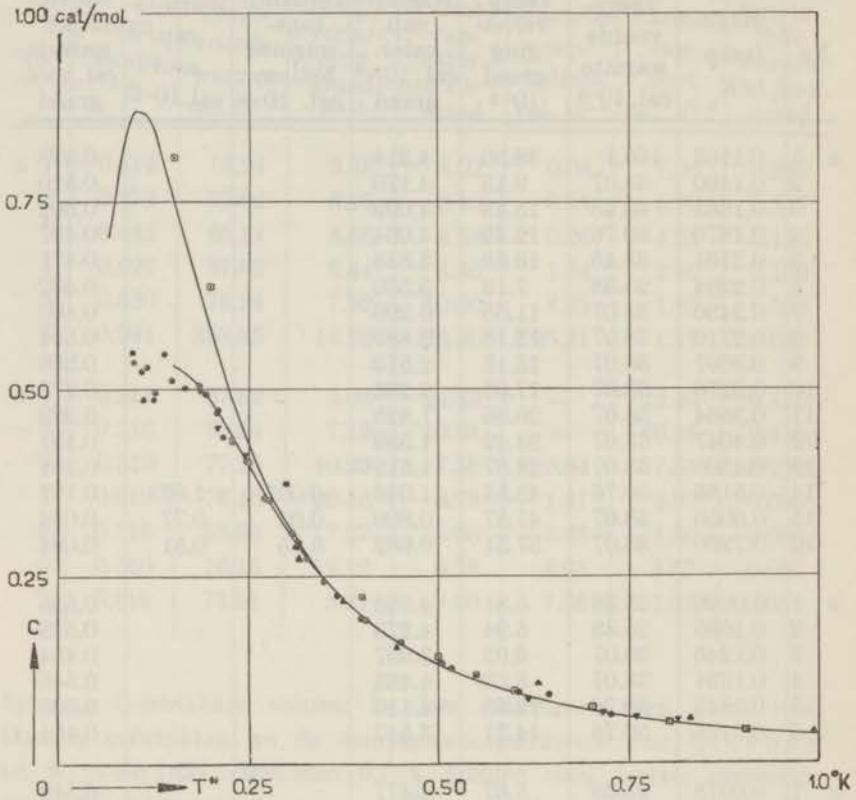


Fig. 13.

Soortelijke warmte van kalium-chroom-aluin.

△ ▽ gemeten met C1.

○ " " C2.

□ resultaten van Bleaney (persoonlijk medegedeeld).

bovenste kromme berekend met formule (6); $a = 0.258$ graad.

het geval, want experimenten met de calorimeter leeggepompt of gevuld met vloeibaar helium, verricht op één en dezelfde meetdag, geven voor verschillende meetreeksen, binnen de meetnauw-

keurigheid, dezelfde warmtecapaciteit van het zout. Een volgend argument is de overeenstemming tussen de resultaten met *C* 1 en *C* 2 verkregen. De hoeveelheid glas van *C* 2, vergeleken met dat van *C* 1, was zeer verschillend. Bovendien laat de zeer kleine warmtecapaciteit van de calorimeters bij hogere temperaturen zeer weinig over voor een aandeel van het glas daarin.

Van de vele metingen met *C* 1 verricht waren alleen die van de eerste meetdag te gebruiken. De soortelijke warmte van het zout bleek na iedere meetdag groter te worden, zodat na enige meetdagen de soortelijke warmte 20 tot 30 % was gestegen. Nadat alle mogelijke foutenbronnen waren onderzocht, moest de conclusie worden getrokken dat dehydratie van het zout de oorzaak van dat verschijnsel was. Bij de metingen met *C* 2 werd een nieuw stuk zout gebruikt en nu was de ellipsoïde opgesloten in een atmosfeer van helium. De resultaten van *C* 2 komen zeer goed overeen met die van de eerste meetdag van *C* 1. Wil men in de toekomst bevredigende metingen, bij de allerlaagste temperaturen, met dit zout verkrijgen en het geldt waarschijnlijk ook voor andere kristalwaterhoudende zouten, dan zal men dehydratie van het zout moeten tegengaan, bijv. met de methode door ons toegepast.

Bij het zoeven vermelde onderzoek naar de mogelijke invloed van verschillende foutenbronnen viel ons uit numerieke berekeningen het volgende op (Simon wees hier reeds op). Meet men het gemiddelde van $1/T$ van een paramagnetisch zout en is de soortelijke warmte van deze stof voor te stellen door A/T^2 , dan zal, hoe willekeurig voor en na het stoken de temperatuurverdeling is, altijd de juiste waarde van de soortelijke warmte gevonden worden. Voor een groot temperatuurgebied is de soortelijke warmte van vele paramagnetische zouten inderdaad voor te stellen als A/T^2 en wordt ook het gemiddelde van $1/T$ bepaald door de susceptibiliteitsmetingen. Bij de door ons gebruikte manier van susceptibiliteitsmeting door middel van drie spoelen wordt het gemiddelde van $1/T$ slechts met enige benadering bepaald omdat het midden-gedeelte van de ellipsoïde zwaarder wordt geteld. We weten echter uit metingen van Shire en Allen dat temperatuurverschillen in een éénkristal groter dan 0.002 graad boven 0.1°K onwaarschijnlijk zijn. Ook uit onze eigen metingen volgt, dat de oververhitting van het zout, als tenminste vloeibaar helium aanwezig

is, na het stoken binnen redelijke tijd verdwenen is, zodat men een uniforme temperatuur moet verwachten.

d. Discussie.

Zoals in Hoofdstuk II reeds werd afgeleid, kan de soortelijke warmte die uit de theorie van van Vleck volgt worden voorgesteld door $C = C_e + C_m$. Zowel C als $C_m T^2$ zijn functies van T/a , waarbij $a = \delta/k$ de afstand is waarin het grondniveau van het Cr-ion wordt gesplitst als gevolg van het inhomogene elektrische veld van de omringende ionen. We berekenden zowel C_e als $C_m T^2$ als functies van T/a uit verg. (5) en (8). Een voorlopige waarde van C_m als functie van T werd hieruit verkregen door voor a de door Du Pré (11) gevonden waarde 0.262 graad aan te nemen. De zo voor C_m berekende waarde trokken we af van de experimentele waarde van C , hierbij afziende van het verschil tussen T en T^* . We vergeleken de aldus verkregen waarde van $(C_{exp} - C_m)_{voorlopig}$ tegen T met C_e tegen T/a . Uit de waarden van de abscissen behorende bij dezelfde ordinaat volgt a . Voor het temperatuurgebied waar a praktisch constant is, bepaalden we het gemiddelde van a . Met deze waarde werd C_m opnieuw berekend en nagegaan of deze nieuwe waarde veranderingen in a opleverde. Deze veranderingen waren zo klein dat van een derde benadering kon worden afgezien. Aldus verkregen we de splitsingsparameter

$$\alpha = \delta/k = 0.258 \text{ graad.}$$

De met deze waarde van a berekende $C = C_e + C_m$, zie verg. (5) en (8), is in fig. 13 getekend. Zeer duidelijk blijkt een goede overeenstemming tussen de theoretische en de experimentele waarden voor de soortelijke warmte boven 0.3°K, zodat voor dit gebied de theorie de soortelijke warmte goed voorspelt.

Beneden 0.25°K bestaat een duidelijk verschil tussen experiment en theorie. We zullen daar nog op terugkomen, zullen echter eerst een vergelijking met andere experimenten maken.

Gorter met zijn medewerkers, Dijkstra, van Paemel en Broer, bepaalden uit relaxatiemetingen bij vloeibare luchttemperatuur de splitsingsparameter. Broer (13) vond $a = 0.23$ graad.

Bij heliumtemperatuur mat Du Pré (11) (ook relaxatiemetingen) en vond $a = 0.262$ graad ± 0.005 graad.

Casimir, de Haas en de Klerk (9) vonden uit demagnetisatiemetingen dat $a = 0.27$ graad, maar latere metingen van Casimir, de Klerk en Polder (10) gaven 0.263 graad. Tussen deze laatste waarde, die van Du Pré en van ons, bestaat een bevredigende overeenstemming.

Casimir en zijn medewerkers pasten op de magnetische temperatuurschaal de correctie als gevolg van bovengenoemde splitsing toe. Deze correctie voor de susceptibiliteit brengt in rekening dat het grondniveau van het Cr-ion als gevolg van een verondersteld trigonaalveld van de omringende ionen gesplitst is in twee tweevoudig ontaarde niveau's met een afstand a van elkaar. Als gevolg van deze splitsing zal de susceptibiliteit niet meer de wet van Curie volgen, maar moet er een correctie worden toegepast. Zij vinden, dat dan de entropie als functie van T zeer goed door de theorie van van Vleck wordt voorspeld, en concluderen dat zowel de theorie juist is, als dat de correctie op de temperatuurschaal door deze correctie juist wordt weergegeven. Nu volgt er uit deze theorie nog een correctie als gevolg van de magnetische wisselwerking van de magnetische ionen (Onsager of van Vleck). Deze correctie is van dezelfde orde van grootte als de correctie voor het inhomogene elektrische veld, zodat de overeenstemming tussen de theorie en bovengenoemde metingen o.i. niet overtuigend is.

Combineren we de demagnetisatiemetingen van Casimir, de Klerk en Polder (10), die het verband tussen S en T_L^* geven, met onze soortelijke warmte-metingen, die het verband tussen c^* en T_L^* geven, dan is de thermodynamische temperatuur te berekenen als functie van de magnetische met behulp van de betrekking

$$T = \frac{c^*}{\left(\frac{dS}{dT^*}\right)}.$$

Met behulp van een formule die zo goed mogelijk het verband tussen S en T^* weergaf bepaalden we dS/dT^* en daarna bepaalden we de T . In fig. 14 geven we $T_L^* - T$ als functie van T^* .

Het is misschien mogelijk deze functie af te leiden uit de beschouwingen over de magnetische wisselwerkingen tussen de paramagnetische ionen en de plaatsverwisselingskrachten. Bij tysoniet

kon Kramers een afwijking van de wet van Curie verklaren met z.g. "Hyper-exchange" krachten. In de theorie van van Vleck, zoals deze door Hebb en Purcell voor KCr-aluin is uitgewerkt, is zulk een wisselwerking tussen de magnetische ionen geheel verwaarloosd. Het zou niet uitgesloten zijn dat aan deze wisselwerking het verschil tussen de theoretische en de experimentele waarde van de soortelijke warmte is te wijten.

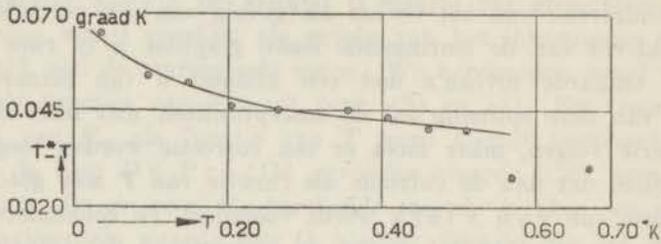


Fig. 14.

Verskil tussen de magnetische en thermodynamische temperatuur.

Het is wel duidelijk, dat voor een en hetzelfde stuk KCr-aluin zowel demagnetisatieproeven als soortelijke-warmte-metingen moeten worden verricht, alvorens we zeker kunnen zijn van deze correctie in de formule van de susceptibiliteit. We hebben daarom met onze calorimeter ook enige pogingen in deze richting gedaan, strandden echter op moeilijkheden die de constructie van een geheel nieuwe calorimeter nodig zouden maken. We bezaten echter geen stuk zout van voldoende grootte om hierop verder door te kunnen gaan.

Het heeft o.i., voor dat deze correctie vast staat, geen zin om de soortelijke warmte in de thermodynamische temperatuurschaal om te rekenen. Dit is eenvoudig te doen met behulp van de betrekking $c = c^* \frac{dT^*}{dT}$. Wel zagen we, dat de splitsingsparameter kleiner wordt ($a =$ ongeveer 0.24 graad) wanneer we deze correctie op de temperatuurschaal toepasten.

Nadat het voorgaande reeds was geschreven, werden ons door de heren Bleaney en Simon de door hen verkregen resultaten voor de soortelijke warmte van KCr-aluin toegezonden.

Zij verwarmden, na afkoeling door middel van demagnetisatie, een stuk KCr-aluin continu met γ -stralen en bepaalden de snelheid

waarmee de temperatuur steeg. Deze stijgsnelheid is omgekeerd evenredig met de soortelijke warmte, want $dQ \cdot \Delta t = c^* \cdot \Delta T^*$, waarin dQ aan een constante gelijkgesteld mag worden, zodat de soortelijke warmte op deze constante na bepaald is. Uit demagnetisatiemetingen werd de entropie als functie van T^* bepaald. Maakt men nu gebruik van de relatie

$$T = \frac{c^*}{\left(\frac{dS}{dT^*}\right)}$$

dan kan bij iedere waarde van T^* de bijbehorende T berekend worden, op de constante factor in c^* na. Deze constante factor verkregen ze door voor $T^* > 0.5 T^* = T$ te stellen.

In grafiek 13 hebben we punten afgelezen uit de door Bleaney en Simon opgezonden grafieken uitgezet. Boven 0.25°K is, binnen de meetnauwkeurigheid, die zij op 10 % schatten, goede overeenstemming met onze resultaten. Beneden 0.25°K volgen deze resultaten van Bleaney en Simon zeer redelijk de theoretische kromme, berekend volgens de theorie van van Vleck, voor de soortelijke warmte. Het is moeilijk met de gegevens die ons op het moment ter beschikking staan te beslissen welke resultaten het meest met de werkelijkheid in overeenstemming zijn.

Bagguley en Griffiths (58) bepaalden, door middel van absorptiemetingen van cm-golven door KCr-aluïn bij kamertemperatuur, dat de splitsing van het laagste energieniveau 0.12 cm^{-1} is. Hieruit volgt, dat $a = 0.173$ graad, een zeer lage waarde vergeleken met de uitkomsten van de experimenten bij lage temperaturen. Zij menen het verschil te mogen wijten aan een verandering van het elektrische veld, van de omringende ionen, met de temperatuur. Dit zou dan ook een verklaring geven voor het verschil in uitkomst tussen de metingen bij vloeibare stikstoftemperaturen en bij vloeibaar heliumtemperaturen.

HOOFDSTUK VII.

WARMTEGELEIDING VAN GLAS EN VAN KCr-ALUIN.

a. Warmtegeleiding van glas.

Alvorens we overgingen tot de constructie van de calorimeter *C 2* onderzochten we de oorzaken van de warmtelekken naar *C 1* (zie blz. 40). We kwamen toen tot het vermoeden, dat de voornaamste oorzaak voor het warmtelek de warmtegeleiding door het glas zou zijn. Aangezien we van plan waren met nog minder zout te gaan werken dan we reeds deden, kwam het ons noodzakelijk voor gegevens over de warmtegeleiding van glas, bij heliumtemperatuur, te verkrijgen. We construeerden daarom een eenvoudig apparaat dat ons, met voldoende nauwkeurigheid, die gegevens zou verstrekken.

In principe is de werkwijze als volgt te beschrijven. In een van beneden afgesloten buis, die door een vloeistofbad is omgeven, is tot zekere hoogte vloeistof gecondenseerd. Stookt men binnenin, dan zal wanneer een stationnaire toestand is bereikt alle toegevoerde warmte door de glaswand naar het bad worden afgevoerd. Uit het verschil in dampspanning van badvloeistof en de vloeistof in het buisje kan het temperatuurverschil worden berekend. Is het oppervlak en de dikte van de glaswand waardoor de warmte wordt geleid bekend, dan kan de warmtegeleidingscoëfficiënt worden berekend.

Fig. 15 stelt het apparaat voor. Om randcorrecties te elimineren werden twee buisjes *A 1* en *A 2* gebruikt. Twee dubbelwandige buizen *B 1* en *B 2* leiden naar een differentiaalmanometer, die het mogelijk maakt het verschil in dampdruk te meten tussen de vloeistoffen in *A 1* en *A 2* en het bad. Deze buizen *B 1* en *B 2* zijn dubbelwandig om condensatie van gas boven de buisjes *A 1* en *A 2* te voorkomen. Deze dubbele wanden hebben ook het voordeel dat ze het oppervlak waardoor de warmte naar het bad wordt geleid

begrenzen, want de ruimte tussen de dubbele wanden was met lucht gevuld, zodat bij heliumtemperaturen in die ruimte een ideaal vacuum heerst. De twee buizen B_1 en B_2 zijn zo goed mogelijk hetzelfde, terwijl van A_1 en A_2 alleen de lengten verschillend

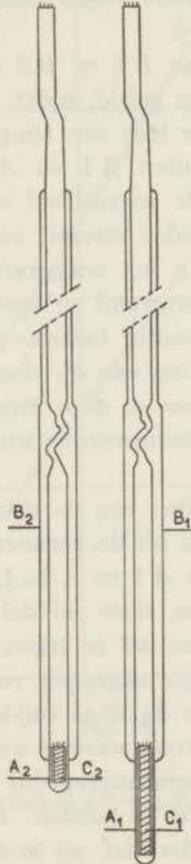


Fig. 15.

zijn, resp. 5.8 en 2 cm. De diameter van de buizen is 0.95 cm en de dikte van de glaswand is 0.091 cm. In A_1 , resp. A_2 is een constantaanstookweerstand geplaatst.

Het bleek onmogelijk helium in de buizen te condenseren terwijl de temperatuur van het bad bij het normale kookpunt van helium was. Nadat de laagste temperatuur die we konden bereiken was

ingesteld, verliep de condensatie naar wens en we condenseerden zoveel helium, dat de vloeistof enige cm's boven de overgang van $A 1$ naar $B 1$ en van $A 2$ naar $B 2$ stond. Bij een badtemperatuur van 1.169°K deden we enige metingen. Daarna werd, om de grote pomp te sparen, een kleinere pomp aangezet zodat toen de badtemperatuur 1.324°K werd.

Door de binnenwand van $B 1$ en $B 2$ zal er steeds warmte van boven naar beneden worden geleid, zodat, zelfs al stuurden we geen stroom door $C 1$ of $C 2$, er toch een temperatuurverschil tussen de vloeistoffen binnen en buiten $A 1$ en $A 2$ ontstond. Omdat $B 1$ en $B 2$ identiek zijn, zal de hoeveelheid warmte W_0 die langs zulk een binnenwand naar beneden stroomt voor beide buizen hetzelfde zijn. W_0 zal afhangen van het temperatuurverschil tussen boven- en onderzijde van de binnenwand en omdat de badvloeistof regelmatig daalt, zal W_0 regelmatig toenemen. Daarom werd geregeld het verschil in dampspanning van de vloeistoffen binnen en buiten de buizen gemeten, wanneer er geen stroom door de weerstanden loopt. Uit deze dampspanningsverschillen werd voor beide buizen ΔT_0 berekend.

Voor verschillende waarden van de stookstroom werd het temperatuurverschil ΔT berekend uit de gemeten verschillen in de dampspanning binnen en buiten $A 1$ en $A 2$. In fig. 16 zetten we tegen elkander uit: de door ons, door middel van de stookweerstand, toegevoerde energie W tegen ΔT en tegen $\Delta T - \Delta T_0$. De krommen die $W - T$ voorstellen, zijn nagenoeg recht en zijn zo te extrapoleren dat ze elkander op de W -as snijden. Uit het snijpunt met de W -as is af te lezen hoeveel warmte we aan de vloeistof moeten onttrekken om geen temperatuurverschil aan weerszijden van de wanden van $A 1$ en $A 2$ over te houden. Dit is dus net de hoeveelheid warmte W_0 die zonder dat we stoken naar beneden wordt geleid. De kromming van de $W - \Delta T$ kromme is waarschijnlijk aan de volgende oorzaken toe te schrijven. W_0 is afhankelijk van de temperatuur van de vloeistof in $A 1$ en $A 2$. Wordt ΔT groter, dan is de temperatuur in $A 1$ en $A 2$ hoger, zodat de warmte die van boven langs de binnenwand geleid wordt kleiner is, en wij dan meer warmte moeten toevoeren om hetzelfde temperatuurverschil over de wand van $A 1$ of $A 2$ te verkrijgen, vergeleken met het geval dat W_0 constant was. Ook de gemiddelde temperatuur van

de glaswand zal hoger zijn bij grotere waarden van ΔT en omdat dan de warmtegeleidingscoëfficiënt van het glas groter is, levert dit hetzelfde. Deze twee oorzaken hadden echter niet zulk een groot gevolg dat we er correcties voor aanbrachten.

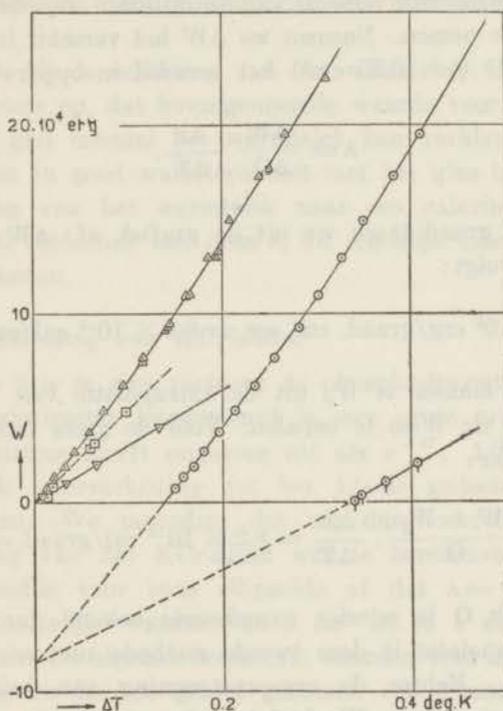


Fig. 16.

○	grote buis	} $T_{\text{bad}} = 1,324^{\circ}\text{K}$
△	" " abscissa $\Delta T - \Delta T_0$	
□	" " " "	} $T_{\text{bad}} = 1,169^{\circ}\text{K}$
○	kleine buis	} $T_{\text{bad}} = 1,324^{\circ}\text{K}$
▽	" " " "	

Resultaten.

Voor iedere buis geldt de volgende betrekking:

$W + W_0 = \lambda \cdot O \cdot \Delta T / \Delta x$, waarin λ is de coëfficiënt van de warmtegeleiding van het glas, O het werkzame oppervlak van de

glaswand waardoor de warmte wordt geleid en Δx de dikte van die wand.

Er zijn twee manieren om λ te bepalen:

De eerste manier is W_0 te elimineren door bij dezelfde ΔT -waarde voor beide buizen het verschil van beide leden van bovengenoemde vergelijking te nemen. Noemen we ΔW het verschil in toegevoerde warmte en ΔO ($= 10.75 \text{ cm}^2$) het verschil in oppervlak, dan is

$$\lambda = \frac{\Delta W}{\Delta O} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta T}$$

Bij $\Delta T = 0.4$ graad lazen we uit de grafiek af: $\Delta W = 16.8 \times 10^4$ erg en dan volgt:

$$\lambda = 3.5 \times 10^5 \text{ erg/graad. cm. sec} = 8.3 \times 10^{-5} \text{ cal/graad. cm. sec.}$$

De tweede manier is W_0 uit de extrapolatie van de $W - \Delta T$ -kromme naar de W -as te bepalen. Voor de grote buis vonden we op deze manier:

$$\lambda = \frac{W + W_0}{O} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta T} = 8.2 \times 10^{-5} \text{ cal/graad. cm. sec.}$$

Het oppervlak O is minder nauwkeurig bekend dan ΔO en ook door de extrapolatie is deze tweede methode niet zo betrouwbaar als de eerste. Echter de overeenstemming van beide methodes geeft meer vertrouwen. We besloten, dat voor normaal Thüringer-glas, waaruit de buizen *A 1* en *A 2*, en waaruit ook onze calorimeters zijn gemaakt, bij 1.3°K de warmtegeleidingscoëfficiënt is $8 \cdot 10^{-5}$ cal/graad. cm. sec.

Deze waarde is veel kleiner dan men uit een extrapolatie van gegevens bij hogere temperaturen zou verwachten. Vergelijk bijv. Eucken (54), die voor verschillende glassoorten tot vloeibare lucht-temperaturen, en Stephen (55), die aan pyrexglas bij vloeibare lucht-temperaturen mat.

Wij hebben bij onze berekening de mogelijkheid van een temperatuursprong buiten beschouwing gelaten. Zulk een temperatuursprong, die zou moeten optreden bij de overgang van vloeibaar helium naar het glas en omgekeerd, is voor normale vloeistoffen

zeker te verwaarlozen. Bij helium II kunnen we daar niet geheel zeker van zijn.

Zoals we reeds vermeldden, maten we enige punten bij een iets lagere temperatuur en ofschoon we geen betrouwbaar resultaat verkregen, tonen de punten aan dat de warmtegeleiding nog kleiner wordt.

Het viel ons bij de schatting van het warmtelek voor verschillende calorimeters op, dat bovengenoemde waarde voor de warmtegeleiding van glas meestal het warmtelek kan verklaren, als tenminste het zout in goed warmtecontact met het glas is. Voor een eerste schatting van het warmtelek naar een calorimeter is het daarom meestal voldoende met deze λ , die eigenlijk alleen bij 1.3°K juist is, te rekenen.

b. Warmtegeleiding van KCr-aluin.

Zoals in fig 9 is te zien vertoont de phosphorbronsthermometer, wanneer de calorimeter leeggepompt is, een grote oververhitting. Deze oververhitting sterft ongeveer uit als e^{-kt} . $1/k$ is dus de tijd waarin de oververhitting tot het $1/e$ -de gedeelte van zijn waarde afneemt. We meenden, dat uit deze oververhitting de warmtegeleiding van het KCr-aluin was te berekenen. Professor Kramers leidde voor onze ellipsoïde af dat $\lambda = 0.0061 \cdot cb^2$, waarin c de soortelijke warmte van 1 cm³ is, en b de straal van het aequatorvlak. De hiermee berekende waarden voor de λ spreiden nogal, maar geven in het geheel genomen een constante waarde voor de warmtegeleidingscoëfficiënt. Zeer waarschijnlijk moet dit aan het slechte warmtecontact tussen het zout en de thermometerdraad worden toegeschreven.

Bij de calorimeter C 2, zie fig. 12, valt na het stoken een oververhitting van de magnetische thermometer waar te nemen. Ook deze oververhitting sterft, bij benadering althans, uit als een e -macht. Gebruiken we weer bovengenoemde formule om λ te berekenen, dan kan tussen 0.1 en 0.2°K de warmtegeleidingscoëfficiënt worden voorgesteld door: $\lambda = 2 \cdot 10^{-4} \cdot T^{2.4}$ cal/graad. cm. sec. Hieraan durven we echter geen grote nauwkeurigheid toe te schrijven. Kürti, Rollin en Simon (27) vonden bij 0.18°K dat $\lambda = 2.3 \cdot 10^{-5}$ cal/graad. cm. sec; dit is ongeveer $5 \times$ groter dan wij bij die temperatuur vonden.

Tenslotte betuig ik mijn erkentelijkheid jegens de wetenschappelijke en technische staf van het Kamerlingh Onnes laboratorium voor de hulp en adviezen bij het bouwen van de apparatuur en de metingen verkregen. Zeer speciaal denk ik daarbij aan H. Zierfuss, nat. phil. drs, die mij enige jaren terzijde stond, en aan de technicus eerste klasse A. Ouwkerk en de chef-glasblazer H. Kuipers.

LITERATUUR.

- (1) P. Debije, *Ann. Physik.*, **81**, 1154, 1926.
- (2) W. F. Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1864, 1927.
- (3) W. F. Giauque and D. P. MacDougall, *Phys. Rev.*, **43**, 768, 1933.
- (4) W. J. de Haas, E. C. Wiersma and H. A. Kramers, *Phys. 's Grav.*, **13**, 175, 1933.
- (5) J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **5**, 320, 1937.
- (6) H. B. G. Casimir, *Magnetism and Very Low Temperatures*, 1940, *Cambr. Univ. Press*.
- (7) W. J. de Haas and C. J. Gorter, *Proc. Roy. Acad., Amsterdam*, **33**, 676, 1930. *Comm. Leiden N^o. 208c*.
- (8) C. J. Gorter, W. J. de Haas and J. van den Handel, *Proc. Roy. Acad., Amsterdam*, **36**, 158, 1933. *Comm. Leiden N^o 222d*.
- (9) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas and D. de Klerk, *Phys. 's Grav.*, **6**, 365, 1939. *Comm. Leiden N^o. 256c*.
- (10) H. B. G. Casimir, D. de Klerk and D. Polder, *Phys. 's Grav.*, **7**, 737, 1940. *Comm. Leiden N^o. 261a*.
- (11) F. K. du Pré, *Phys. 's Grav.*, **7**, 79, 1940. *Comm. Leiden N^o. 258c en Acad. proefschrift, Leiden 1940*.
- (12) H. B. G. Casimir, F. K. du Pré and D. Bijl, *Phys. 's Grav.*, **8**, 449, 1941.
- (13) Zie: L. J. F. Broer, *Acad. proefschrift*, p. 145, Amsterdam 1945.
- (14) M. H. Hebb and E. M. Purcell, *J. Chem. Phys.*, **5**, 338, 1937.
- (15) R. Serber, *Phys. Rev.*, **43**, 1011, 1933.
- (16) Z. W. Ku, *Phys. Zs.*, **41**, 291, 1940.
- (17) H. Lipson and C. A. Beevers, *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **148**, 664, 1935.
- (18) H. A. Kramers, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, **33**, 959, 1930.
- (19) N. Kürti and F. Simon, *Phil. Mag.*, **26**, 849, 1938.
- (20) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1486, 1936.
- (21) W. H. Keesom, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, **35**, 136, 1932. *Comm. Leiden N^o. 219a*.
- (22) B. S. Blaisse, A. H. Cooke and R. A. Hull, *Phys. 's Grav.*, **6**, 231, 1939.
- (23) A. H. Cooke and R. A. Hull, *Nature London*, **143**, 799, 1933.
- (24) B. G. Lasarev and B. N. Esselson, *J. Phys. U.S.S.R.*, **4**, 383, 1941. (Zie *Phys. Ber.* 1941.)

- (25) J. G. Daunt and K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. London, 170, 423, 439, 1939.
- (26) P. Strelkov, J. Exp. Theor. Phys., U. S. S. R., 10, 1225, 1940. (Zie Phys. Ber. 1942.)
- (27) N. Kürti, B. V. Rollin and F. Simon, Phys. 's Grav., 3, 266, 1936.
- (28) E. S. Shire and J. F. Allen, Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 301, 1938.
- (29) N. Kürti and F. Simon, Nature London, 135, 763, 1935.
- (30) J. F. Allen and E. S. Shire, Nature London, 139, 878, 1937.
- (31) W. F. Giaouque, J. W. Stout and C. W. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1053, 1938.
- (32) H. van Dijk, W. H. Keesom and J. P. Steller, Phys. 's Grav., 5, 625, 1938. Comm. Leiden N°. 252g.
- (33) W. Heitler and E. Teller, Proc. Roy. Soc., London, 155, 629, 1936.
- (34) S. Zlunitzin und I. Saveljev, J. Techn. Phys. U. S. S. R., 9, 805, 1939.
- (35) N. Kürti and F. Simon, Proc. Roy. Soc. London, 149, 152, 1935.
- (36) W. F. Giaouque and D. P. MacDougall, Phys. Rev., 47, 885, 1935.
- (37) A. H. Cooke and R. A. Hull, Proc. Roy. Soc. London 162, 404, 1937.
- (38) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas and D. de Klerk, Phys. 's Grav., 6, 255, 1939. Comm. Leiden N°. 256b.
- (39) J. A. Kok, Acad. proefschrift, Leiden 1935.
- (40) M. Knudsen, Ann. Physik., 34, 593, 1911.
- (41) W. H. Keesom, Helium, 1942, Elsevier.
- (42) R. Bleaney and F. Simon, Trans. Far. Soc., 35, 1205, 1939.
- (43) H. Kamerlingh Onnes, Trans. Far. Soc., 18, N°. 53, 1922. Comm. Leiden N°. 159.
- (44) P. van der Leeden, Acad. proefschrift, Leiden 1940.
- (45) Th. Biermasz, Acad. proefschrift, Leiden 1938.
- (46) W. J. de Haas and E. C. Wiersma, Phys. 's Grav., 2, 81, 1935. Comm. Leiden N°. 236a.
- (47) H. van Dijk and W. H. Keesom, Phys. 's Grav., 7, 970, 1940. Comm. Leiden N°. 260b.
- (48) G. Schmidt and W. H. Keesom, Phys. 's Grav., 4, 971, 1937. Comm. Leiden N°. 250c.
- (49) J. Kistemaker, Acad. proefschrift, Leiden 1945.
- (50) R. Bleaney and R. A. Hull, Proc. Roy. Soc. London, 178, 74, 1941.
- (51) W. H. Keesom and W. P. Lignac, Comm. Leiden Suppl. N°. 90c.
- (52) W. H. Keesom and W. K. Westmijze, Phys. 's Grav., 8, 1044, 1941.
- (53) J. Becquerel et W. J. de Haas, VIIde Congrès Inst. Int. du Froid N°. 22, Comm. Leiden, Suppl. N°. 81a.

- (54) A. Eucken, Ann. Physik. (4), 34, 185, 1911.
 (55) R. W. R. Stephen, Phil. Mag. (7), 14, 897, 1932.
 (56) W. Nernst, Berl. Sitz. Ber., 262, 306, 1910. Ann. Physik. (4), 36, 395, 1911.
 (57) A. Eucken, Phys Zs., 10, 586, 1910.
 (58) D. M. S. Bagguley and J. H. E. Griffiths, Nature London, 160, 532, 1947.
 (59) H. B. G. Casimir, Phys. 's Grav., 6, 156, 1939. Comm. Leiden Suppl. N°. 85c.

STELLINGEN

I.

Benediks schrijft de bijzondere eigenschappen van He II toe aan de aanwezigheid van α -deeltjes in de vloeistof. Deze opvatting is in strijd met vele experimenten.

C. Benediks, Comptes Rendues (Paris) 224, 1701, 1947.

II.

Glazen capillairen die bij kamertemperatuur bestand moeten zijn tegen drukken van enige honderden atmosferen kunnen beter uit „zacht” dan uit „hard” glas worden vervaardigd.

III.

De conclusie van van Itterbeek dat bij de actieve adsorptie van zuurstof aan zilver een laag ter dikte van ongeveer tien moleculen wordt gevormd is aanvechtbaar.

A. van Itterbeek, Mededelingen Kon. Vlaamsche Acad. v. Wetensch. 8, 5, 1946.

IV.

De formule, die door Taylor en Siekmann wordt afgeleid voor de snelheid waarmee een gas aan een homogeen oppervlak wordt geadsorbeerd in het geval dat de graad van bedekking klein is, kan op eenvoudige manier worden uitgebreid tot elke graad van bedekking.

H. S. Taylor and D. V. Siekmann, Journal Am. Chem. Soc. 54, 602, 1932.

V.

Door mechanisch contact is een goede warmteoverdracht tussen twee voorwerpen beneden $0,6^{\circ}\text{K}$ niet verzekerd.

Blz. 46 en 49 van dit proefschrift.

VI.

Metingen boven 1°K kunnen bijdragen tot de verklaring en tot het vinden van middelen ter vermindering van ongewenste warmte-toevoer naar voorwerpen beneden 1°K .

Blz. 40 en volgende van dit proefschrift.

VII.-

In de boeken over analytische meetkunde vindt men doorgaans de volgende definitie van brandpunten: Brandpunten van een kegelsnede (algebraïsche kromme) zijn de in het eindige gelegen snijpunten van de raaklijnen die uit de isotrope cirkelpunten I_1 en I_2 aan de kegelsnede (algebraïsche kromme) kunnen worden getrokken. Het verdient aanbeveling hieraan steeds een onderscheiding in gewone en singuliere brandpunten toe te voegen.

Barreau blz. 227, 1928.

Rutgers 1, 237, 1933.

VIII.

Ten onrechte is Smits van mening dat de structuur van de ijsachtige vorm van SO_3 „volkomen onopgelost” is.

A. Smits, Mededelingen v. d. Kon. Vlaamsche Acad. v. Wetensch. 8, 7, 1946.

R. Westrik, Acad. Proefschrift A'dam 1941.

R. Westrik en C. H. Mac Gillavry, Rec. trav. chim. 60, 795, 1941.

IX.

Bij stoffen met een spinelstructuur treden dikwijls afwijkingen op van de regel dat de aard van de omringing bepaald wordt door de verhouding van de stralen van kation en anion.

Bijvoet en Kolkmeijer, Röntgenanalyse van kristallen, blz. 190; Centen Uitg.-Mij. 1938.

X.

Voor de viscositeit van gassen, gemeten met de schommelende schijf, leidt M a e W o o d een correctie af die in tegenspraak is met zijn eigen en met metingen van anderen aan waterstof.

G. E. M a e W o o d, Comm. Leiden Suppl. No. 84 e, formule (30).

XI.

Het is gewenst na te gaan of de verlaging van de entropie als functie van het aangelegde magneetveld voor KCr-aluin in het gebied tussen 1° en 2°K voldoende nauwkeurig wordt weergegeven door de formule:

$$\frac{S}{R} = \alpha \cot hyb \cdot \alpha - 4\alpha \cot hyb \cdot 4\alpha + \ln \frac{\sin hyb \cdot 4\alpha}{\sin hyb \cdot \alpha}$$

waarin:

$$\alpha = \frac{\mu_B H}{kT}.$$

