

14K
99

45

THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN HELIUM
IN DE OMGEVING VAN HET λ -PUNT

J. KISTEMAKER

UNIVERSITEIT LEIDEN
BIBLIOTHEEK
2300 PA LEIDEN
Tel: 071 - 527 43 96 / 67

Universiteit Leiden



1 481 169 4

THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN HELIUM
IN DE OMGEVING VAN HET λ -PUNT

1875

THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN HELIUM
IN DE OMGEVING VAN HET λ -PUNT

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNI-
FICUS DR. B. G. ESCHER, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 21 NOVEMBER 1945,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JACOB KISTEMAKER

GEBOREN TE KOLHORN



MUSEUMNEDER OPHOUDING LIBRARY
LEIDEN.

THEMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN
VAN HELIUM
IN DE DRUKTOEG VAN HET VLIJF

ACHTENDE DEEL
VAN DE VERHANDELINGEN
VAN DE KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN EN
KUNSTEN
TE AMSTERDAM
BIBLIOTHEEK VAN DE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN EN
KUNSTEN
DE WETENSCAPPELIJKE
BOEKHANDELING VAN DE
KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN EN
KUNSTEN
TE AMSTERDAM
1892

WETENSCAPPELIJKE
BOEKHANDELING VAN DE
KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN EN
KUNSTEN
TE AMSTERDAM

WETENSCAPPELIJKE
BOEKHANDELING VAN DE
KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN EN
KUNSTEN
TE AMSTERDAM



AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN VROUW

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

CONTENTS

Introduction by the author of the first part of the work

1. The author of the first part of the work	1
2. The author of the second part of the work	2
3. The author of the third part of the work	3
4. The author of the fourth part of the work	4
5. The author of the fifth part of the work	5
6. The author of the sixth part of the work	6
7. The author of the seventh part of the work	7
8. The author of the eighth part of the work	8
9. The author of the ninth part of the work	9
10. The author of the tenth part of the work	10
11. The author of the eleventh part of the work	11
12. The author of the twelfth part of the work	12
13. The author of the thirteenth part of the work	13
14. The author of the fourteenth part of the work	14
15. The author of the fifteenth part of the work	15
16. The author of the sixteenth part of the work	16
17. The author of the seventeenth part of the work	17
18. The author of the eighteenth part of the work	18
19. The author of the nineteenth part of the work	19
20. The author of the twentieth part of the work	20
21. The author of the twenty-first part of the work	21
22. The author of the twenty-second part of the work	22
23. The author of the twenty-third part of the work	23
24. The author of the twenty-fourth part of the work	24
25. The author of the twenty-fifth part of the work	25
26. The author of the twenty-sixth part of the work	26
27. The author of the twenty-seventh part of the work	27
28. The author of the twenty-eighth part of the work	28
29. The author of the twenty-ninth part of the work	29
30. The author of the thirtieth part of the work	30

Promotor:

Prof. Dr H. A. KRAMERS

CONTENTS II

1. The author of the first part of the work	1
2. The author of the second part of the work	2
3. The author of the third part of the work	3
4. The author of the fourth part of the work	4
5. The author of the fifth part of the work	5
6. The author of the sixth part of the work	6
7. The author of the seventh part of the work	7
8. The author of the eighth part of the work	8
9. The author of the ninth part of the work	9
10. The author of the tenth part of the work	10
11. The author of the eleventh part of the work	11
12. The author of the twelfth part of the work	12
13. The author of the thirteenth part of the work	13
14. The author of the fourteenth part of the work	14
15. The author of the fifteenth part of the work	15
16. The author of the sixteenth part of the work	16
17. The author of the seventeenth part of the work	17
18. The author of the eighteenth part of the work	18
19. The author of the nineteenth part of the work	19
20. The author of the twentieth part of the work	20
21. The author of the twenty-first part of the work	21
22. The author of the twenty-second part of the work	22
23. The author of the twenty-third part of the work	23
24. The author of the twenty-fourth part of the work	24
25. The author of the twenty-fifth part of the work	25
26. The author of the twenty-sixth part of the work	26
27. The author of the twenty-seventh part of the work	27
28. The author of the twenty-eighth part of the work	28
29. The author of the twenty-ninth part of the work	29
30. The author of the thirtieth part of the work	30

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

I N H O U D.

	Blz.
Inleiding en overzicht der verrichte onderzoekingen	1

HOOFDSTUK I.

Onderzoekingen ter verhooging van de nauwkeurigheid in de manometrie.

§ 1. Inleiding	7
§ 2. De inhoud van de kwikmenisci	8
<i>a.</i> Methode en toestel	8
<i>b.</i> De resultaten	9
<i>c.</i> Discussie	10
§ 3. De invloed van de kwikdamp in het meettoestel	13
<i>a.</i> De diffusiegliding	14
<i>b.</i> Het drukeffect bij een stationnair diffusietoestand	16
<i>c.</i> De contrôleproeven met waterstof tegen lucht	17
<i>d.</i> Invloed van drukcorrecties en onzuiverheden op deze contrôleproeven	20
<i>e.</i> Discussie	21
<i>f.</i> De invloed op de isotherm-metingen	22
<i>g.</i> De Wet van Dalton	23
§ 4. De trekeffecten in de gelatine op de photographische plaat	23
<i>a.</i> Eigen onderzoekingen	25
<i>b.</i> Discussie	29
<i>c.</i> Normalisatie, gecombineerd met harding	30

HOOFDSTUK II.

De bouw van het toestel.

§ 1. Inleiding	32
§ 2. De bouw van het toestel om den druk te meten	33
§ 3. Het verloop van een drukmeting	38
§ 4. De instelling van het drukevenwicht	41

	Blz.
§ 5. De bepaling van de volumina	44
<i>a.</i> De schadelijke volumina	44
<i>b.</i> De reservoirs op lage temperatuur	46
§ 6. De bepaling van de temperaturen	47
<i>a.</i> De gebruikte thermometers	47
<i>b.</i> Het warmtegeleidingsprobleem in de glascapillairen	48

HOOFDSTUK III.

De adsorptie van helium op glas.

§ 1. Inleiding	50
§ 2. Het gebruikte toestel	51
§ 3. De meetmethode	52
§ 4. Berekening en resultaten	52
§ 5. Discussie	54
§ 6. De adsorptie-isothermen	57

HOOFDSTUK IV.

De isothermen van heliumgas van 2.7 tot 1.6° K.

§ 1. Inleiding	62
§ 2. Methode en toestel	63
<i>a.</i> De kennis van den druk	64
<i>b.</i> Over de temperatuurgelijkheid van twee isothermpunten	66
<i>c.</i> Het meetprincipe	67
§ 3. De metingen	69
§ 4. Foutendiscussie	72
§ 5. Bespreking van de resultaten	74
§ 6. Vergelijking met de theorie	77

HOOFDSTUK V.

De temperatuurschaal beneden het λ -punt.

§ 1. Inleiding	81
§ 2. De dampspanningsmetingen	83
§ 3. Berekening uit de isothermen	87
§ 4. Samenvatting der resultaten	89
§ 5. Discussie van mogelijke foutenbronnen bij de verschillende onderzoeken	90

HOOFDSTUK VI.

De verdampingswarmte van 0 tot 5.2° K en de waarde van de chemische constante.

	Blz.
§ 1. Inleiding	95
§ 2. De verdampingswarmte bij het absolute nulpunt	95
§ 3. De temperatuurschaal boven en beneden het λ -punt	
a. Algemeene critiek aan de hand van $r_{T=0}$	103
b. De dampspanningsformule voor He II	105
§ 4. Over de chemische constante i	107
§ 5. De verdampingswarmte r_T van 0 tot 4.2° K	109
§ 6. De verdampingswarmte van 4.2 tot 5.2° K	111
§ 7. Nabeschouwing	112
Summary	114
Literatuur	117
Stellingen	121



INHALT

I. Einleitung	
1. Die Bedeutung der Arbeit	1
2. Die Aufgaben der Arbeit	2
3. Die Organisation der Arbeit	3
4. Die Methoden der Arbeit	4
5. Die Ergebnisse der Arbeit	5
6. Die Verantwortung der Arbeit	6
7. Die Zusammenarbeit der Arbeit	7
8. Die Entwicklung der Arbeit	8
9. Die Zukunft der Arbeit	9
10. Die Bedeutung der Arbeit für die Gesellschaft	10
11. Die Bedeutung der Arbeit für die Menschheit	11
12. Die Bedeutung der Arbeit für die Natur	12
13. Die Bedeutung der Arbeit für die Kunst	13
14. Die Bedeutung der Arbeit für die Wissenschaft	14
15. Die Bedeutung der Arbeit für die Religion	15
16. Die Bedeutung der Arbeit für die Philosophie	16
17. Die Bedeutung der Arbeit für die Politik	17
18. Die Bedeutung der Arbeit für die Wirtschaft	18
19. Die Bedeutung der Arbeit für die Kultur	19
20. Die Bedeutung der Arbeit für die Zivilisation	20

INHALT

II. Die Bedeutung der Arbeit	
1. Die Bedeutung der Arbeit für die Menschheit	1
2. Die Bedeutung der Arbeit für die Natur	2
3. Die Bedeutung der Arbeit für die Kunst	3
4. Die Bedeutung der Arbeit für die Wissenschaft	4
5. Die Bedeutung der Arbeit für die Religion	5
6. Die Bedeutung der Arbeit für die Philosophie	6
7. Die Bedeutung der Arbeit für die Politik	7
8. Die Bedeutung der Arbeit für die Wirtschaft	8
9. Die Bedeutung der Arbeit für die Kultur	9
10. Die Bedeutung der Arbeit für die Zivilisation	10

INHALT

III. Die Organisation der Arbeit	
1. Die Organisation der Arbeit	1
2. Die Methoden der Arbeit	2
3. Die Ergebnisse der Arbeit	3
4. Die Verantwortung der Arbeit	4
5. Die Zusammenarbeit der Arbeit	5
6. Die Entwicklung der Arbeit	6
7. Die Zukunft der Arbeit	7

INLEIDING EN OVERZICHT DER VERRICHTE ONDERZOEKINGEN.

De laatste jaren is een groeiende belangstelling te constateeren voor de viriaal-coëfficiënten van gasvormig helium. Deze belangstelling is zoowel thermometrisch als theoretisch. De kern van dit proefschrift wordt gevormd door een onderzoek naar deze coëfficiënten in de buurt van het λ -punt. Daarnevens en naar aanleiding hiervan, is er een onderzoek gedaan naar de adsorptie en de temperatuurschaal in dit gebied. Tenslotte is een goede berekening van de verdampingswarmte van vloeibaar helium mogelijk gebleken.

De thermometrische toepassing van de viriaal-coëfficiënten bestaat in de eerste plaats hierin, dat wij een goede reductie kunnen uitvoeren van de normale heliumgasschaal op de Avogadro-schaal. Daarnaast denken wij ook aan de thermodynamische discussie van de dampspanning van het vloeibare helium, waarvoor een nauwkeurige kennis van de tweede en derde viriaal-coëfficiënten vereischt is. Bovendien bieden de isothermen door extrapolatie naar een dichtheid nul een mogelijkheid tot controle van de gebruikte temperatuurschaal, welke gefundeerd is op directe dampspanningsmetingen. Op deze wijze is een controle van de temperatuurschaal 1937 mogelijk gebleken met behulp van de metingen van Keesom en Walstra en met die in dit proefschrift besproken.

De theoretische belangstelling spruit voort uit de inzichten, die de kennis van de tweede viriaal-coëfficiënt geeft in de wisselwerking van twee helium atomen onderling. Daar komt nog bij dat het heliumgas het eenige gas is dat experimenteel kan openbaren, aan welke statistiek het gehoorzaamt, nl. aan de klassieke Maxwell—Boltzmann, aan de Bose—Einstein of aan de Fermi—Dirac statistiek. De theorie leert, dat helium aan de Bose—Einstein statistiek gehoorzaamt en dat deze een karakteristieke invloed op de tweede viriaal-coëfficiënt heeft.

Deze gezamenlijke redenen maakten het gewenscht de isothermen van het heliumgas bij zoo laag mogelijke temperaturen te bepalen.

Na de eerste pogingen in deze richting door Kamerlingh Onnes en Boks in 1924, die vier isothermen maten vanaf 4.225 tot

2.468° K, volgden de nieuwere metingen van Keesom en Kraak in 1935 bij 4.221, 3.105 en 2.583° K en daarna in 1940 door Keesom en Walstra bij 4.245, 3.721 en 2.610° K. Boven de 3° K is er in het algemeen een zeer goede overeenstemming tusschen de verschillende onderzoekers. Daarbeneden komen wij echter blijkbaar in het gebied, waar men aan de grens van de meetnauwkeurigheid komt, zoodat de genoemde onderzoekers geen van allen verder dan ongeveer 2.6 K° gekomen zijn. (Bovendien wijken de oudere waarden van Kamerlingh Onnes en Boks hier tamelijk af). De oorzaak hiervoor ligt in de gebruikte meetmethode die bij allen in principe dezelfde was, nl. het bepalen van de druk in een volumemeter met daaraan verbonden klein reservoir (op lage temperatuur) aan de hand van een kathetometeraflezing van het hoogteverschil van twee kwikkolommen. Deze methode kan niet goed gebruikt worden beneden 2.6° K, daar in de omgeving van het λ -punt de condensatie zoo spoedig optreedt, dat de isothermen van het onverzadigde gas nog slechts zeer kort kunnen zijn. Het is nog slechts mogelijk twee of drie punten op deze isothermen te meten, wanneer men nog relatief noemenswaardige dichtheidsverschillen tusschen deze punten wil hebben. Het nadeel van het geringe aantal punten moet gecompenseerd worden door een verhooging van de meetnauwkeurigheid, en hier ontmoetten de vroegere onderzoekers nu beneden 2.6° K de volgende experimenteele moeilijkheden:

1e. De onzekerheid in de drukk bepaling. Tengevolge van onzekerheden in de capillaire depressies, de lichtbreking in de glazen buizen, thermomoleculaire drukeffecten, het instellen van drukevenwicht en de moeilijkheid den top van den meniscus goed af te lezen, bedraagt de onzekerheid in de drukk bepaling volgens de klassieke methode ongeveer 0.03 mm kwik. Daar de dampspanning van het vloeibare helium bij het λ -punt ongeveer 3 cm kwik bedraagt, ware het noodig de drukk meetnauwkeurigheid met een factor tien te verhoogen.

2e. De temperatuurverandering in het bad gedurende den tijd, die noodig is om een stel punten van één isotherm te meten. Wanneer men een toestel van het door Keesom en Walstra gebruikte type gebruikt, worden de verschillende dichtheden in het kleine reservoir verkregen doordat er telkens een bepaalde hoeveelheid gas in overgebracht wordt vanuit de volumemeter. Deze en andere handelingen kosten echter tijd, gedurende welken de bad temperatuur iets verloopt. Zelfs wanneer er voortdurend in het bad geroerd wordt en de damp-

druk aan den kop van de cryostaat zoo goed mogelijk constant gehouden wordt door middel van een oliemanometer en een regelbare shunt op de zuigleiding aan den cryostaat, is dit zeer hinderlijk, zooals uit de resultaten blijkt. De spreiding van de meetpunten is nl. aanzienlijk grooter dan met de meetnauwkeurigheid van den druk overeenkomt, hetgeen alleen uit onnauwkeurigheden in de temperatuur verklaard kan worden. Deze onnauwkeurigheid wordt zeer in de hand gewerkt, doordat het vloeibare helium I een slechte warmtegeleiding heeft. De warmte moet door convection worden getransporteerd, hetgeen dikwijls aanleiding geeft tot temperatuurfluctuaties in het bad, die door het gebruikelijke kleppenpompje niet voldoende worden vereffend. Natuurlijk gelden deze bezwaren ook boven 2.6° K, doch zij worden sterk geaccentueerd, doordat de helling van de dampspanningslijn in de omgeving van het λ -punt, bv. bij 2.3° K, veel kleiner is dan bij bv. 4° K. Een kleine fluctuatie in den dampdruk van het bad, die door het regelen van de shunt kan ontstaan, zal bij een even groote waarde in mm kwik bij 2.3° K met een veel grootere temperatuurfluctuatie corresponderen dan bij 4° K. Bovendien beteekent een temperatuurschommeling van een bepaald bedrag bij 2.3° K relatief het dubbele van een zelfde schommeling bij 4.2° K. Natuurlijk vervallen de bezwaren gedeeltelijk, wanneer wij beneden het λ -punt in het superwarmtegeleidende helium II zijn.

Een en ander heeft ons aanleiding gegeven naar een meetmethode om te zien, waarbij twee (of eventueel meer) punten van de isotherm tegelijkertijd gemeten worden. Op deze manier is het in principe mogelijk uit twee stel meetpunten bij verschillende dichtheden en bij ongeveer dezelfde temperatuur direct de tweede en derde viriaal-coëfficiënt te berekenen, zooals in Hoofdstuk IV toegelicht zal worden.

3e. De groote hoeveelheid gas op kamertemperatuur. De bollen van den volumemeter hebben per stuk een inhoud van 250 cm^3 . Dit noodzaakt tot een goede thermosteering en bovendien is dit een oorzaak voor een langen insteltijd van het systeem.

De manier waarop deze moeilijkheden opgelost zijn en waarop het gelukt is de onzekerheid in de drukk bepaling tot $3 \mu \text{ Hg}$ te verlagen, wordt in Hoofdstuk II behandeld. Hier willen we nog wijzen op enkele speciale onderzoekingen, die terwille van de verhoogde nauwkeurigheid uitgevoerd moesten worden.

A. Bij het gebruik van de manometerbuizen, die in Hoofdstuk II beschreven staan en die een diameter van 30 mm hebben, treden in-

houden van kwikmenisci op, die tot nu toe nog niet bepaald waren. Naar aanleiding hiervan werd een onderzoek gedaan naar den inhoud van deze menisci en werd een formule voor den inhoud van den kwikmeniscus als functie van den buisdiameter en de pijlhoogte berekend, die te gebruiken is voor buisdiameters van 6 tot 30 mm.

B. De invloed van den kwikdamp in het toestel werd nagegaan. Er is een voortdurende stroom van kwikatomen van den menisci naar den kop van den cryostaat, waar de damp op den binnenwand van de capillairen neerslaat. De invloed van dezen stationnairen diffusiestroom op den gemeten druk werd theoretisch door *Kramers* gediscussieerd, waarna een speciaal onderzoek gedaan werd naar den invloed op den druk door glijding langs den wand van de capillairen bij een diffundeerend gasmengsel.

C. Daar de drukken langs röntgenografischen weg op photographische glasplaten werden vastgelegd, moest de reproduceerbaarheid van deze methode worden onderzocht. De reproduceerbaarheid is in ons geval hoofdzakelijk afhankelijk van het gedrag van de gelatine-laag bij de behandeling van de plaat. Een onderzoek werd ingesteld naar de beste behandelingswijze, opdat er een zoo gering mogelijke trek in de gelatinelaag optreedt.

D. Bij de meting van isothermen is de kennis van het normaalvolumen van de gebruikte hoeveelheid gas een vereischte. Daartoe dient men de bij lage temperaturen optredende adsorptie van het heliumgas op de wanden van de kleine reservoirs nauwkeurig te kennen. Ofschoon er reeds eerder door *Keesom* en *Schmidt* en daarna door *Keesom* en *Schweers* onderzoekingen naar de adsorptie van helium op glas werden uitgevoerd, gebeurde dit steeds bij drukken kleiner dan één mm kwik. Daarom werden nu metingen over de adsorptie van helium op glas uitgevoerd bij drukken van 5 tot 20 mm kwik en verzadigings-toestanden tot 98 %. Deze adsorptie bleek onverwacht groote waarden aan te nemen, waardoor tevens nieuwe gezichtspunten over het ontstaan van de heliumfilm gewonnen werden.

De punten *A*, *B* en *C* worden in Hoofdstuk I behandeld, terwijl punt *D* in een apart Hoofdstuk III wordt behandeld, daar hiervoor de bouw en werkwijze van het isothermen meettoestel bekend moeten zijn.

De resultaten van het isothermen-onderzoek worden in Hoofdstuk IV gegeven; zij blijken in redelijk goede overeenstemming te zijn met de moderne theoretische voorspellingen.

Nadat nu de isothermen gemeten waren, bleek, dat bij extrapolatie van de isothermen naar de dichtheid nul er geen overeenstemming was met de temperatuurschaal 1937 beneden het λ -punt. Dit was de aanleiding tot een dampspanningsonderzoek met precies hetzelfde toestel als waarmee het isothermen- en adsorptie-onderzoek had plaats gevonden. Als principiële verschillen met de dampspanningsmetingen van Schmidt en Keesom merken wij hier op, dat:

1e. thermometer en dampspanningsbuis volkomen denzelfden vorm hadden, terwijl

2e. de steel van de dampspanningsbuis hier zeer nauw was (0.6 mm in tegenstelling met 4 mm). Daardoor zullen de zoo ongewenste, spontane trillingen in de buis achterwege zijn gebleven.

De resultaten van dit onderzoek, dat in Hoofdstuk V wordt besproken, waren in goede overeenstemming met de isothermen, zoodat wij tot een wijziging in de temperatuurschaal moesten besluiten.

De juistheid van deze verandering werd nog waarschijnlijker, toen wij in Hoofdstuk VI met gebruikmaking van onze nieuwe gegevens over de tweede en derde viriaal-coëfficiënten en de dampspanning overgingen tot een thermodynamische berekening van de verdampingswarmte van het vloeibare helium van 0 tot 5.2° K. Tevens bleek daar dat de theoretische chemische constante binnen $\frac{1}{3}$ % met de thermodynamisch berekende overeenstemt.

Tenslotte zij hier opgemerkt, dat onze onderzoekingen duidelijk getoond hebben, dat de temperatuurschaal 1937 zeker in het algemeen een verbetering t. o. v. die van 1932 inhoudt, maar dat er speciaal in de omgeving van het λ -punt toch fouten in voorkomen tot 0.015° K toe. Toch is het geen hoofddoel van dit proefschrift geweest een betere temperatuurschaal vast te leggen, daar wij daarvoor niet voldoende metingen konden verrichten. Hoogstens zouden wij van een dergelijke verbetering in het helium II gebied kunnen spreken, waar wij een vrij groote zekerheid hebben en goede overeenstemming met en aansluiting bij de schaal van Bleaney en Simon beneden 1.6° K vinden. Dampspanningsmetingen boven het λ -punt moesten geheel achterwege blijven. Slechts langs een theoretischen weg, die eenigszins overeenkomt met iets dergelijks in 1939 door Bleaney en Simon ondernomen ter herberekening van de schaal beneden 1.6° K, zijn wij er in geslaagd eenige aanwijzingen over het verloop van λ -punt tot 3° K te kunnen geven.

Naar het mij voorkomt is thans het oogenblik gekomen om over te gaan tot een gecoördineerde vastlegging van de temperatuurschaal in het geheele heliumgebied van 4.2 tot 1° K, zoowel langs gastermo-metrischen als langs magneto-metrischen weg. De resultaten in dit proefschrift neergelegd zullen deze samenwerking vergemakkelijken.

HOOFDSTUK I.

ONDERZOEKINGEN TER VERHOOGING VAN DE NAUWKEURIGHEID IN DE MANOMETRIE.

§ 1. *Inleiding.*

Ofschoon pas in het volgende hoofdstuk de drukmeting als zoodanig onder het oog zal worden gezien, zij hier reeds vermeld, dat het temperatuurgebied van 2.6 tot 1.3° K een speciale drukmeettechniek vereischt.

Boven dit gebied kan men op de normale manier met den kathetometer en den kwikmanometer den druk aflezen, daar de dampspanningen daar meer dan 10 cm kwik bedragen. Beneden 1.3° K zijn de dampspanningen kleiner dan 1 mm kwik, zoodat daar met succes van den stookdraadmanometer gebruik kan worden gemaakt.

Voor het tusschengelegen gebied was echter geen bevredigende meetmethode aanwezig en zeker niet voor het meten van isothermen. Methoden, zooals met den oliemanometer en de drukmeetmethode van Prytz zullen wij in het volgende hoofdstuk bespreken. Hier zijn wij overgegaan tot een geheel nieuwe meetmethode met behulp van de projectie van de kwikmanometers op een photographische plaat door middel van Röntgen-stralen. Hierbij werden extra wijde manometerbuizen gebruikt met een diameter van 30 mm.

Daar wij ons als doel stelden in elk geval de onzekerheid in den druk van 0.03 mm tot 0.003 mm kwik te verlagen, moesten alle onderdeelen van het meetproces stuk voor stuk aan een aanzienlijk grootere nauwkeurigheid voldoen.

Daartoe moesten om te beginnen de volgende drie punten worden bekeken:

- 1e. de inhoud van de kwikmenisci;
- 2e. de invloed van den kwikdamp in het toestel;
- 3e. de trekeffecten in de gelatine op de photographische plaat.

§ 2. *De inhoud van de kwikmenisci.*

Voor ons doel was het noodig de metingen van Keesom, Van der Horst en Taconis ¹⁾ over de inhouden van menisci uit te breiden tot menisci in glazen buizen met een inwendigen diameter van ongeveer 30 mm. Tot nu toe waren er geen metingen aan zulke groote menisci beschikbaar; genoemde onderzoekingen gingen slechts tot een diameter van ongeveer 19 mm. De metingen werden gedaan door middel van de projectie van de menisci op een photographische plaat met behulp van Röntgen-stralen.

a. *Methode en toestel.*

In het algemeen gezegd is de gebruikte methode gelijk aan die door Keesom, Van der Horst en Taconis gebruikt werd. Het kwik werd door destillatie gezuiverd en de glazen buis met behulp van alcoholische KOH en HNO₃ schoongemaakt. De glazen buis werd verticaal opgesteld met behulp van twee kathetometers. Een van beide kathetometers werd bovendien gebruikt om den top van den meniscus in hetzelfde horizontale vlak te plaatsen als het focus van de Röntgen-buis. Op dezelfde wijze als bij Keesom, Van der Horst en Taconis werd er zorg voor gedragen, dat de photographische plaat loodrecht stond op de lijn van het focus naar den top van den meniscus, nl. door middel van een spiegeltje, dat aan de plaat bevestigd was.

Trillingen in den kwikmeniscus werden zooveel mogelijk voorkomen door de opstelling van de buis gedempt te maken en op een zwaren pijler te plaatsen. Door deze voorzorgen verkregen wij een scherpe afbeelding. In de buis boven den meniscus bevindt zich lucht, daar het in de praktijk van zeer weinig invloed is, welk gas boven den meniscus is. Dit zal nog nader worden toegelicht.

Het focus van de Röntgen-buis had een lengte van 4 mm en was $\frac{1}{4}$ mm hoog. Daar er niet gediafragmeerd kon worden, liet de scherpte van de meniscus-projectie aan den rand wel wat te wenschen over. Daarom was het soms gunstig om ter wille van de nauwkeurigheid pas op 0.1 mm van den wand van de glazen buis met de uitmeting van het oppervlak te beginnen. Dit is altijd geoorloofd, daar ieder stuk van het oppervlak, mits het maar symmetrisch is t. o. v. den top, een reëlen meniscus voorstelt. Immers het voldoet altijd aan de differentiaal-vergelijking van Laplace

$$\frac{y''}{(V1 + y'^2)^3} + \frac{y'}{x V1 + y'^2} = \frac{2}{a^2} (y + h_0) \dots\dots\dots (1)$$

waarbij de oorsprong van het x, y, z coördinaten-systeem gelegen is op den top van den meniscus, met de positieve y -as aan den concaven kant van den meniscus. Verder is a de capillaire constante en h_0 de capillaire depressie bij den top.

De menisci worden alle op dezelfde basis herleid met behulp van de experimenteele formule van Tacconis²⁾, welke luidt:

$$v = \{ 0.367 + 0.0156 x + 0.020 y^{3/2} \} 4 x^2 y . \dots\dots\dots (2)$$

De meridiaan-krommen van de menisci werden met behulp van een precisie-comparator uitgemeten, en het volumen werd berekend als som van een aantal bolsegmenten, elk met een hoogte van 0.1 mm. Er werd gecorrigeerd voor de vergrooting, daar de afbeelding een centrale projectie is. Hierbij hielden wij rekening met de afmetingen van het focus.

b. De resultaten.

Deze zijn vervat in tabel I.

TABEL I.

Volumina van kwikmenisci voor een buis met straal 14.738 mm					
Hoogte in mm	Gemeten volumen in mm ³	Volumen volgens (2) in mm ³	Volumen volgens (4) in mm ³	Volumen volgens (14) in mm ³	Gewicht
1.380	752.5	755	754	752	1
1.464	767.8	804	791	789	3
1.476	798.0	811	797	795	3
1.479	804.3	813	799	797	2
1.494	809.6	822	808	806	2
1.727	931.9	964	937	935	2
1.757	952.9	982	954	952	3
1.764	936.0	987	957	955	2
1.822	998.5	1023	990	988	2
1.827	970.5	1026	992	990	1
1.865	1009.1	1050	1014	1012	3
1.875	1016.3	1056	1020	1018	3

De tweede kolom bevat de resultaten van de metingen. Als wij de gemeten volumina als functie van de hoogte uitzetten en dan door deze punten een gladde kromme leggen, blijken de afwijkingen hiervan de $1\frac{1}{2}$ % niet te overtreffen.

Ons doel is nu een formule voor $v(x, y)$ op te stellen, welke zoowel de oudere metingen van Keesom, Van der Horst en Taconis ($x = 3.965, 5.700, 7.845$ en 9.422 mm) als onze nieuwe metingen voorstelt. Als algemeene formule kozen wij

$$v = 4x^2y \{ A(x) + B(x)y^{3/2} \} \dots\dots\dots (3)$$

en bepaalden toen de waarden van A en B voor elk van de vijf stralen, met behulp van de methode der kleinste kwadraten. De afhankelijkheid van A van x kon, juist als in (2), door een lineaire functie worden voorgesteld. B toonde echter een sterke afname bij toenemende x , hetwelk door een extra x^3 term kon worden weergegeven. Onze nieuwe formule luidt nu:

$$v = 4x^2y \{ (0.354 + 0.0176x) + [0.0206 - 0.59 \cdot 10^{-6}(2x)^3]y^{3/2} \} \dots (4)$$

welke alle metingen binnen $1\frac{1}{2}$ % nauwkeurig weergeeft. De corresponderende waarden voor de wijdste buis ziet men in Tabel I, vierde kolom.

c. Discussie.

Wegens het gebrek aan nauwkeurige gegevens betreffende de capillaire depressies en de volumina der kwikmenisci, heeft Blaisdell³⁾ de enorme taak op zich genomen de differentiaalvergelijking van Laplace (1) numeriek te integreeren, als zoodanig het werk van Bashfort en Adams⁴⁾ voortzettend. Hij substitueerde de volgende dimensielooze grootheden in (1):

$$X = x/a; \quad Y = y/a; \quad H_0 = h_0/a \quad \text{en} \quad V = v/a^3,$$

en verkreeg toen de tabellen

$$H_0 = H_0(X, Y) \quad \text{en} \quad V = V(X, Y), \dots\dots\dots (5)$$

die de waarden van H_0 en V tot in vijf decimalen nauwkeurig geven. Deze tabellen zijn berekend voor X van 2.0 tot 4.5 en Y van 0.02 tot 1.06 *).

*) Bij deze berekening maakt Blaisdell gebruik van de invariantie van a op het oppervlak. Ofschoon dit laatste voor een absoluut schoon oppervlak zeker juist is, zou men hieraan in de praktijk kunnen twifelen. Eigen onderzoekingen hiernaar hebben ons echter getoond, dat deze fluctuaties in elk geval minder dan 5 % bedragen.

Uit de tabellen (5) volgt, dat de functies $v = a^3 V \left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a} \right)$ en $h_0 = a H_0 \left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a} \right)$, binnen het gebied, dat a , x en y in de practijk doorloopen, respectievelijk evenredig zijn met $a^{-1/3}$ en a^k , (k van 3 tot 5). Daar de oppervlaktetenspanning σ varieert als

$$\sigma = \frac{1}{2} (\rho_1 - \rho_2) g a^2 \dots\dots\dots (6)$$

(ρ_1 en ρ_2 dichtheden van vloeistof en gas), zullen v en h_0 respectievelijk evenredig zijn met $\sigma^{-1/6}$ en σ^2 .

Daar in de literatuur waarden voor $\sigma = 470$ dynes/cm even vaak voorkomen als $\sigma = 400$ dynes/cm, kan de oppervlaktetenspanning blijkbaar gemakkelijk 20 % variëren. Dit correspondeert met een spreiding in h_0 van 40 %, terwijl die in v tezelfder tijd slechts 3 % bedraagt. Zoolang het dus v betreft zal het er weinig toe doen of zich boven het kwik vochtige lucht, droge lucht of edelgas bevindt.

Voor drie van de buisdiameters, die door Keesom, Van der Horst en Taconis gebruikt worden, was het door middel van de tabellen (5) mogelijk, de capillaire constante a te berekenen. De beperkte omvang van (5) verhinderde dit voor de andere buizen. De gebruikte methode was twee verschillende waarden voor a te kiezen, de eene iets te groot, de andere iets te klein. Als men de zoo verkregen volumina vergelijkt met het experimenteele volumen, dan kan men de reële a door lineaire interpolatie berekenen. Tabel II geeft voor elke buis de gemiddelde waarde van a en de middelbare fout. Voor de gemiddelde waarde van a met betrekking tot de drie buizen, en de middelbare fout vinden wij tenslotte:

$$a = 2.53^s \pm 0.02^r \text{ mm,}$$

wat met een oppervlaktetenspanning bij ongeveer 18° C van

$$\sigma = 430 \pm 5 \text{ dynes/cm}$$

correspondeert *).

*) Dit klopt goed met de resultaten van Stöckle⁵⁾, die waarden opgeeft van 429 tot 438 dynes/cm, van Popescio⁶⁾, die opgeeft 426 tot 439 dynes/cm, en van Grunmach⁷⁾ met 405 dynes/cm. De resultaten van de dynamische methoden om σ te bepalen, zijn steeds hooger (van 450 tot 540 dynes/cm), waarschijnlijk omdat wij dan met een volkomen schoon oppervlak te maken hebben.

TABEL II.

Capillaire constanten uit verschillende menisci				
Straal v. d. buis in mm	Aantal menisci	a in mm	middelbare fout	gewicht
9.422	26	2.542	0.022	12
7.845	11	2.568	0.033	4
5.700	27	2.481	0.085	3

TABEL III.

Capillaire constanten in overeenstemming met (4)	
Straal van de buis in mm	a in mm
10	2.550
9	2.516
7.5	2.498
5	2.480

Het is interessant om eens te zien hoe goed formule (4) bij de theorie, d.w.z. Blaisdell's tabellen aansluit. Hiertoe hebben wij, voor verschillende waarden van x , de waarden van a berekend, die met behulp van de tabellen de volumina geven, die door (4) worden voorspeld. Deze waarden van a waren vrijwel onafhankelijk van y , maar namen af, voor kleiner wordende x , zooals Tabel III laat zien.

Door een kleine verandering in (4) krijgen wij echter:

$$v = 4x^2y \{ 0.351^0 + 0.0177^0 x + [0.0206 - 0.59 \cdot 10^{-6} (2x)^3] y^{3/2} \} \dots (7)$$

welke formule voor alle stralen $a = 2.54$ mm geeft. De overeenstemming van (7) met de kleinst kwadratische kromme door de gemeten punten, voor elken buisdiameter, volgt uit Tabel IV. Wij zien daaruit, dat er slechts zeer kleine afwijkingen optreden, en daarom zullen wij in het vervolg (7) als de nauwkeurigste formule beschouwen*). Als zoodanig is (7) bij het hoofdonderzoek gebruikt.

*) Weliswaar staat de oppervlaktespanning van het kwik niet vast, doch voor ons doel is de nauwkeurigheid voldoende. Voor precisiewerk, waarbij het aankomt op de uiterste nauwkeurigheid in de inhoud van den meniscus, moet eerst de capillaire constante afzonderlijk bepaald worden volgens een binnenkort te publiceeren methode, waarna met behulp daarvan de inhoud berekend kan worden.

TABEL IV.

Afwijkingen van de kleinst kwadratische kromme				
Straal van de buis in mm	Volumen voor $y = 1.5$ mm in mm ³	Grootste afwijking van (4) in mm ³	Grootste afwijking van (7) in mm ³	Vierde kolom in procenten van de volumina
14.738	800	0.0	2.5	0.3
9.422	270	0.9	0.2	0.1
7.845	190	1.0	0.3	0.2
5.700	100	0.0	0.5	0.5
3.965	40	0.5	0.4	1.0

De kleine afwijkingen van (7) van de kleinst kwadratische krommen behoeven ons niet te verwonderen, daar het aantal uitgemeten menisci slechts beperkt is, terwijl ook de verspreiding van de punten langs de krommen onregelmatig is.

§ 3. *De invloed van den kwikdamp in het meettoestel.*

Wanneer men een nauwkeurigheid van 1μ kwik wil bereiken, dient men zich te realiseeren, welke de invloed van den kwikdamp is, die van den kwikmeniscus afkomt. Immers, let men op de waarden, die voor de dampspanning van het kwik worden opgegeven, b.v. in de Intern. Crit. Tables III, dan ziet men, dat deze spanning bij temperaturen van 15 tot 20°C , zooals die in de kamer normaal zijn, niet meer te verwaarloozen is. Toch is deze spanning van geen invloed op de meetresultaten, wanneer er in het geheele toestel dezelfde temperaturen heerschen. Dan is eenvoudig de spanning van den damp overal dezelfde, zoodat de extra-

TABEL V.

Dampspanning van kwik	
Temperatuur in $^\circ \text{C}$	Druk in mm kwik
- 20	$1.8 \cdot 10^{-5}$
- 10	$6.1 \cdot 10^{-5}$
0	$1.8 \cdot 10^{-4}$
+ 10	$4.9 \cdot 10^{-4}$
+ 15	$7.7 \cdot 10^{-4}$
+ 20	$1.2 \cdot 10^{-3}$
+ 25	$1.8 \cdot 10^{-3}$

drukken op de menisci in den manometer elkaar compenseeren. Wanneer er echter, zooals hier, temperaturen van -30°C en lager in het toestel optreden, dient men voor twee effecten te corrigeeren, n.l.:

1e. De invloed van het massa-transport door den manometer naar de koudste plekken toe, en hiermede samenhangend de diffusiegliding, die aan den wand van de capillairen optreedt.

2e. De correctie tengevolge van de Wet van Dalton, daar wij den druk van het heliumgas in het reservoir bij zeer lage temperatuur willen kennen, waar geen kwikdamp meer aanwezig is.

De beschouwing van het eerste effect heeft aanleiding gegeven tot eenige theoretische beschouwingen door Kramers⁸⁾, waardoor de diffusiegliding zich als een tot nu toe onbekende evenknie van de visceuze gliding en van de thermische gliding ontpopte. De aerodynamische grensvoorwaarde, dat de snelheid van het gas aan den wand gelijk is aan die van den wand, is niet vervuld in deze drie gevallen van gliding. Het geval van diffusiegliding treedt op, wanneer wij een concentratie-gradiënt langs den wand hebben.

a. De diffusiegliding.

Beschouw een mengsel van twee ideale gassen van verschillend moleculair gewicht, waarin de temperatuur T en de druk p overal dezelfde zijn, maar, waarin een concentratie-gradiënt evenwijdig aan een bepaalde richting, b.v. de x -as, aanwezig is. Het aantal lichte atomen per cm^3 zij n_1 en dat der zware atomen n_2 . Wanneer wij eens even geen netto transport van deeltjes aannemen, wat in ons werkelijke geval niet geheel juist is, dan wordt het aantal deeltjes, dat per seconde door een cm^2 loodrecht op de x -richting gaat, gegeven door

$$n_1 \bar{u}_1 = -D \frac{dn_1}{dx} = D \frac{dn_2}{dx} = -n_2 \bar{u}_2. \dots\dots\dots (1)$$

Hierin zijn \bar{u}_1 en \bar{u}_2 de snelheden evenwijdig aan de x -as en is D de diffusie-coëfficiënt. Verder zij

$$n = n_1 + n_2. \dots\dots\dots (2)$$

De massa snelheid van het mengsel wordt gegeven door

$$u_M = \frac{n_1 m_1 \bar{u}_1 + n_2 m_2 \bar{u}_2}{n_1 m_1 + n_2 m_2} = \frac{m_2 - m_1}{n_1 m_1 + n_2 m_2} D \cdot \frac{dn_1}{dx} \dots\dots\dots (3)$$

Deze grootheid stelt de snelheid voor van een coördinatensysteem, waarin de hoeveelheid van beweging per cm^3 nul is. Gewoonlijk pleegt men dit de snelheid van het gas te noemen.

Wanneer het gas nu door een vasten wand begrensd is, die evenwijdig aan de x -as verloopt, en waarvan de snelheid u_w is, dan is de gebruikelijke grensvoorwaarde

$$u_M = u_w. \dots\dots\dots (4)$$

Immers, neemt men onder normale omstandigheden steeds aan, dat voor de deeltjes, die weer van den wand afkomen, de hoeveelheid van beweging, evenwijdig aan den wand, gemiddeld correspondeert met de snelheid van den wand zelf.

De fout in bovengenoemde redeneering komt door het feit, dat de moleculen voor de laatste maal met een ander molecuul gebotst hebben op een afstand van den wand van de orde van de gemiddelde vrije weglengte l . Zoodra het gas echter niet meer homogeen is, moet men verwachten, dat er in het laagje van de dikte l een zeer gecompliceerde snelheidsverdeling optreedt, die van de Maxwell-verdeeling afwijkt. Tengevolge hiervan is

$$u_s = u_M - u_w \neq 0 \dots\dots\dots (5)$$

als u_s de glijding is.

Ter berekening van u_s pakken wij het probleem op dezelfde manier aan, als Maxwell⁹⁾ de visceuze en thermische glijding behandeld heeft. Hij geeft daartoe den wand een imaginaire snelheid u_w zoodanig, dat de netto impuls-afgifte van het mengsel aan den wand opgeheven wordt. Dit, teneinde de snelheidsverdeling in het gas door de aanwezigheid van den wand zoo min mogelijk te beïnvloeden. Het aantal deeltjes, dat per sec. door een cm^2 gaat, is $\frac{1}{4} n_1 \bar{c}_1$, resp. $\frac{1}{4} n_2 \bar{c}_2$, waarbij \bar{c}_1 en \bar{c}_2 de gemiddelde snelheden der moleculen zijn.

Uit Maxwell volgt nu

$$\frac{1}{4} (n_1 m_1 \bar{c}_1 \bar{u}_1 + n_2 m_2 \bar{c}_2 \bar{u}_2) = \frac{1}{4} (n_1 m_1 \bar{c}_1 + n_2 m_2 \bar{c}_2) u_w, \dots\dots (6)$$

waaruit wij met behulp van $\sqrt{m_1 \bar{c}_1^2} = \sqrt{m_2 \bar{c}_2^2}$ vinden

$$u_w = \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}} D \cdot \frac{dn_1}{dx}, \dots\dots\dots (7)$$

Het teeken van u_w is hetzelfde als van u_M , doch u_M is grooter. Nu is de glijding bepaald door:

$$u_s = u_M - u_w = \left(\frac{m_2 - m_1}{n_1 m_1 + n_2 m_2} - \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}} \right) D \cdot \frac{dn_1}{dx} \dots (8)$$

en van het zware naar het lichte gas gericht.

b. Het drukeffect bij een stationnair diffusietoestand.

In de praktijk heeft men steeds te maken met een stationnair diffusietoestand door een buis, resp. een capillair. Het blijkt nu, dat in tegenstelling met wat er tot nu toe steeds werd aangenomen, een drukverschil optreedt tusschen de beide uiteinden van zoo'n capillair, waarlangs een concentratie-gradiënt aanwezig is. In den stationnair toestand is er geen netto deeltjes transport door een doorsnede. Als de stroomingstoestand in de heele doorsnede dezelfde was, zou de u_M overal door (3) bepaald worden. De grensvoorwaarde verhindert dit echter en maakt, dat de stroomsnelheid langs den wand u_S is. Tengevolge daarvan zullen wij een netto transport van deeltjes naar het zware gas zien, wanneer er aanvankelijk in het geheel geen drukverschil aanwezig is. Een stationnair toestand wordt pas bereikt, wanneer tengevolge van het aanvankelijke netto deeltjes transport een drukverschil is tot stand gekomen, dat een terugstrooming door het centrale gedeelte van de buis veroorzaakt volgens Poiseuille. En wel zoodanig, dat de gemiddelde massasnelheid u_M' juist gelijk is aan u_M volgens (3). De drukgradiënt, die hierdoor volgens $\frac{dp}{dx} = \eta \Delta u$ noodig is, is

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{8 \eta}{R^2} (u_M - u_S), \dots \dots \dots (9)$$

waarin η de viscositeit en R de straal van de capillair is. Wanneer de capillair een lengte L heeft, is het drukverschil tusschen de uiteinden bepaald door

$$\Delta p = - \frac{8}{R^2} \int_0^L \eta (u_M - u_S) dx = - \frac{8}{R^2} \int_0^L \eta u_w dx, \dots (10)$$

waaruit

$$\Delta p = \frac{8 \overline{\eta D}}{R^2} \left| \ln (n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}) \right|_0^L \dots \dots \dots (11)$$

Hierin is $\overline{\eta D}$ een middelwaarde over de capillair. Aannemende, dat voor

$$\begin{array}{lll} x=0 & n_2=0 & \text{en} \\ x=L & n_1=0 & \end{array}$$

vinden wij

$$\Delta p = \frac{4 \overline{\eta D}}{R^2} \ln \frac{m_2}{m_1} \dots \dots \dots (12)$$

Nadere bestudeering leert, dat deze formule alleen geldt voor een voldoende benadering van den aerodynamischen toestand, dus mits $\frac{l}{R} \ll 1$.

Voor een kwantitatieve discussie van Δp dient men de concentratieafhankelijkheid van η in rekening te brengen volgens

$$\eta = \frac{An_1 + Bn_2}{Pn_1 + Bn_2}.$$

Die van D kan worden verwaarloosd.

De controleerende metingen werden nog slechts met waterstof en lucht uitgevoerd. Hiervoor geldt

$$\eta_{18^\circ\text{C.}} (H_2 \text{ tegen lucht}) = \frac{0.252 n_1 + 2.312 n_2}{0.283 n_1 + 1.283 n_2} \cdot 10^{-4} \text{ poises. *)}$$

Nemen wij verder $\frac{m_2}{m_1} = \frac{14.83}{1.008} = 14.71$ (14.83 gemiddeld molec. gew. van lucht) en voeren de integratie uit van $n_1 = 0$ tot $n_2 = 0$, dan is

$$\Delta p = 8 \cdot 2.02 \frac{D}{R^2} \dots \dots \dots (13)$$

Daar $D = (0.70 \pm 0.03) \cdot \frac{760^{**}}{p}$ cm/sec., is voor $R = 0.0460$ cm

$$\Delta p_{\mu\text{Hg}} = \frac{305}{p_{\text{mmHg}}} \dots \dots \dots (14)$$

Als de werkelijke glijding nu eens θu_s is, dan vinden wij, wanneer wij aannemen, dat θ onafhankelijk is van n_1/n_2

$$\Delta p_{\mu\text{Hg}} = \frac{305}{p_{\text{mmHg}}} (1 - 0.81 [\theta - 1]) \dots \dots \dots (15)$$

c. De contrôle-proeven met waterstof tegen lucht.

De eenvoudige figuur 1 spreekt grootendeels voor zichzelf en laat het meettoestel zien. Het bestaat uit twee conusvormige koperen kamers, die door een dun rubber membraan M , met een diameter van 20 cm en een dikte van 0.1 cm, gescheiden zijn ***).

*) Volgens de proeven van Graham²⁰⁾ (1846).

***) Deze waarde is de gemiddelde van die van Schulze²¹⁾ (0.66 cm/sec.) en die van Deutsch²²⁾ en Jackmann²³⁾ (0.74 cm/sec.).

****) Hierbij danken wij de Rubberstichting in Delft voor het vervaardigen van de zeer elastische membranen.

Het volumen van iedere kamer is ongeveer 1600 cm^3 . Het membraan zit tusschen de twee koperen ringen geklemd, die met 12 bouten vastgedraaid zijn. De glazen buizen zijn met roode lak aan het koper der conij bevestigd. Een zeer lichte glazen naald is loodrecht op het membraan bevestigd door middel van een daarop gelijkd bakelieten schijfje, waarop de naald vastgelakt is. De naald reikt tot in de glazen

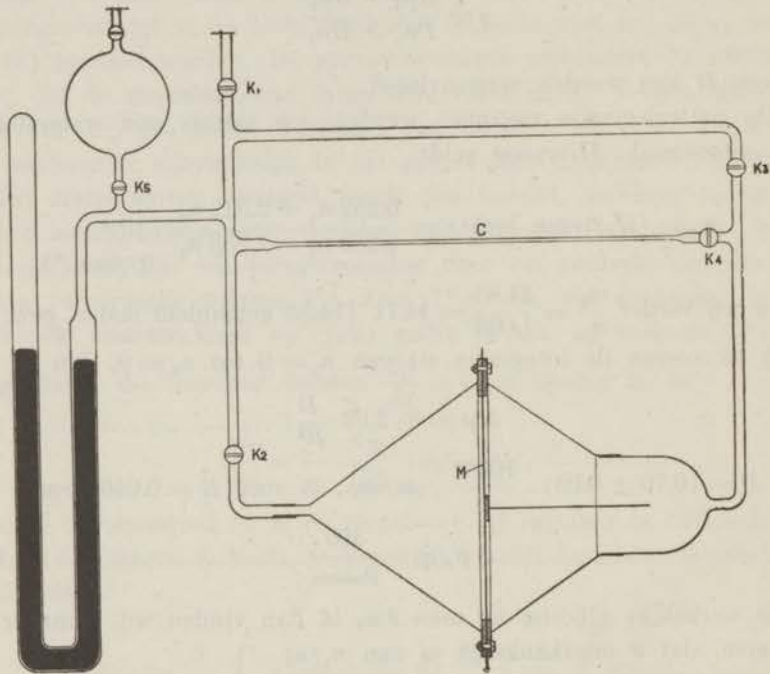


Fig. 1.

Toestel om de glijding van een diffundeerend gasmengsel te meten. De glijding wordt in de capillair *C* bepaald. Drukverschillen worden met het membraan *M* gemeten.

koepel, zoodat haar positie daar kan worden afgelezen met een kijker. De wijdte van de buizen is 0.8 cm en het totale volumen daarvan is 100 cm^3 .

De verplaatsing van de naald tengevolge van een drukverschil van 1μ kwik is 0.003 cm . De beide helften van het toestel werden om beurten bijgevuld, totdat de gewenschte druk bereikt was. De absolute druk werd door middel van den kwikmanometer gemeten. Teneinde zeker te zijn, dat de druk aan weerskanten gelijk was, werd gedurende

een paar seconden kortsluiting tot stand gebracht via de kranen K_2 en K_3 . De naald komt oogenblikkelijk op haar nulstand terug. Door nu K_1 en K_3 gesloten te houden, en K_2 en K_4 te openen, wordt de diffusie in gang gezet door de capillair C .

Vier series metingen zijn gedaan. De relatieve toename van den druk aan den kant van de lucht t.o.v. den waterstofkant als functie van den tijd ziet men in fig. 2.

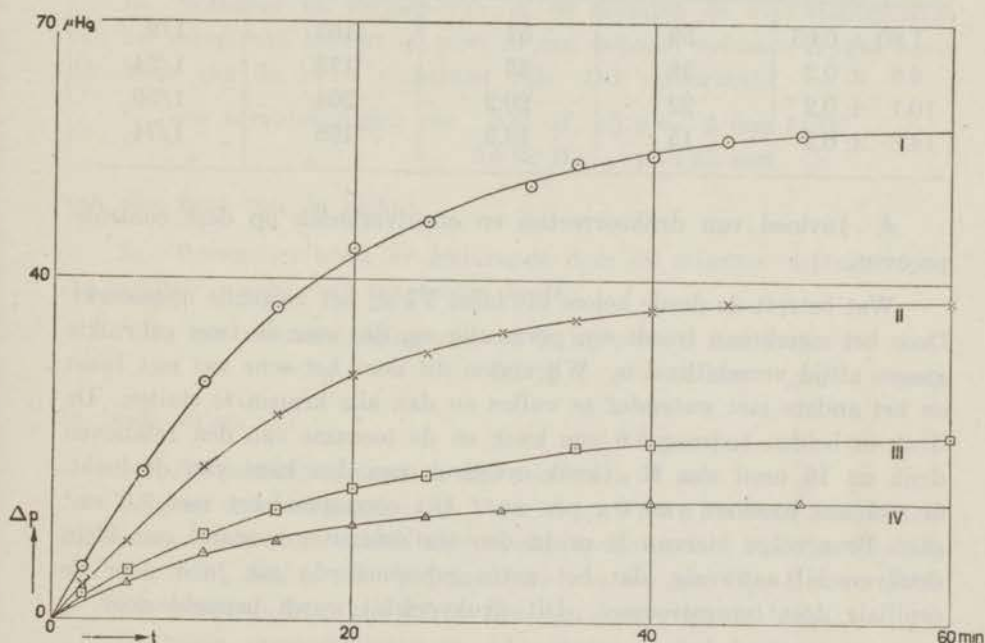


Fig. 2.

Toename van het drukverschil met den tijd.

Kromme I: druk = 1.80 mm Hg.

Kromme III: druk = 10.1 mm Hg.

Kromme II: „ = 4.8 „

Kromme IV: „ = 14.8 „

Na zekeren tijd wordt het drukverschil constant. Dit gebeurt na ongeveer 40 à 50 minuten, hetgeen met de verwachtingen klopt (de lengte van de capillair was 40 cm). Bij elke kortsluiting komt de naald oogenblikkelijk weer op haar nulstand terug. Dit rechtvaardigt onze conclusie, dat de verplaatsingen van de naald reversibel zijn en dus betrouwbare aanwijzingen geven. De straal R van de capillair werd door middel van een calibratie met kwik op (0.0460 ± 0.0001) cm vastgesteld. De resultaten staan in tabel VI.

TABEL VI.

Stationnaire drukverschillen				
p in mm Hg	Δp (waargenomen) in μ Hg	Δp (gecorrigeerd) in μ Hg	$p \Delta p$	l/R
1.80 ± 0.05	59	57	103	1/9
4.8 ± 0.2	38	36	173	1/24
10.1 ± 0.2	22	20.2	204	1/50
14.8 ± 0.2	15	13.2	195	1/74

d. Invloed van drukcorrecties en onzuiverheden op deze contrôleproeven.

Wat betreft de derde kolom uit tabel VI zij het volgende opgemerkt. Door het membraan treedt een permeatie op, die voor de twee gebruikte gassen altijd verschillend is. Wij maten dit door het eene vat met lucht en het andere met waterstof te vullen en dan alle kranen te sluiten. De druk in beiden bedroeg 8.6 mm kwik en de toename van den relatieven druk na 16 uren was 95μ kwik overdruk aan den kant van de lucht, of wel een toename van 6μ per uur. Dit correspondeert met 3.0 cm^3 gas. Tengevolge hiervan is er in den stationnairen toestand een klein drukverschil aanwezig, dat het netto gepermeëerde gas juist door de capillair doet terugstroomen. Dit drukverschil wordt bepaald door

$$\Delta p = \frac{8 \bar{\eta} LV}{\pi R^4}$$

als V het volumen van het netto gepermeëerde gas is.

Als $V = 3 \text{ cm}^3$ en wij voor $\bar{\eta} 1.3 \cdot 10^{-4}$ poises nemen, dan is

$$\Delta p \approx 1.8 \mu \text{ kwik.}$$

Voor dit bedrag is de druk aan den kant van de lucht te hoog.

De drukvariatiës tengevolge van temperatuurschommelingen zijn afhankelijk van den insteltijd van het systeem. Teneinde de drukschommelingen beneden 1μ kwik te houden is het noodzakelijk, dat er geen systematisch verloop in de temperatuur optreedt grooter dan 0.06° C binnen 3 minuten. Dergelijke verloop zijn onwaarschijnlijk wegens de

beperkte afmetingen van het toestel, terwijl het bovendien geheel uit koper bestaat. Bovendien is het verloop van de kromme in fig. 2 zeer regelmatig.

Wat de invloed van onzuiverheden van het gas betreft, zij vermeld, dat de theoretische afleiding van formule (10) twee zuivere gassen veronderstelt. De onzuiverheden moeten daarom beperkt blijven. De verontreiniging heeft drie redenen.

1e. Wanneer na verloop van ± 40 minuten de evenwichtspositie van het membraan bereikt is, moet er een bepaald volumen H_2 -gas naar den kant van de lucht verplaatst zijn. Dit veroorzaakt

een verontreiniging van 3 % H_2 bij $p = 2$ mm kwik
 " " " 0.5 % H_2 " $p = 15$ mm "

aan den kant van de lucht.

2e. Bovendien heeft er gedurende deze 40 minuten diffusie door de capillair plaats, wat tengevolge heeft

een verontreiniging van 6 % bij $p = 2$ mm kwik
 " " " 0.7 % " $p = 15$ mm "

in beide vaten.

3e. De permeatie, zooals reeds genoemd.

Volgens onderzoekingen van Van Amerongen over de permeabiliteit van deze soort rubber voor verschillende gassen, is de permeabiliteit van lucht slechts een vijfde gedeelte van die van H_2 . Het resultaat is een verontreiniging van 0.2 % aan den kant van de lucht.

De totale verontreiniging na 40 minuten in het luchtvat is

9 % H_2 bij $p = 2$ mm kwik;
 1.5 % H_2 bij $p = 15$ mm kwik.

In het waterstofvat is het aanzienlijk minder.

Hierdoor zal het drukverschil iets te laag zijn, maar bij de hoogere drukken, waar het ons speciaal om gaat, daar dan l/R voldoende klein is, is de invloed zeker minder dan 1 %.

e. Discussie.

De vermelde onderzoekingen droegen in haar geheel een voorloopig karakter en kunnen gemakkelijk verbeterd en uitgebreid worden. Het zou zeer interessant zijn de evenredigheid van Δp met $1/R^2$, de onafhankelijkheid van L en het gedrag voor verschillende gassen na te gaan.

Bovendien dient men een toestel aan te brengen, om de onzuiverheid van het gas te contrôleren.

Uit tabel VI ziet men, dat $p \Delta p$ voor hogere drukken constant wordt. De groote afwijking bij lagere drukken wordt eensdeels veroorzaakt, doordat l/R te groot is, andersdeels door de groote onzuiverheid. Vergelijking met de theoretische formule (14) laat ons zien, dat $p \Delta p$ slechts 66 % van de voorspelde waarde 305 is. Neemt men echter aan, dat de glijding bepaald wordt door θU_s , dan vinden wij uit (15) $\theta = 1.4$. Deze uitkomst is interessant, omdat in de overeenkomstige gevallen van visceuze en thermische glijding wij ook een factor θ vinden, die $\approx 4/3$. Mogelijk, dat dit soort onderzoekingen met verschillende gassen een nieuw licht kan werpen op de afwijkingen van de Maxwell-verdeeling, die in de buurt van den wand optreden. Opvallend is, dat de diffusieglijding zoo eenvoudig is te meten.

f. De invloed op de isotherm-metingen.

Uit formule (11) zien wij, dat het drukverschil tusschen de plaats, waar het kwik verdampt en de plaats, waar het neerslaat, gegeven wordt door

$$\Delta p = + \frac{8 \eta D}{R^2} \left| \ln (n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}) \right|_0^L$$

Hier is n_1 het aantal helium-atomen en n_2 het aantal kwik-atomen per cm^3 . De x -coördinaat wordt langs de capillair gemeten, zoodanig, dat $x=0$ samenvalt met de condensatieplaats en $x=L$ met den top van den kwikmeniscus.

Nemen wij eens het geval onder oogen, dat de dampspanning van het kwik bij 18°C 1μ kwik bedraagt en dat de laagste heliumgasdruk 1 mm kwik is. In dat geval mag men η en D als constanten behandelen.

Bovendien is bij $x=0$, $n_2=0$ en $\frac{n_2(\sqrt{m_2}-\sqrt{m_1})}{n_1\sqrt{m_1}} < 10^{-2}$. Wij kunnen

dientengevolge zeggen

$$\Delta p = \frac{+ 8 \eta D}{R^2} \ln \frac{n_1 \sqrt{m_1}}{n_2(\sqrt{m_2}-\sqrt{m_1}) + n_1 \sqrt{m_1}}$$

$$\Delta p \approx \frac{- 8 \eta D}{R^2} \cdot \frac{n_2(\sqrt{m_2}-\sqrt{m_1})}{n_1 \sqrt{m_1}} \dots \dots \dots (16)$$

Wij kunnen hier rustig aannemen, dat $\eta = \eta_{\mu e} = 2.10^{-4}$ poises. Verder schatten wij D op 1 mm/sec *); $n_2/n_1 < 10^{-3}$; $\frac{V_{m_2} - V_{m_1}}{V_{m_1}} \approx \frac{13}{2}$.

Neem nu, zooals in ons geval (zie Hoofdstuk II), $R = 1$ mm, dan is

$$\Delta p < 0.1 \text{ dyne/cm}^2 (\approx 0.07 \mu \text{ Hg}).$$

Men behoeft niet bang te zijn, dat Δp willekeurig groot wordt (zie formule 16), wanneer men R steeds kleiner zou nemen. Dan komt men nl. in het Knudsen gebied, waar $l/R \geq 1$ en waar (16) niet meer geldt (zie tabel VI). De gang van zaken is nl. dat Δp minder snel aangroeit dan overeenkomstig $\frac{1}{R^2}$, door een maximum van de orde van $0.1 \mu \text{ Hg}$ gaat, om tenslotte naar nul af te nemen voor $l \gg R$. De drukcorrectie tengevolge van het massa-transport en het glijdingseffect kan dus in de praktijk altijd worden verwaarloosd.

g. De Wet van Dalton.

Daar wij nu gezien hebben, dat er een maximaal drukverschil in de capillair optreedt van 0.1μ kwik, kunnen wij in eerste benadering zeggen, dat wij een evenwichtstoestand hebben. In dat geval dient men voor de Wet van Dalton te corrigeeren.

Stel dat het kwik in de capillair bij A neerslaat en bij den meniscus B verdampt.

$$p_{\text{helium bij A}} = p_{\text{helium bij B}} + p_{\text{kwik bij B}}.$$

Daar $p_{\text{helium bij A}}$ de druk is, dien wij willen kennen, terwijl $p_{\text{helium bij B}}$ de druk is, dien wij meten, dient men bij den gemeten druk nog de dampspanning van het kwik op te tellen.

§ 4. De trekeffecten in de gelatine op de photographische plaat.

Wanneer men den druk van de manometers vastlegt op een photographische plaat, op de manier, zooals in Hoofdstuk II ontwikkeld zal worden, dan is het noodzakelijk, dat deze photographische weergave

*) Mullaly en Jacques bepaalden D voor kwikdamp tegen stikstofgas en vonden $D = 1$ mm/sec. Zelfs, als D voor helium i.p.v. N_2 de dubbele waarde zou hebben, is de invloed nog te verwaarloozen.

goed reproduceert. Dat is slechts dan het geval, wanneer de trekeffecten in de gelatinelaag, die het beeld bevat, voldoende klein gehouden kunnen worden. Het was dus gewenscht, een speciaal onderzoek naar het gedrag van de gelatine te doen, teneinde een gunstige behandelingswijze te ontwikkelen.

In de geschiedenis van het onderzoek naar de trek moet men drie perioden onderscheiden. In alle drie perioden is de belangstelling hoofdzakelijk van astronomische zijde gekomen.

1e. De onderzoekingen vóór 1925 van Schlessinger¹⁴⁾, Thiele¹⁵⁾, Perrine¹⁶⁾ en tenslotte vooral die van Ross¹⁷⁾ naar den trek tengevolge van het gewone aan lucht drogen van de plaat na het ontwikkelproces. Zij laten zien, dat de trek in een gebied, dat gelegen is binnen een paar mm van den rand van de plaat, soms tot 5μ toe kan bedragen. Ross geeft voor het centrum van de plaat een trek op, die kleiner is dan 0.1μ , doch dit klopt niet met andere opgaven, o.a. die van Schorr¹⁸⁾ in 1942, die zoo nu en dan zelfs trekken tot 10μ meent te kunnen aantonen. De invloed van de dikte van de gelatinelaag op de trek schijnt binnen 0.5μ niet waarneembaar te zijn. Verder laat Ross zien, dat men door eenige malen achtereen de gelatine nat te maken en opnieuw te laten drogen uitvloeiingen kan krijgen tot 50μ toe.

2e. De periode van het drogen met geconcentreerde ethylalcohol na het ontwikkelen en spoelen, van 1925 tot 1934 door Coburn¹⁹⁾, Littell en Phenix²⁰⁾. Littell vindt een toename in de nauwkeurigheid. De nauwkeurigheid bedraagt $\pm 3 \mu$ voor niet speciaal behandelde platen en $\pm 1.5 \mu$ voor met alcohol gedroogde platen.

3e. In 1934 en 1936 werden door v. d. Kamp en Vyssotsky²¹⁾ ²²⁾ de resultaten van een normalisatieproces bekend gemaakt. Zij spoelden platen voor het gebruik gedurende een half uur in water van 20°C , waarna ze in 94 %-ige alcohol gedroogd werden. Na de belichting, het ontwikkelen en spoelen werden de platen opnieuw in geconcentreerde alcohol gedroogd. Hun conclusie was, dat op afstanden, grooter dan 1 cm van den rand van de plaat de trek kleiner was dan 1μ , onafhankelijk van de behandelingswijze. Voor de gelatine in de buurt van den rand vinden zij echter een vooruitgang in de nauwkeurigheid van 2 à 3μ .

a. Eigen onderzoekingen.

Bij het meten van den trek moet men letten op:

I. Den trek, die ontstaat bij het opdrogen, door ongelijkmatigheid in het droogproces, bv. in het geval dat de plaat het eerst aan den rand opdroogt waarna de drooglijnen geleidelijk naar binnen schuiven.

II. Het wegvallen van spanningen, ontstaan bij het gieten, welk wegvallen op zal treden, zoodra de plaat ontwikkeld wordt. Dit heeft een vervorming van het latente beeld ten gevolge.

Zoowel bij I als bij II dient men nog onderscheid te maken tusschen den lokalen trek en den trek evenredig met den afstand. Onder lokalen

trek willen wij per definitie verstaan: Elke plaatselijke afwijking van het gemiddelde gedrag van de omgeving met straal R . Hierbij realiseere men zich wel, dat er dan in zoo'n gebiedje nog wel degelijk sprake is van onderling samenhangende verplaatsingen (zie fig. 3).

Onder trek, evenredig met den afstand, willen wij per definitie ver-

staan: De verplaatsing a , die een gebiedje met straal R als geheel ondergaat t.o.v. het zwaartepunt van de glasplaat. De amplitude is een functie van de plaats en in den regel geen lineaire.

De onderzoekingen hebben aangetoond, dat men voor R geschikt 1 mm kan nemen.

Het algemeene streven dient te zijn om al deze soorten trek zoo gering mogelijk te doen zijn.

Het onderzoek naar I is het eenvoudigste en werd het eerste uitgevoerd. Alle onderzoekingen, in dit proefschrift beschreven, zijn uitgevoerd met Gevaerts Process Extra plaat van 25 H. & D. Deze plaat voldeed goed wegens een zeer regelmatige korrelverdeling naast een zeer fijne korrel (in het algemeen $< 1 \mu$).

I. Teneinde de vervormingen in de gelatine bij het verdampen van het water uit de opgezwollen gelatinelaag na te gaan, werden tot nu toe steeds de verplaatsingen van de afbeeldingen van reële of kunst-

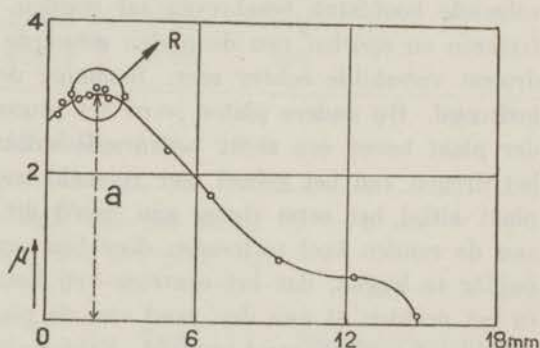


Fig. 3.

Verloop van de trek op de fotografische plaat.

matige sterren onderzocht. Deze hebben het bezwaar, dat ze een vrij groote gezwarte vlek geven t.o.v. de verplaatsingen (soms tot een diameter van 0.3 mm).

Daarom hebben wij getracht een Röntgen-schaduwafbeelding van de precisie-eindmaten van Johansson *) te geven. Deze eindmaten werden tegen de photographische plaat opgedrukt, waarna het focus van de Röntgen-buis op een afstand van een meter resp. 3 mm hoger dan het bovenvlakje en 3 mm lager dan het ondervlakje werd opgesteld. De Röntgen-afbeelding was zeer scherp en zeker zoodanig, dat op den rand van het blokje tot op 1μ nauwkeurig ingesteld kon worden. Voor de uitmeting van de platen werd de precisie-comparator, die in het volgende hoofdstuk beschreven zal worden, gebruikt. Het ontwikkelen, fixeeren en spoelen van de platen gebeurde steeds bij circa 17° C. Het drogen verschilde echter zeer. Sommige der platen zijn aan de lucht gedroogd. Bij andere platen werd het proces versneld door het centrum der plaat boven een zacht verwarmde stookspiraal te houden, waardoor het drogen van het geheel zeer versneld werd. Daar de randen van de plaat altijd het eerst droog zijn, werd dit tegengegaan door de plaat aan de randen koel te houden door hem op een nat raam van filtreerpapier te leggen, dat het centrum vrij liet. Ook werd door het blokje in het midden of aan den rand van de plaat te leggen, de trek in het midden of aan den rand bepaald. Echter altijd in de richting evenwijdig aan den rand, daar dit mij speciaal interesseerde. De onderzoekingen van Ross en v. d. Kamp doen echter verwachten, dat er geen bepaalde voorkeursrichting is. De afbeelding van het blokje werd nu op de gespoelde, natte plaat uitgemeten en daarna nog eens op de droge plaat. Het verschil in afmeting werd door trek veroorzaakt. De resultaten staan in de tabellen VIIa en b.

Als afmeting werd steeds het gemiddelde van drie afmetingen van het blokje genomen. Wij zien, dat langzaam drogen uitvloeiing van de gelatine in de hand werkt, terwijl te snel drogen krimpen veroorzaakt. In 2 uur drogen, met koud gehouden randen, heeft de beste resultaten tot gevolg. Dit is in de praktijk echter moeilijk te verwezenlijken. Duidelijker nog ziet men het gedrag van de gelatine uit fig. 4. Vermeld dient nog te worden, dat bij de lijnen VIII en IX blijkbaar een gelijke uitvloeiing over de lengte van de lijnen plaats heeft, die veroorzaakt is door een heropweking van de gelatine op dezelfde wijze als Ross

*) Een doos met deze eindmaten van de kwaliteit AA werd ons door Henry Ford bij zijn bezoek aan ons Laboratorium in 1930 cadeau gegeven.

TABEL VIIa.

Gelatine-trek, wanneer het blokje in het midden der plaat ligt				
Datum	Natte afmeting in cm	Droge afmeting in cm	Trek in μ	Bijzonderheden over het drogen
28.9.42 I	4.99730	4.99734	+ 0.4	vrij
„ II	5.00063	5.00058	- 0.5	versneld, met spiraal
„ III	2.00008	2.00014	+ 0.6	vrij
2.10.42 I	2.49937	2.49940	+ 0.3	vrij
3.10.42 I	2.49851	2.49853	+ 0.2	vrij

TABEL VIIb.

Trek, wanneer een zijde van het blokje op ± 3 mm van den rand der plaat ligt				
Datum	Natte afmeting in cm	Droge afmeting in cm	Trek in μ	Bijzonderheden over het drogen
30. 9.42	4.99825	4.99811	- 1.6	vrij, in 2 uur
6.10.42	4.99802	4.99781	- 2.1	versneld, in 1½ uur
8.10.42	4.99802	4.99811	+ 0.9	koude randen, in 3 uur
13.10.42	4.99835	4.99855	+ 2.0	koude randen, in 24 uur
20.11.42	4.99773	4.99793	+ 2.0	koude randen, in 2 uur
24.11.42	4.99941	4.99943	+ 0.2	en daarna opgeweekt koude randen, in 2 uur

dit gedaan heeft (zie blz. 24). Met het oog op het al of niet optreden van den lokalen trek, resp. trek evenredig met den afstand, laten de opnamen van 6.10.42 (II en III), 8.10.42 (IV en V), 13.10.42 (VI en VII) en 20.11.42 (VIII en IX) geen twijfel bestaan. De trek evenredig met den afstand kan aan den rand der plaat tot 5μ bedragen, terwijl men door het tot dekking brengen van de lijnen ziet, dat de lokale trek hoogstens 2μ bedraagt.

Teneinde nu den invloed van het met alcohol drogen na te gaan, werden nog de opnamen (zie fig. 4) 26.11.42 (X en XI), 27.11.42 (XII en XIII) en 27.11.42 (XIV en XV) gemaakt. Zij werden nat uitgemeten en toen met alcohol gedroogd, waarna opnieuw uitmeting volgde. Het is zeer opvallend, dat de trek evenredig met den afstand sterk afneemt. Ofschoon de verbetering groot is t.o.v. het vrij aan de lucht

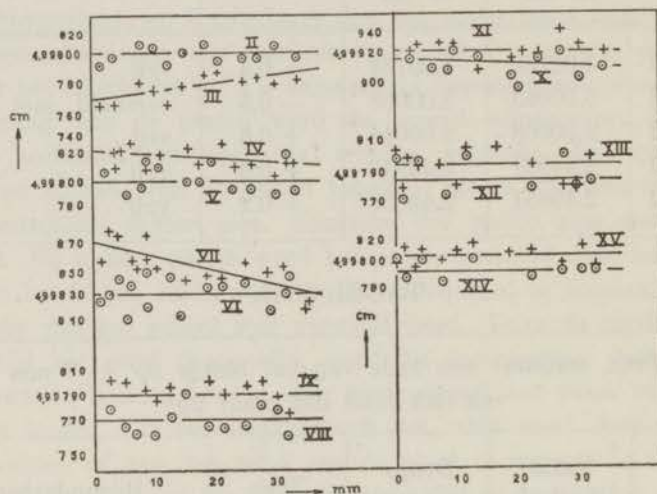


Fig. 4.

Het gelatine-trekeffect aan den rand van de plaat bij verschillende plaatbehandeling.

- Met natte gelatine gemeten afstanden.
- + Met droge gelatine gemeten afstanden.
- II, III Versneld gedroogd in $1\frac{1}{2}$ uur.
- IV, V Normaal in 3 uur gedroogd.
- VI, VII Vertraagd in 24 uur gedroogd.
- VIII, IX Na het drogen opgeweekt.
- X, XI en XII, XIII en XIV, XV Met alcohol gedroogd.

drogen, is de locale trek blijkbaar nog altijd aanwezig, zij het ook kleiner dan 2μ .

II. Teneinde den invloed van de gietspanningen na te gaan, is het noodzakelijk, dat men de afmetingen van het afgebeelde voorwerp precies kent. Helaas was dit met de eindmaten niet het geval, daar men de scherpe randen met zorg afgerond had. Daarom zijn bij dit deel van het onderzoek, waarbij de invloed van de normalisatie bekeken werd, speciale afdrukrasters gebruikt. In de eerste plaats werd een

gewoon zwart negatief gebruikt, waarop met een bijteltje een raster gekrast werd. Dit raster werd met een koolboog op 10 meter afstand in contactdruk afgedrukt. De ligging van de knooppunten (1) en (2) werd vastgesteld (zie fig. 5). Er werden zes opnamen gemaakt, teneinde na te gaan, welke trekeffecten er in geval van normalisatie nog optreden. Men bepaalde nu het zwaartepunt van a , b , c en d op het origineel en ga na, welke afstand de punten ten opzichte daarvan hebben. Dan meet men den afdruk uit en gaat evenzoo te werk. Elke vaststelling van een kruispunt bestond uit 16 onafhankelijke bepalingen. De nauwkeurigheid van de gemiddelde plaatsbepaling is ongeveer 0.3μ . De afstanden zijn:

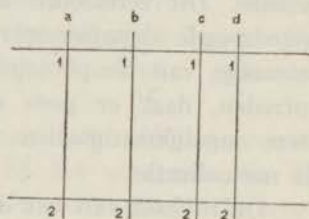


Fig. 5.

Afdrukraster.

$ab = 13$, $ac = 26$ en $ad = 33$ mm. De resultaten staan in tabel VIII.

TABEL VIII.

Bepaling van den absoluten trek						
Verplaatsing van	Foto I α	Foto I β	Foto I γ	Foto I δ	Foto II α	Foto II β
a	+ 0.3 μ	- 1.3 μ	- 1.3 μ	+ 1.6 μ	+ 2.4 μ	+ 2.7 μ
b	+ 0.3	+ 1.1	- 0.3	- 0.5	+ 1.6	+ 0.5
c	+ 0.8	+ 0.7	+ 2.0	- 1.3	- 3.4	- 2.5
d	- 1.3	- 0.6	- 0.3	+ 0.2	- 0.4	- 0.5

Bij de foto's I lagen de punten op meer dan 20 mm van den rand, maar bij II binnen 5 mm van den rand. Wij zien hieraan, dat er waarschijnlijk geen trek optreedt, die systematisch evenredig is met den afstand, maar wel locale trek ten bedrage van 2μ of kleiner. Alleen aan de randen schijnt nog altijd van alles mogelijk te zijn, doch in groote trekken worden de bevindingen van v. d. Kamp en Vyssotsky bevestigd.

b. Discussie.

Naar het schijnt treden er bij het normale drogen van de plaat zeer gemakkelijk vervormingen op in de gelatinelaag. Daar deze vooral aan

den rand optreden, worden zij blijkbaar zeer in de hand gewerkt door een groote vochtigheidsgradiënt. Het lijkt, alsof de sterk opgezwollen laag, die soms 20 maal zoo dik is, als de laag in drogen toestand, zich verplaatst in de richting van de plaats met het kleinste vochtigheidsgehalte. Dit vermoeden wordt bevestigd door de ringwal, die om een opgedroogde druppel optreedt. Het ligt voor de hand, dat er bij de fabricage van de photographische platen altijd dergelijke trekeffecten optreden, daar er geen speciale maatregelen tegen genomen worden. Deze ongelijkmatigheden worden genivelleerd door het weekproces bij de normalisatie.

De invloed van het drogen met geconcentreerde alcohol is vermoedelijk tweërlei. In de eerste plaats wordt het water aan de gelatine onttrokken, waardoor de dikte van de gelatinelaag al sterk afneemt. In de tweede plaats heeft de alcohol een hardende invloed, waardoor de deformaties nog slechts moeilijk optreden. Dit gunstig resultaat brengt er vanzelf toe nog om te zien naar een speciaal hardingsmiddel als bijvoorbeeld formaline.

c. Normalisatie, gecombineerd met harding.

Na het bovenstaande werden nog vele proeven genomen over den invloed van hardingsbaden, voor en na belichting van de plaat. De conclusie was, dat het niet gewenscht is, de oplossing van formaline sterker te maken dan 5 %, daar anders de ontwikkelbaarheid van de plaat er sterk onder lijdt. Blijkbaar wordt dan de gelatine zoo sterk gelooïd, dat de ontwikkelaar niet meer in de laag in kan dringen, doordat deze geen zwelvermogen meer heeft. Voor de normalisatie plus harding werd een speciaal raster gebruikt. Het resultaat is, dat de normalisatie gecombineerd met harding in een 5 %-ige oplossing van formaline de beste resultaten geeft. De locale trek blijft aanwezig, maar is kleiner dan 2μ . Het groote voordeel is nu echter geworden, dat de zoo behandelde platen bij badtemperaturen van 27°C nog even goed reproduceerbare resultaten geven als bij 17°C , terwijl het toch in het algemeen onverantwoord is de badtemperaturen hooger dan 20°C te nemen. Dit zou eventueel toepassingsmogelijkheden voor de luchtcartographie in de tropen op kunnen leveren. De behandelingswijze is als volgt.

De plaat moet gedurende een half uur in water van 22°C opgeweekt worden. Onmiddellijk na dit bad moet de plaat in het 5 %-ige formalinebad gedompeld worden gedurende 1 minuut. Hierna

spoel men de plaat een oogenblik af om hem dan gedurende 7 minuten in een 95 %-ig bad van ethylalcohol te drogen. Nu kan de plaat belicht worden en dit dient binnen 14 dagen te geschieden, daar de aldus behandelde plaat niet langer houdbaar blijkt te zijn. Het ontwikkelen gebeure nu bij $\pm 20^{\circ} \text{C}$, het fixeeren en spoelen bij $\pm 17^{\circ} \text{C}$. Daarna moet men de plaat opnieuw 4 minuten in het formalinebad leggen. Na afspoelen kan hij nu in de alcohol gedurende 7 minuten gedroogd worden.

De aldus behandelde platen geven voor ons doel voldoende nauwkeurigheid, daar men van den lokalen trek bij het uitmeten van de toppen der menisci weinig last heeft, daar deze toch gemiddeld wegvult. Het is dus verantwoord te zeggen, dat de onnauwkeurigheid van de drukbepaling tengevolge van den gelatinetrek hoogstens 2μ bedraagt.

Ook van het Kostinsky-effect zullen wij geen last hebben, daar dat voor alle menisci hetzelfde zal zijn.

HOOFDSTUK II.

DE BOUW VAN HET TOESTEL.

§ 1. *Inleiding.*

Bij het meten van isothermen moet men op drie cardinale punten letten, nl.:

1. de kennis van den druk;
2. de kennis van de volumina;
3. de kennis van de temperaturen.

In deze volgorde zullen deze drie punten behandeld worden.

Wanneer men streeft naar een verhooging van de meetnauwkeurigheid van den druk, zooals in het voorgaande reeds vermeld, kan men aan twee mogelijkheden denken.

In de eerste plaats kan men den kathetometeraflezing gebruiken en de manometervloeistof zoodanig kiezen, dat de manometer gevoeliger wordt.

In de tweede plaats kan men het kwik als manometervloeistof handhaven, doch de meetmethode verfijnen.

Wat de eerste methode betreft, is men direct zeer beperkt in de keuze van de vloeistoffen. Zij moeten een zoo laag mogelijke dampspanning hebben en het heliumgas moet er zoo min mogelijk in oplossen. Bovendien moet het soortelijk gewicht zoo klein mogelijk zijn. Het een en ander geeft veelvuldig aanleiding tot het gebruik van olie of butylphtalate²⁶⁾ voor dit doel. Voor het meten van isothermen zijn deze stoffen echter toch niet bruikbaar, daar er nog altijd een aanzienlijke hoeveelheid gas in oplost, wat onbekendheid van het gebruikte normaal volumen ten gevolge heeft. De eenige vloeistof, die voor ons doel bruikbaar schijnt, is kwik, ook al, omdat hier de capillaire eigenschappen bekend zijn.

Wat ten tweede betreft, denkt men dadelijk aan de methode van Prytz²³⁾. Deze methode is zeer geschikt om kleine drukverschillen tot op 1μ te meten, speciaal, wanneer het mogelijk is om de drukken

te commuteeren. Dit laatste is a priori uitgesloten, daar bij het meten van isothermen de kennis van het normaal-volumen essentieel is. Misschien, dat een wijziging van deze methode mogelijk geweest was, door bv. i.p.v. één, drie microscopen te gebruiken. Dit zou echter zeer gecompliceerd geworden zijn, daar zij dan alle drie op één en hetzelfde niveau herleid dienen te worden. De verplaatsing van een microscoop van de orde van een paar cm, tot op 2μ nauwkeurig te kennen, leek ons een lastige opgave, ofschoon misschien niet onmogelijk.

Andere methoden, zooals de drukbepaling met een scheeven manometer, door de verplaatsing van het kwik t.o.v. den glaswand, zijn hoogstens tot op 0.01 mm kwik te vertrouwen.

Tengevolge van al deze factoren werd een geheel nieuw toestel gebouwd, dat gebaseerd was op het maken van Röntgen-photo's van de manometers. Teneinde een zoo groot mogelijke nauwkeurigheid in den druk te bereiken, moest op de volgende punten speciaal gelet worden:

1. de invloed van de capillaire depressie, met alle onzekerheden, die daaraan kleven, moest zoo klein mogelijk zijn;
2. het trillen van de kwikmenisci moest voorkomen worden;
3. scheeve projecties moesten vermeden worden;
4. de nauwkeurigheid van den comparator, waarop de platen worden uitgemeten, moest minstens 0.5μ zijn;
5. de gelatine-trek moest zoo klein mogelijk gehouden worden;
6. de invloed van den kwikdamp in het toestel moest in rekening worden gebracht; speciaal hier, waar in het toestel zoo sterk uiteenlopende temperaturen heerschen.

De volumina der capillairen, bij kamertemperatuur, werden zoo klein gehouden, als met het oog op den insteltijd van het systeem verantwoord was.

§ 2. *De bouw van het toestel om den druk te meten.* *)

In een afzonderlijk artikel ²⁴⁾ hebben wij er reeds op gewezen, dat in buizen met een diameter van 16 mm, zooals die vaak in de manometrie gebruikt worden, dikwijls fouten worden gemaakt bij het in rekening brengen van de capillaire depressie. Zooals in Hoofdstuk I, § 2, c, reeds werd aangetoond, worden deze fouten veroorzaakt door de onzekerheden in de oppervlakte-spanning van het kwik en zij kunnen

*) Voor zijn waardevolle adviezen ben ik aan Dr K. W. Taconis zeer veel dank verschuldigd.

soms wel aanleiding geven tot fouten in den druk van 0.02 mm kwik *). Teneinde deze onzekerheid tot beneden 1μ kwik te verlagen, werden buizen met een diameter van ongeveer 30 mm gebruikt. Volgens metingen van Stulla-Götz²⁵⁾ bedraagt de capillaire depressie voor deze buizen ongeveer 1μ kwik. Daar de maximale afwijking hiervan 40 % is, is de onzekerheid in de capillaire depressie 0.4μ kwik, wat te verwaarloozen is en zeker, wanneer men met de verschillen van de capillaire depressies werkt, zooals hier.

Echter geraken de groote menisci in deze buizen zeer gemakkelijk in staande trilling. Daarom is het geheele toestel op een zwaren pijler opgesteld, die geen contact maakt met den vloer van het lokaal. Alle verbindingen, die de pijler en het toestel met de buitenwereld in contact brengen, moeten worden verbroken, wanneer de metingen beginnen. Wanneer dit niet mogelijk was, zijn zij veerend aangebracht. Verder is het eigenlijke meettoestel als geheel op een veerend systeem opgesteld (zie fig. 6 en 7), dat hoofdzakelijk gevormd wordt door 2 systemen van 3 speciaal gekozen vliegtuigrillingsdempers. Elke demper werd voor een belasting van 5 KG geconstrueerd, daar het meettoestel 15 KG weegt. De twee systemen waren gescheiden door een licht en dun eternietplaatje, dat maakt, dat het totale veerende systeem geen lage eigen frequenties heeft. Daardoor kan er geen resonantie met de bodemtrillingen optreden (20 per sec). Bovendien werden de metingen altijd 's avonds of 's nachts uitgevoerd, wanneer er geen verkeer was.

De totale meetinrichting bestaat uit drie gedeelten:

- a. de opstelling van de Röntgen-buis;
- b. de opstelling van de manometerbuizen;
- c. de opstelling van de photographische plaat.

Een en ander wordt door de figuren 6, 7 en 8 geïllustreerd.

a. De Röntgen-buis wordt met een spanning van 80 k.V bedreven, waarvoor een speciale hoogspanningsinstallatie volgens het Villard-Greinacher principe gebouwd werd. De spanning moest zoo hoog zijn, opdat de Röntgen-stralen een voldoende doordringingsvermogen hadden. Om de absorptie van de stralen zoo gering mogelijk te doen zijn, is voor het glas van de manometers natron-kali-glas genomen. De buis hangt in een verticaal verstelbaar raam en helt zoo ver voorover, dat het focus nog slechts een hoogte van $\frac{1}{4}$ mm heeft. Door middel van de

*) Ofschoon er in de conclusie in genoemd artikel een betere methode wordt ontwikkeld om drukken te bepalen met buizen van het gebruikelijke type, is de daarmede te bereiken eenduidigheid van 0.01 mm voor ons doel onvoldoende.

stelinrichting kan de hoogte van het focus tot op 0.01 mm nauwkeurig veranderd worden. Een speciale moeilijkheid leverde de verwarming van de antikathode op. Weliswaar werd deze met water gekoeld, maar toch was de verwarming gedurende de opname zoo snel, dat er een aanmerkelijke plaatselijke uitzetting van de antikathode optrad, waardoor het focus zich in verticale richting verplaatste. Echter werd deze verplaatsing door middel van een afstandsbediening van de stelinrichting gedurende de opname tot op 0.02 mm gecompenseerd.

b. Daar het de bedoeling was om twee punten van een isotherm tegelijkertijd te meten, moesten wij een speciaal manometertoestel toepassen, waarmede tegelijkertijd twee drukken bepaald konden worden. Uit fig. 6 en 7 zien wij, dat wij drie manometerbuizen evenwijdig aan elkaar gebruiken, met onderlinge tussehenruimten van 3 mm. Boven den meniscus in de middelste buis I is vacuum, boven de beide menisci in II en III gas. Daar de buizen communiqueerend verbonden zijn, meten wij dus op deze manier twee drukken met drie manometerbuizen. Voor de kraan K_1 zien wij een luchtvanger, zoodat de lucht, die door de hoog-vacuum rubberslang S heen permeëert, niet in het meettoestel kan binnendringen. Dit gevaar zou vooral bestaan, wanneer het toestel met kwik gevuld wordt via de slang S en de kraan K_1 . Door de kraan K_2 kan het toestel leeggepompt worden. Daartoe gebruiken wij een wijde tombac-buis, die op het slijpstuk boven K_2 vastgemaakt kan worden en die vóór het begin van de metingen verwijderd wordt. Door middel van de driewegkraan K_4 kunnen de buizen II en III met gas gevuld worden. De manometerbuizen bevinden zich in een rood koperen bak van $10 \times 20 \times 20$ cm³, die met water gevuld wordt. Het bovenste deel der buizen, waarin zich de menisci bevinden, steekt boven water uit, daar de Röntgen-stralen teveel door het water worden geabsorbeerd. Toch moeten wij de temperatuur van het kwik tot op 0.2 graad kennen. Daartoe zijn er in de eerste plaats in het water in den bak strippen roodkoper geplaatst, die de warmteuitwisseling in de bak bevorderen. Iedere buis is bovendien nog door een rood koperen manteltje omgeven. Tenslotte is er voor alle zekerheid nog een vierde buis in den bak aan gebracht, die identiek is aan de manometerbuizen en er parallel aan staat. De kwikmeniscus in deze buis bevindt zich op gemiddeld dezelfde hoogte als die in de manometerbuizen. Een thermometer steekt in het kwik zóó, dat wij de temperatuur van het bovenste kwik direct meten. Bovendien is de ruimte boven het kwik afgesloten en gevuld met edelgas. Het grootste verschil in temperatuur tussehen eenige plaats in den

bak en de vierde buis is 0.02 graad, zoodat wij er wel zeker van zijn, dat wij de temperatuur voldoende nauwkeurig kennen.

Door middel van de kwikpeer *P* kunnen wij de hoogte van het kwik in de buizen veranderen en zelfs deze buizen ledigen. De kraan *K*₁ wordt voor het begin van de metingen gesloten, teneinde geen hinder

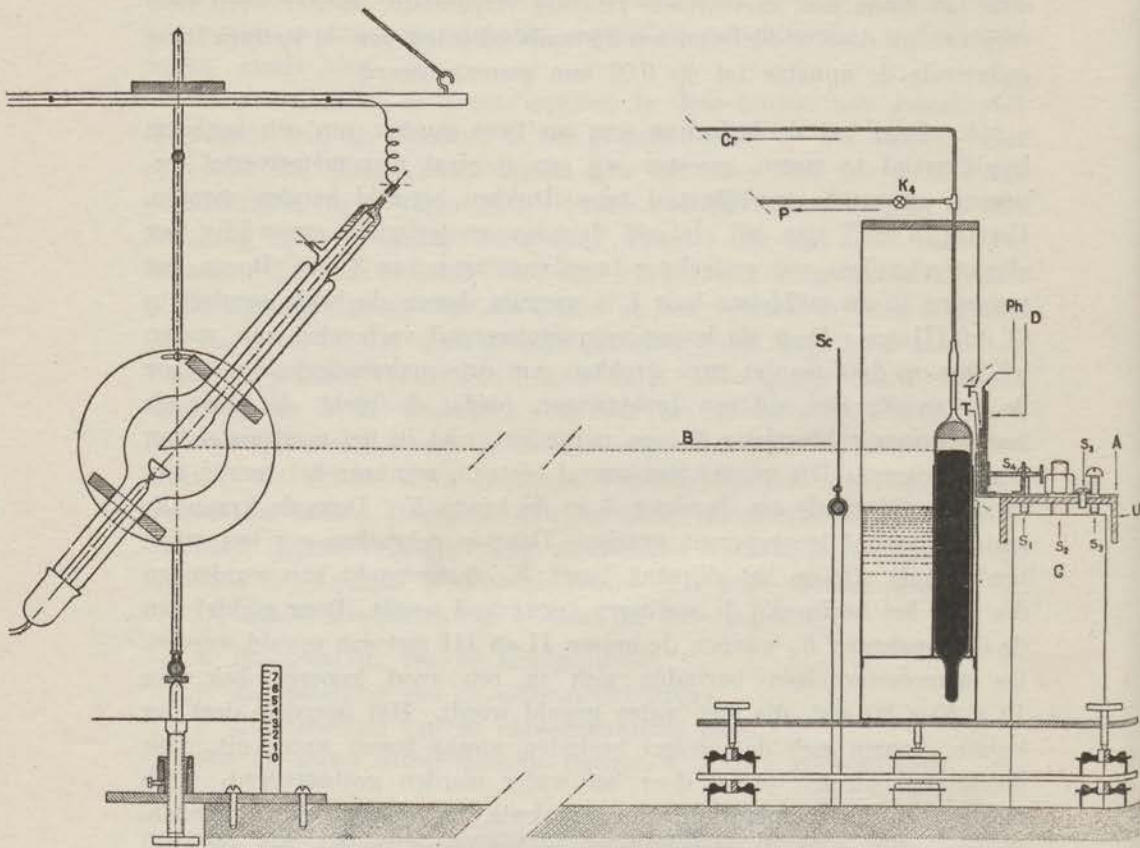


Fig. 6.

Zij-aanzicht van de drukmeet-installatie.

te ondervinden van veranderingen in den barometerstand. De slang *S* is veerend opgehangen.

c. De photographische plaat zit in een nauwsluitend papieren zakje opgesloten. De plaat wordt geplaatst op een verstelbare slede *A*, welke op een zware ijzeren bak *U* bevestigd is (zie fig. 7 en 8). Deze balk wordt gedragen door twee granieten palen *G*, die op den hoofd-

pijler staan. De slede draagt vier paaltjes T aan den kant van de manometerbuizen en ieder paaltje wordt door een stalen kogeltje met een diameter van 3 mm bekroond. Daar de bovenkant van deze kogeltjes moet dienen als kunstmatige horizontaal, is het niet geoorloofd de plaat tegen de paaltjes T op te drukken, die meegefotografeerd worden. Daarom zijn er nog twee extra paaltjes T' aangebracht, die t.o.v. de paaltjes T

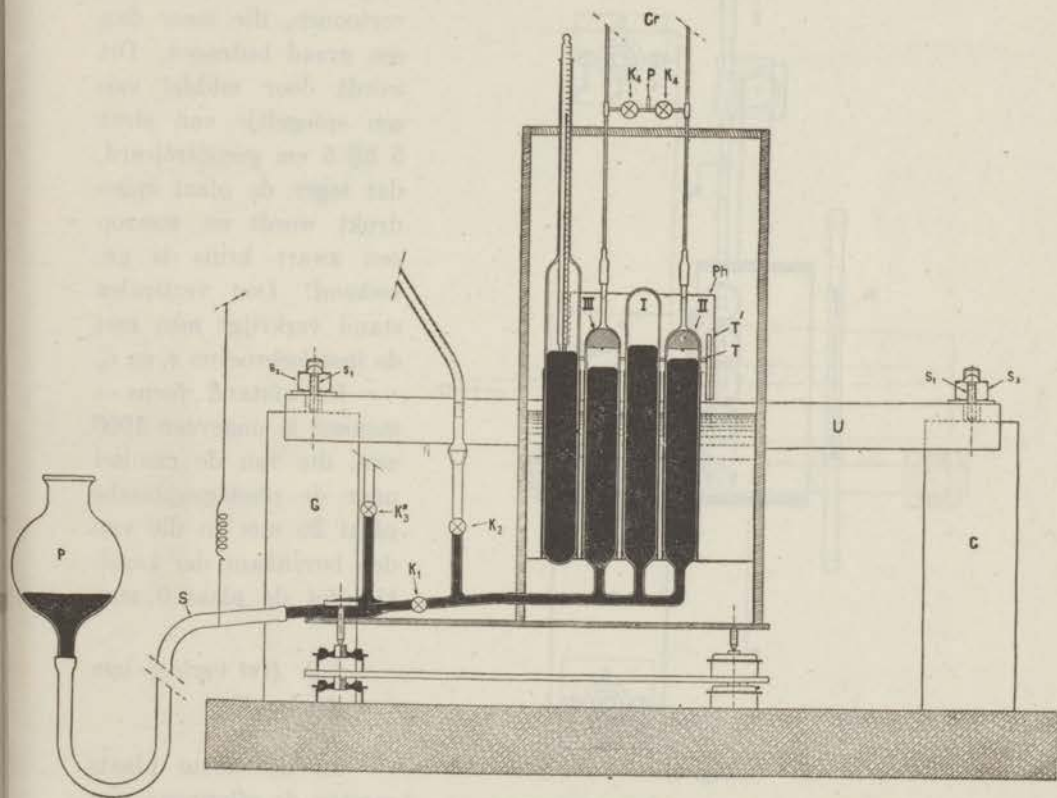


Fig. 7.

Voor-aanzicht van de manometer-opstelling.

een mm vooruitspringen, en waar de plaat tegen op gedrukt wordt. Dit aandrukken gebeurt door middel van de schroef s_4 en door middel van het houten plankje D . Dit plankje draagt aan de kanten twee strippen carton, zoodat de druk alleen tegen de beide paaltjes T' wordt uitgeoefend, terwijl de plaat niet beschadigd kan worden.

Uit fig. 8 zien wij, dat de kogeltjes direct vanuit het focus worden

gephotografeerd, zonder dat de stralen door den glaswand van de buizen gaan. De afwijkingen, die de bovenkant der kogeltjes hebben van de gemiddelde horizontaal, die door hen heengelegd wordt, is minder dan 0.1 mm.

Teneinde een nauwkeurigheid van 1 op 10^4 of beter te hebben,

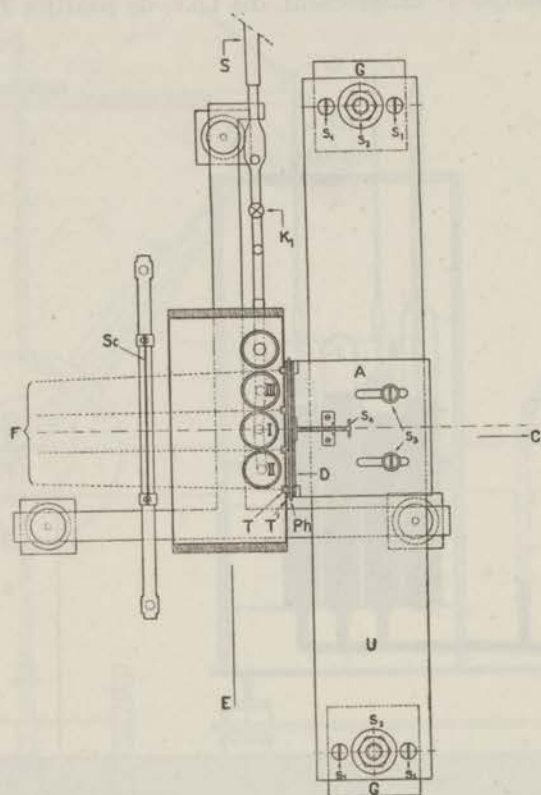


Fig. 8.

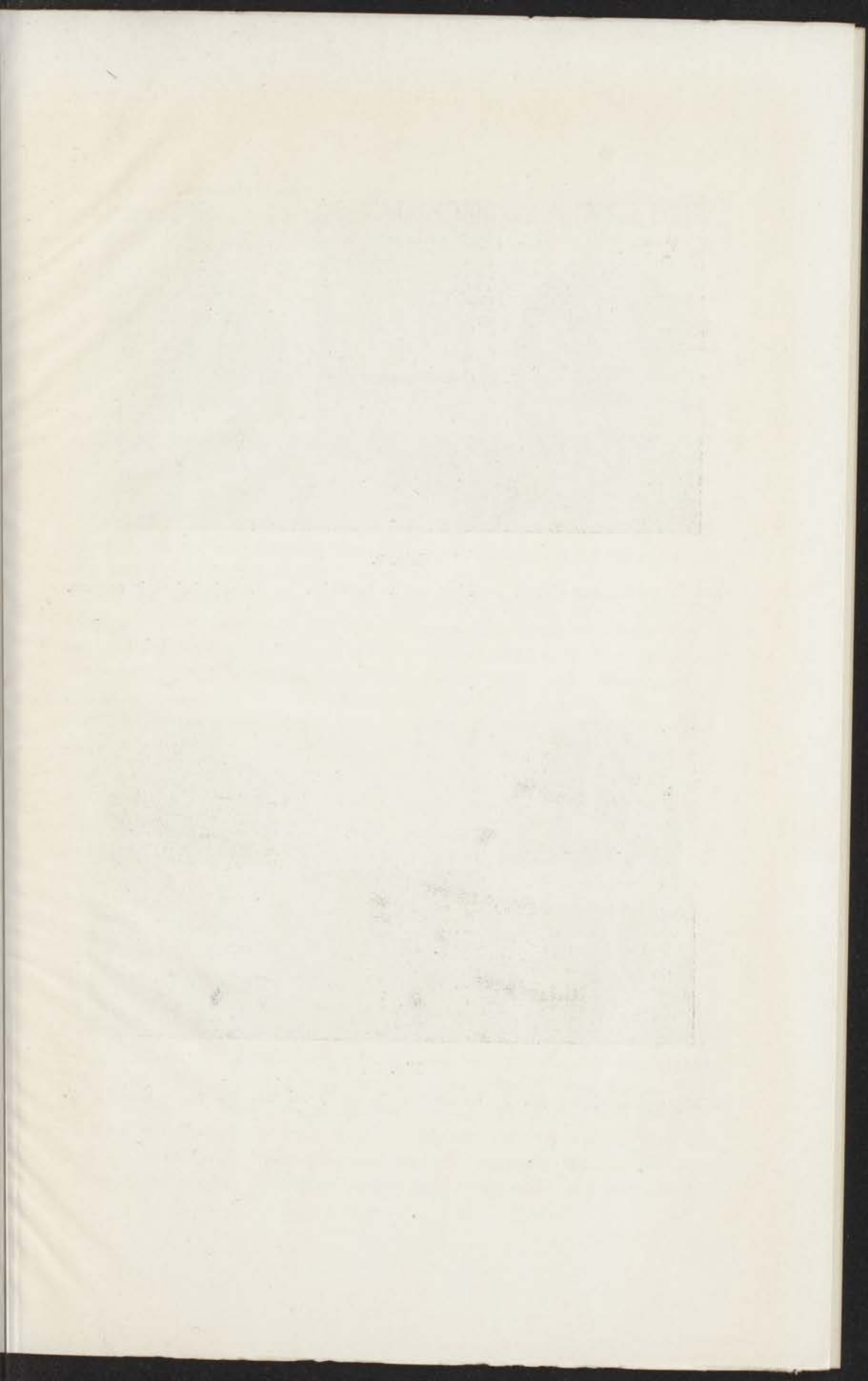
Boven-aanzicht van de drukmeet-installatie.

mag de plaat geen afwijkingen van de verticaal vertoonen, die meer dan een graad bedragen. Dit wordt door middel van een spiegeltje van circa 5 bij 5 cm gecontrôleerd, dat tegen de plaat opgedrukt wordt en waarop een zwart kruis is geteekend. Den verticalen stand verkrijgt men met de instelschroeven s_1 en s_2 .

De afstand focus — menisci is ongeveer 1000 mm, die van de menisci naar de photographische plaat 20 mm en die van den bovenkant der kogeltjes tot de plaat 3 mm.

§ 3. Het verloop van een drukmeting.

In de eerste plaats moeten de aflezingen van den kathetometer vergeleken worden met de standen van de stelinrichting van de Röntgenbuis. Dit is dus feitelijk een calibratie van het focus van de Röntgenbuis tegen de kathetometeraflezing. Dit wordt eens voor al gedaan. Daarna kan men de standen van de drie meniscus-toppen langs den normalen weg met den kathetometer bepalen tot op 0.03 mm nauwkeurig. Dan weten wij tevens, welke standen van het focus corresponderen met de drie meniscus-toppen. In deze drie standen worden nu opnamen gemaakt. De twee menisci, die telkens niet met een bepaalden stand van



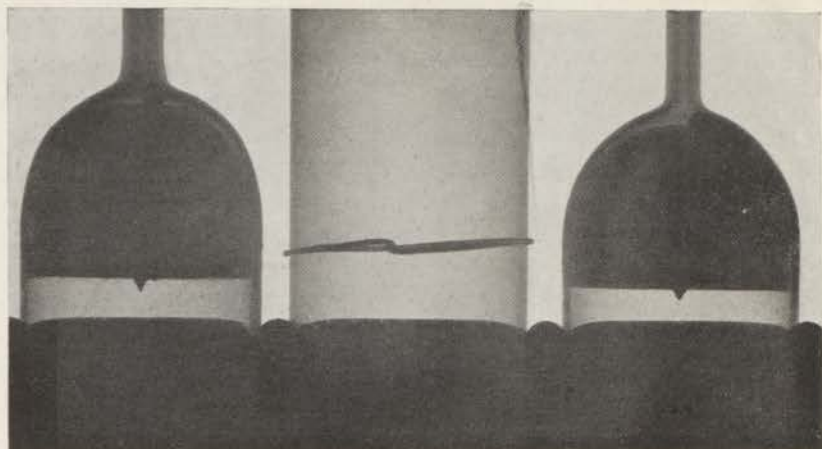


Fig. 9.

Een „nulpuntsopname” voor de ijking van de kogeltjes. In alle drie buizen is vacuum.

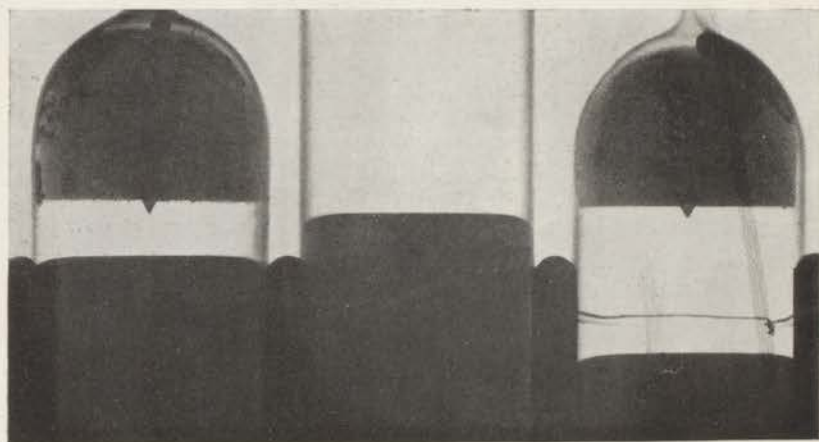


Fig. 10.

Röntgenshaduwbeeld van de manometers in het geval van een reële drukmeting.

het focus correspondeeren, kunnen met behulp van de afscherm-inrichting *Sc* (fig. 6) worden afgeschermd. De onzekerheid in de hoogte der menisci, en dus van het focus, was 0.03 mm, en veroorzaakt een onzekerheid op de plaat van 0.6 μ . Wij kunnen zeggen, dat de menisci practisch gesproken horizontaal vanuit het focus worden geprojecteerd.

Teneinde de photographische plaat met behulp van den comparator te kunnen uitmeten, moeten wij de horizontaal kennen. Uit de drie menisci kan deze niet voldoende nauwkeurig worden bepaald. Doch voor dit doel gebruiken wij de vier stalen kogeltjes. Vóór de eigenlijke meting pompen wij het meettoestel hoog vacuum. De toppen der drie menisci in de buizen I, II en III geven dan de horizontaal. Wij brengen nu deze toppen op dezelfde hoogte als de toppen der kogeltjes en van deze situatie maken wij nu vier photo's (zie fig. 9). Daar wij nu van deze negatieven de positie der kogeltjes t.o.v. de horizontaal kennen, kunnen wij op elk volgend negatief de horizontaal reproduceeren uit den stand van de kogeltjes.

In de praktijk blijken de drie toppen der menisci op de calibratienegatieven niet precies in één lijn te liggen. Dit komt eenerzijds, omdat de drie manometerbuizen zich niet op gelijke afstanden van de photographische plaat bevinden, anderzijds, omdat het focus nooit exact in het horizontale vlak door de menisci ligt. Dat de buizen niet op gelijken afstand van de plaat staan, komt hoofdzakelijk, omdat zij op een cirkelomtrek staan met de kathetometer-as als middelpunt. De verste meniscus wordt dan met de grootste fout afgebeeld. De verschillen in de hoogten der menisci, zooals die op de plaat geprojecteerd worden, kunnen tot 10 μ bedragen. Dit levert echter geen moeilijkheden op, daar deze foutieve afbeelding voor de calibratie-photo's dezelfde is als voor de eigenlijke photo's, die bij de metingen ontstaan. Wij kunnen dus hiervoor corrigeeren.

Soms kon nog een aanzienlijke vooruitgang in de nauwkeurigheid verkregen worden door géén afscherming toe te passen, doch alle drie de menisci driemaal te photografeeren, bij de respectievelijk bijbehorende standen van het focus. Deze drie photo's werden dan over elkaar heen genomen op dezelfde plaat (zie fig. 11). Wij krijgen dan drie projecties van denzelfden meniscus op een kleinen afstand van elkaar. Deze methode is geschikt voor drukken van 5 tot 25 mm kwik. Voor kleinere drukken komen de projecties te dicht bij elkaar, voor grootere drukken worden zij te vaag wegens ondanks alle voorzorgen nog optredende trillingen. Voor elk punt van de isotherm werden zoo drie platen belicht. Als de platen onder den comparator zoo worden uit-

gemeten, dat voor elken meniscus op elke plaat de afstanden 1—2, 1—3 en 2—3 bekend zijn (zie fig. 11), dan kunnen wij zeer dikwijls eventueele toevallige meetfouten, die haar oorzaak wel in de geaardheid der emulsie zullen hebben, door vergelijking van de meetresultaten van de drie platen elimineeren.

Nadat de platen nu nog op de manier behandeld zijn, zooals in Hoofdstuk I, § 4, is aangegeven, kan de uitmeting ervan met den precisie-comparator beginnen.

Deze comparator werd oorspronkelijk betrokken van de S. I. P. Genève, doch naar aanleiding van onze eischen werden er in ons laboratorium verschillende wijzigingen aangebracht. Zoo werd er een speciale nonius op gemonteerd, waarmee een aflezing tot op 0.2μ mogelijk was. Verder werd er een speciale plaathouder (9 bij 12 cm) aangebracht, welke om drie assen kon draaien, waardoor het beeld in den microscoop scherp gesteld kon worden voor alle mogelijke posities van de plaat. Bovendien kan de houder in zijn geheel onder den microscoop doorgeschoven worden, in een richting loodrecht op de schroef van den comparator. Deze beweging kan met een fijn- en met een grof-regeling gebeuren. Ook werd de microscoop van een sterker objectief voorzien en een ruimere arm aangebracht. Tenslotte werd de comparator-schroef gecalibreerd met behulp van de standaardschaal 540 van de S. I. P. Genève, welke tot op 0.3μ gecalibreerd was. Deze schaal is nog gecontrôleerd tegen een tweede standaardschaal. Het resultaat is, dat wij een calibratie-kromme voor den comparator verkregen, die tot op 0.4μ te vertrouwen is. Natuurlijk moet men eventueel rekening houden met de lineaire uitzettingscoëfficiënt van de schroef, welke ook bepaald werd.

Bij de uitmeting van de plaat worden nu de x en y coördinaten van de vier kogeltjes en van de drie meniscus-toppen bepaald. Door de gecorrigeerde posities van de kogeltjes leggen wij nu met behulp van de methode der kleinste kwadraten een rechte lijn, evenwijdig aan de horizontaal. Uit de helling van de genoemde lijn t.o.v. de pseudo-verticaal op de comparator is nu voor elke plaat de stand bekend. Hierna is het nu mogelijk de absolute drukken in de buizen II en III te berekenen.

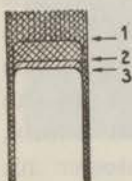


Fig. 11.

De schaduw van den meniscus als er gedurende drie opeenvolgende opnamen niet afgeschermd wordt.

§ 4. *De instelling van het drukevenwicht.*

Bij vroegere isotherm-metingen was de instelling van het drukevenwicht een onaangename moeilijkheid, die het meettempo zeer vertraagde²⁷⁾. Vooral, omdat nolens volens de fluctuaties in de badtemperatuur in de cryostaat op blijven treden. De onnauwkeurigheid in den druk wordt alleen hierdoor reeds met 0.01 mm kwik verhoogd. Alvorens de capillairen en volumina van het toestel te kiezen, dienden wij ons dus rekenschap van dit probleem te geven*).

Wij bezien het probleem in zijn algemeenheid aan de hand van fig. 12. Het koude reservoir, temperatuur T_1 , volumen V_1 , druk P_1 , staat via een capillair $\alpha\beta$, waarvoor de straal r en de temperatuur T als functie van den afstand x tot α bekend mogen zijn, in verbinding met het warme reservoir, waar de temperatuur T_2 en de druk p_2 heerschen en waarvan het volumen, dat met de hoogte en de plaats van den meniscus nog varieert, met v_2 wordt aangeduid. In geval van evenwicht zij v_2 gelijk aan v_2^0 .

Het thermomoleculaire drukeffect moge klein zijn vergeleken met den gemiddelden druk p en wordt in het volgende verwaarloosd. Heerscht er nu een t.o.v. p klein drukverschil $p_1 - p_2$, dan ontstaat een aan Poiseuille's wet gehoorzamende quasi-stationnaire stroomingstoestand, waarbij het aantal grammoleculen $\Delta m / \Delta t$ dat per sec door een doorsnede vloeit gegeven is door

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta R} \cdot \frac{p}{T} \cdot \frac{dp}{dx}$$

waar $\eta(T)$ de viscositeit en R de gasconstante voorstellen. Bij α is $x = 0$.

Hieruit volgt voor het drukverschil aan de uiteinden:

$$p_1 - p_2 = C \frac{R}{p} \frac{\Delta m}{\Delta t} ; \quad C = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{8 \eta T}{\pi r^4} dx \dots \dots \dots (1)$$

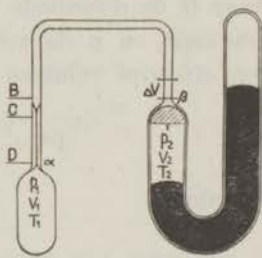


Fig. 12.

Schema van ons meettoestel.

*) Voor zijn waardevolle adviezen en hulp betuigen wij hier Dr K. W. Taconis onzen hartelijken dank.

C is voor een bepaald toestel een constante, die berekend kan worden zoodra $r(x)$ en $T(x)$ bekend zijn. Verlaten Δm grammoleculen het koude reservoir, dan beantwoordt daaraan een drukafname

$$\Delta p_1 = - \frac{RT_1}{V_1} \Delta m. \dots\dots\dots (2)$$

De druktoename in het warme reservoir tengevolge van de strooming van Δm berekenen wij uit

$$RT_2 \Delta m = \Delta (p_2 V_2) = \Delta \left\{ p_2 \left(V_2^0 + \frac{p_2 - p}{2 \rho g} O \right) \right\} \approx \left(V_2^0 + \frac{p_2 O}{2 \rho g} \right) \Delta p_2,$$

waar O de doorsnede van het cilindrische reservoir, ρ de dichtheid van het kwik en g de zwaartekrachtsversnelling beteekenen. Laten wij nu een effectief volumen V'_2 voor het tweede reservoir invoeren:

$$V'_2 = V_2^0 + \frac{p_2 O}{2 \rho g} = V_2^0 + \frac{1}{2} O p_{2(\text{cm Hg})}, \dots\dots\dots (3)$$

waardoor

$$\Delta p_2 = \frac{RT_2}{V'_2} \Delta m. \dots\dots\dots (4)$$

Combinatie van (1), (2) en (4) geeft

$$\frac{\Delta (p_1 - p_2)}{\Delta t} = -R \left(\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V'_2} \right) \frac{\Delta m}{\Delta t} = -\frac{p}{C} \left(\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V'_2} \right) (p_1 - p_2)$$

$$\ln \frac{p_1 - p_2}{(p_1 - p_2)_{t=0}} = -\frac{p}{C} \left(\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V'_2} \right) t$$

De tijd waarin een drukverschil tot op $1/1000$ van zijn oorspronkelijke waarde is gereduceerd bedraagt derhalve ($\ln 1000 = 6.9$)

$$t = \frac{6.9 C}{p \left(\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V'_2} \right)}. \dots\dots\dots (5)$$

Dat wij juist een afname van het oorspronkelijke drukverschil tot op $1/1000$ beschouwen, is omdat de maximaal optredende drukverschillen steeds minder dan een mm kwik bedragen. Wij vragen dus naar den tijd, die noodig is om dit verschil tot op minder dan een micron kwik te vereffenen.

In ons geval bestaat de capillair uit een nauw stuk ter lengte van

30 cm met $r = 0.3$ mm en met een temperatuurverloop, dat bij benadering door $T(x) = (2 + 0.1x^2)$ °K mag worden voorgesteld, en uit een wijder stuk ter lengte van 100 cm met $r = 1.4$ mm, waarlangs de temperatuur in het ongunstigste geval overal gelijk aan 290° K gesteld mag worden. Bezien wij fig. 12, dan is de verwijding bij B dáár gekozen waar de temperatuur gedurende de meting niet hoger stijgt dan 125° K. Beneden deze temperatuur moest de capillair extra nauw gehouden worden om het schadelijk volumen klein te doen zijn.

Gebruik makend van de resultaten van Kamerlingh Onnes en Weber ²⁸⁾

$$\eta_{He} = 5.023 \cdot T^{0.647} \cdot 10^{-6} \text{ Poise}$$

vinden wij zoo voor C , met behulp van (1):

$$C \cong 5 \cdot \frac{8}{\pi} \cdot 10^{-6} \left\{ 0.03^{-4} \cdot 0.1^{1.65} \int_0^{30} x^{3.3} dx + 0.14^{-4} \cdot 290^{1.65} \cdot 100 \right\}$$

$$\cong (18.5 + 3.8) 10^4 \cong 22 \cdot 10^4.$$

De weerstand in de nauwe capillair is dus ongeveer vijf maal die in de wijde. In geval van een lineair temperatuurverloop $T \cong (2 + 3x)$ °K moet 18.5 door 30 vervangen worden, en wordt C dus gelijk aan $34 \cdot 10^4$. Het werkelijke verloop is meer kwadratisch dan lineair (vergel. § 6).

$$\text{In ons geval is nu } V_1 \cong 30 \text{ cm}^3; \quad V_2 \cong 15 \text{ cm}^3;$$

$$T_1 \cong 2^\circ \text{ K}; \quad T_2 \cong 290^\circ \text{ K}.$$

Wij berekenen t voor een gemiddelde druk $p = 7$ mm Hg = 9300 bar. De doorsnede van V_2 is 7 cm^2 , waardoor volgens (3)

$$V'_2 = 15 + \frac{1}{2} \cdot 7 \cdot 0.7 = 17.5 \text{ cm}^3,$$

en

$$\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V_2} = \frac{2}{30} + \frac{290}{17.5} \cong 16.7.$$

Formule (5) voor den insteltijd geeft nu

$$t \cong \frac{6.9 \cdot 22 \cdot 10^4}{9300 \cdot 16.7} \cong 10 \text{ sec.}$$

Voor een lineair temperatuurverloop in de nauwe capillair verandert dit in $t \cong 16$ sec. Bij de allerlaagste drukken waarbij gemeten werd

(1 en 2 mm Hg) bedroeg de insteltijd ongeveer één minuut. Toch is ook dan een nauwkeurige drukmeting verzekerd, daar in dit laatste geval de schommelingen in p_1 tengevolge van temperatuurfluctuaties in het bad slechts 1 à 2 μ Hg per minuut bedragen. In het allerergste geval waren de drukfluctuaties 30 μ Hg per minuut. Met het oog op den insteltijd is de meetnauwkeurigheid dus steeds aanzienlijk beter dan 1 μ Hg geweest. Daartoe was circa 5 minuten wachten tussehen twee verschillende meettemperaturen reeds meer dan voldoende.

Berekent men t volgens (5) voor het isothermentoestel van Keesom en Walstra, dan komen wij voor $p=10$ cm kwik tot waarden van 10 à 20 minuten, opdat het drukverschil tot op $1/1000$ is afgenomen. Dit klopt precies met onze ervaringen. Een principieele moeilijkheid bij dit toestel is nl. dat V_2 (de volumemeter) zeer groot is in vergelijking met de door ons gebruikte afmetingen (vergelijk formule (5)).

§ 5. De bepaling van de volumina.

a. De schadelijke volumina.

Bij het meten van isothermen, algemeener nog, bij de gasthermometrie, is het noodzakelijk de schadelijke volumina zoo klein mogelijk te houden. Dit leidt in den regel tot het kiezen van zeer nauwe verbindingsleidingen, wat wij hier niet gedaan hebben met het oog op den insteltijd. Nu spelen onzekerheden in de schadelijke volumina hier een veel kleinere rol dan bij de thermometrie bij hooge temperaturen, omdat de procentueele invloed van een bepaald schadelijk volumen hier zooveel kleiner is. Immers, als er in het schadelijk volumen bij kamertemperatuur (zeg 300° K) een fout zit van 100 mm³ en wij de eigenschappen van het gas bij 20° K onderzoeken, dan neemt het onbekende gas bij 20° K een volumen in van ongeveer 7 mm³. Onderzoeken wij het echter bij 2° K, zooals wij hier doen, dan bedraagt dit volumen nog slechts 0.7 mm³. Dit is de reden, waarom wij wat grooter onzekerheid in het schadelijk volumen konden toestaan.

Bezien wij allereerst de figuren 6 en 7. Dan zien wij, dat het volumen boven het kwik in de buizen II en III zoo klein mogelijk is gehouden door het bolvormige gedeelte van de buis te vullen met een ingeslepen glazen halven bol, die met wat witte lak vastgekit zit. Er is dan nog voldoende ruimte tussehen het glas over om het gas te laten passeeren. Bovendien is aan den bollen kant van den bol een sleuf ingeslepen. Aan den onderkant van den halven bol is een platina

spitsje centrisch aangebracht. De gemiddelde diameter van de buizen over de bovenste 3.5 cm van de buizen tot aan de platina spits, werd door uitweging met kwik bepaald. De afmetingen zijn:

Oppervlakte doorsnede van buis II: $6.777 \pm 0.004 \text{ cm}^2$
 „ „ „ „ III: $6.567 \pm 0.004 \text{ cm}^2$.

In het geval de afstand van den top van den meniscus tot de platina spits ongeveer 3 cm is, is de onzekerheid in het volumen 12 mm^3 . De inhoud van de kwikmenisci is bekend uit Hoofdstuk I, § 2, c. Het zoo resteerende volumen in de buizen II en III (dat dus waarden heeft van 0 tot 15 cm^3) is de rudimentaire rest van den volumemeter bij de vroegere isotherm-metingen.

In de tweede plaats werd de inhoud van het volumen boven het vlak V in de meniscusbuis plus dat van de dikke koper-capillairen tot aan den ingang in de cryostaat bij A langs volumetriscchen weg bepaald (zie fig. 13). Dit gebeurde met behulp van een speciale pipet, waarmede ook de hoeveelheden gas, die voor de metingen noodig waren, werden afgemeten en via de driewegkraan K_4 (zie fig. 6 en 7) werden ingelaten. De afmetingen zijn:

Inhoud capillair op buis II: $9.954 \pm 0.034 \text{ cm}^3$.
 „ „ „ „ III: $10.154 \pm 0.053 \text{ cm}^3$.

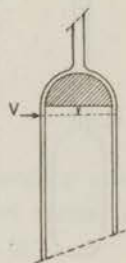


Fig. 13.

De plaats van het vlak V in den volumemeter.

In de derde plaats hebben wij de inhoud van de glascapillairen te bepalen (zie fig. 14). Dit gebeurde door uitweging met kwik. Bij de calibratie van het wijde stuk AB moesten wij corrigeeren voor de inhoud van de kwik menisci. Hiervoor gebruikten wij de opgaven van Schalkwijk. De afmetingen zijn:

Inhoud $AB_{II} = 1.017 \pm 0.006 \text{ cm}^3$; $r_{AB_{II}} = 1.366 \text{ mm}$.
 „ $AB_{III} = 0.992 \pm 0.006 \text{ cm}^3$; $r_{AB_{III}} = 1.354 \text{ mm}$.
 Inhoud $BC_{II} = 0.099 \pm 0.005 \text{ cm}^3$.
 „ $BC_{III} = 0.088 \pm 0.005 \text{ cm}^3$.
 Inhoud $CD_{II} = 0.1185 \pm 0.0004 \text{ cm}^3$; $r_{CD_{II}} = 0.347 \text{ mm}$.
 „ $CD_{III} = 0.1086 \pm 0.0004 \text{ cm}^3$; $r_{CD_{III}} = 0.331 \text{ mm}$.

De indices II en III verwijzen naar de corresponderende buis in het drukmeettoestel. De lengten van AB zijn ongeveer 17 cm, die van CD ongeveer 31 cm.

De bevestiging van de vermelde zware kopercapillairen aan de glas-capillairen geschiedde door middel van glasdoppen, die opgelakt werden.

b. De reservoirs op lage temperatuur.

O.a. teneinde den invloed van de onzekerheden in de schadelijke volumina zoo klein mogelijk te doen zijn, wordt de inhoud der reservoirs op lage temperatuur zoo groot mogelijk gekozen. De afmetingen worden echter beperkt door de afmetingen van het cryostaatglas. De reservoirs zijn 10 cm lang en hebben een straal van 1 cm.

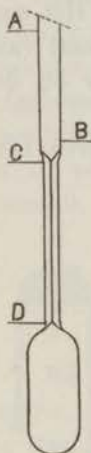


Fig. 14.

Het glazen reservoir met verbindingscapillair.

Nadat zij geblazen waren, zijn zij spanningsvrij gemaakt door ze boven de ontspanningstemperatuur ($\pm 500^{\circ}\text{C}$) te verhitten gedurende 6 uur en daarna 6 uur langzaam af te koelen tot deze temperatuur. Daarna kon de temperatuur snel dalen, daar er dan in de structuur van het glas niets meer verandert. Bij controle in het toestel van Nörrenberg bleken geen spanningsringen meer aanwezig te zijn. Als glas werd genomen het thermometerglas Jena 2954^{III}, dat een bijzonder geringe nawerking vertoont, speciaal als het goed geouderd is²⁹).

De calibratie van de reservoirs geschiedde met kwik, terwijl het reservoir in een bak met geroerd water stond met een thermometer erin. Daar wij vreesden, dat de nauwkeurigheid eronder zou lijden, wanneer wij een kraantje onder aan de reservoirs lieten maken, dat na de calibratie weer afgesmolten moest worden²⁹), moesten de reservoirs eerst leeggepompt worden en daarna met kwik gevuld. De enkele luchtbelletjes, die toen nog aanwezig waren, werden door sterke afkoeling en opwarming met de föhn verdreven.

Er werd rekening gehouden met de uitzakking van het reservoir tengevolge van een atmosfeer overdruk (feitelijk in de praktijk onderdruk), die 0.5 mm^3 bedroeg. Voor de compressibiliteit van het kwik werd gecorrigeerd. De weging gebeurde met een speciaal door ons gecalibreerde gewichtendoos. Voor deze calibratie gebruikten wij de standaardgewichtendoos van Longue, Parijs. Voor de kubieke uitzettingscoëfficiënt van Jena 2954^{III} hebben wij genomen:

$\gamma_{0-100^{\circ}\text{C.}} = 184.10^7$, wat het gemiddelde is voor de resultaten met de comparator- en de interferometermethode van Keesom en Doborzynski³⁰).

De resultaten bij 0° C waren:

Volumen van het reservoir aan buis II = $27.9369 \pm 0.0003 \text{ cm}^3$;

Volumen van het reservoir aan buis III = $27.0277 \pm 0.0003 \text{ cm}^3$.

Dit geeft dus een onzekerheid van 1 op 10^5 .

Voor de herleiding op temperaturen beneden 20° K maken wij weer gebruik van Keesom en Doborzyński's onderzoekingen, die (0.90 ± 0.03) mm als gemiddelde afname per meter opgeven. Dit geeft aanleiding tot de reductie-formule

$$V_{4^\circ\text{K}} = V_{0^\circ\text{C}} \cdot (0.9973 \pm 0.0001),$$

waaruit wij dus zien, dat de onzekerheid in het volumen van de reservoirs bij heliumtemperaturen, alleen tengevolge van de onzekerheid in de kubieke uitzettingscoëfficiënt van het glas reeds 1 op 10^4 is. De resultaten zijn:

Reservoir II = $27.8615 \pm 0.0028 \text{ cm}^3$

Reservoir III = $26.9547 \pm 0.0027 \text{ cm}^3$

bij -253°C en lager.

Wanneer de fouten in alle schadelijke volumina eens toevallig alle denzelfden kant uit zouden liggen, dan zou de totale fout in het volumen hoogstens 1 op 5000 bedragen, wat voor ons doel voldoende is.

§ 6. De bepaling van de temperaturen.

a. De gebruikte thermometers.

De temperaturen langs de kopercapillairen worden met vijf gewone thermometers bepaald. De capillairen zijn met wol omwoeld. De temperatuurmeting tot op 0.5 graad is voldoende.

Verder zijn langs de glascapillair *AB* vier koper-constantaan thermoelementen aangebracht (zie fig. 15), waarvan de laatste op de overgangsplaat *C* zit. Deze elementen gaven de temperatuur tot op 2 graden nauwkeurig aan. Het waargenomen temperatuurverloop was in het algemeen kwadratisch in *x*.

De gemiddelde temperatuur van het gas in *CD* wordt met een „hulpecapillair” van Chappuis bepaald.

De temperatuur van de reservoirs tenslotte is gelijk aan de temperatuur van het vloeibare heliumbad. Deze wordt uit de dampspanning van het bad bepaald. Hierover wordt in Hoofdstuk IV nog verder gesproken. Verder was er nog een phosphorbrons weerstandsthermometer

naast de reservoirs aangebracht om de temperatuurschommelingen in het bad te volgen. De weerstand werd met een compensatieschakeling en een Zernike galvanometer bepaald en deze meting was zoo gevoelig, dat temperatuursveranderingen van 0.0002 graad nog aangetoond konden worden.

De beide reservoirs waren vereenigd in een gemeenschappelijken koperen mantel, teneinde absoluut zeker te zijn van de temperatuur-gelijkheid.

b. Het warmtegeleidingsprobleem in de glascapillairen.

Bij het bepalen van de gemiddelde temperatuur van het stuk capillair CD maakten wij, zooals vermeld, gebruik van een gasthermo-

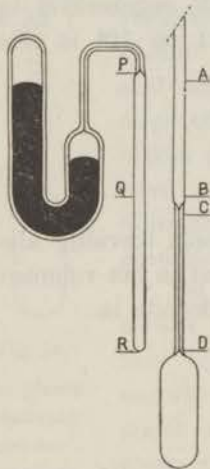


Fig. 15.

De positie van de
hulpgasthermo-
meter volgens
Chappuis ten
opzichte van de
capillair AD .

meter volgens Chappuis (fig. 15) met een aanzienlijk wijdere capillair dan de capillair CD ($r = 0.5$ cm, tegen $r_{CD} = 0.35$ cm). Bovendien is de glasverdeling in beide capillairen zeer verschillend, zoodat men op het eerste gezicht aan de juistheid van dit soort temperatuur-bepaling zou kunnen twifelen. Men overtuigt zich er echter gemakkelijk van, dat de temperatuur in het binnenste van de capillairen slechts een verwaarloosbaar klein bedrag hooger zal zijn dan aan den wand. Inderdaad zal in den stationnairen toestand de temperatuur T in het glas en in de holten van de capillairen, onafhankelijk van het warmtegeleidingsverbogen van de diverse media, gehoorzamen aan:

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0.$$

Hierin is ρ de afstand tot de as, en x de coördinaat evenwijdig aan de as. Als in de omgeving van $x = x_0$ de temperatuur T_0 in de as gegeven is door

$$T_0(x) = A + Ba(x - x_0) + \frac{1}{2}Aa^2(x - x_0)^2 + \dots$$

hetgeen ook in den vorm

$$T_0(x) = A Ch[a(x - x_0)] + B Sh[a(x - x_0)]$$

geschreven kan worden, dan kan T worden voorgesteld door

$$T = J_0(a\rho) \cdot T_0(x).$$

De verhouding tusschen de temperatuur aan den wand ($\rho = r$) en in de as voor eenzelfde waarde van x bedraagt derhalve

$$\frac{T_{\text{wand}}}{T_0} = J_0(ar) = 1 - \frac{1}{4} a^2 r^2 + \dots$$

In de practijk onzer proeven blijkt ar klein vergeleken met 1 te zijn, zoodat het derde lid dezer vergelijking een geoorloofde benadering voorstelt. Inderdaad bleek experimenteel:

$$T_{\text{wand}} \cong T_{\text{bad}} + bx^2, \quad b \cong 0.1$$

en, even aannemend, dat T_{wand}/T_0 weinig van 1 verschilt, geeft dit, daar $a^2 = \frac{T_0''}{T_0}$,

$$a^2 = \frac{2b}{T_{\text{bad}} + bx^2}.$$

De grootste voorkomende waarde van a^2 bedraagt dus ongeveer $2b/T_{\text{bad}}$, hetgeen voor $T_{\text{bad}} = 2^\circ \text{K}$ ongeveer 0.1 is. De maximaal optredende waarde van $\frac{1}{4} a^2 r^2$ zal dus 0.014 zijn. In het koudste deel wijkt de binnentemperatuur dus steeds minder dan 2% van de wandtemperatuur af. Voor ons doel is dit verschil geheel verwaarloosbaar.

Dit stelt ons tevens gerust inzake de juistheid van de temperatuur-aanwijzingen door de thermo-elementen op het stuk AB , met betrekking tot de temperatuur van het gas in de capillair, ofschoon de elementen slechts tegen den buitenwand van de capillair opgedrukt zitten. Immers $T_0 - T_{\text{wand}}$ is steeds veel kleiner dan de meetnauwkeurigheid (2°K) der elementen.

In het bovenstaande is aangenomen, dat overal T_{wand} correspondeert met de temperatuur van den damp, die zich op gelijke hoogte in den cryostaat bevindt. Men zou nu kunnen denken, dat het warmtegeleidingsvermogen van het glas toch beter is dan van He-gas. Hierop dient geantwoord, dat, vooral bij lage temperatuur beide warmtegeleidingsvermogens van dezelfde orde van grootte zijn ($1.10^{-4} \text{ cal.cm}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ sec}^{-1}$). Doch hoofdzaak is, dat de warmteafvoer door den dampstroom een grootte-orde beter is dan men zou verwachten, daar wij hier immers niet met een stilstaand gas te doen hebben. Hierdoor is onze aanname zeker gerechtvaardigd.

HOOFDSTUK III.

DE ADSORPTIE VAN HELIUM OP GAS.

§ 1. *Inleiding.*

De kennis van het normaal volumen is voor het meten van isothermen zoowel als voor de gasthermometrie in het aerostatische drukgebied van essentieel belang. Vandaar, dat de kennis van de adsorptie in het drukgebied van onze isothermen een noodzakelijke voorwaarde was voor ons hoofdonderzoek.

Noch op thermisch, noch op experimenteel gebied, was er over de adsorptie van helium op glas in het drukgebied van 1 mm tot 30 mm kwik iets bekend. Immers, weliswaar hadden Keesom en Schmidt³¹⁾ over deze adsorptie reeds oriënteerende onderzoekingen gedaan, doch deze gebeurden, evenals de verbeterde onderzoekingen van Keesom en Schweers³²⁾, bij drukken beneden $\frac{1}{3}$ mm kwik, waar voldoende nauwkeurig met den stookdraadmanometer gemeten kon worden. In dit gebied constateerden de laatsten reeds, dat er sprake was van de vorming van drie bedekkende lagen op den wand. Terecht merkte Schweers reeds op, dat het zeer interessant zou zijn de adsorptie in de buurt van het λ -punt en bij hoogere drukken, tot in de buurt van de verzadiging, te bestudeeren. Immers, het was een nog onopgelost probleem, hoe de vorming van de beroemde heliumvloeistoffilm plaats vond, die volgens de metingen van Daunt en Mendelsohn³³⁾ ongeveer honderd lagen dik moest zijn. Ook van Itterbeek en van Dingenen's³⁴⁾ adsorptie aan kool bij drukken van 1 tot 760 mm Hg levert geen duidelijke resultaten op.

Vergelijking met het gedrag van andere edelgassen was slechts voor neon mogelijk. Keesom, Schmidt en Schweers³⁵⁾ vonden voor de adsorptie van neon op glas in de buurt van de verzadiging en in het temperatuurgebied van 11 tot 16° K, een bedekking van 1 of 3 lagen, afhankelijk van den moleculairen diameter. Voor waterstof waren bij den verzadigingsdruk geen resultaten aanwezig, evenmin als voor andere gassen. Helium, en ook waterstof, neemt echter

een zeer bijzondere plaats in wegens de groote quantum-effecten in den vloeistofoestand. Schmidt's conclusie was daarom niet zonder meer verantwoord om uit het gedrag van de adsorptie van neon op glas tot een dergelijk gedrag van helium op glas te besluiten.

Wat de theorie betreft, dient vermeld te worden, dat alleen de potentiaal-theorie van Polanyi³⁶⁾, resp. Goldman-Polanyi³⁷⁾ in principe de vorming van multimoleculaire lagen toestaat. Echter vindt deze theorie niet veel aanhangers meer, eenerzijds wegens de soms slechte overeenstemming met de praktijk, anderzijds wegens de nogal gewaagde veronderstellingen, die erin vervat zijn. De theorieën van Langmuir³⁸⁾, Williams³⁹⁾, en de moderne statistische berekening van Fowler⁴⁰⁾, laten alle in principe slechts één laag toe en zijn dus op de metingen van Keesom e.s. niet van toepassing en nog veel minder in staat het ontstaan van de heliumfilm als een adsorptie-phenomeen te verklaren.

Daar bij onze proeven de druk tusschen 10 en 100 % van de verzadigingsdruk wisselde, was het derhalve noodzakelijk nieuwe metingen te verrichten over de adsorptie van helium in dit drukgebied. De methode om differentieeldrukken te meten, zooals die in het vorige hoofdstuk, § 2 en § 3, ontwikkeld werd, opende de mogelijkheid daartoe. De uitkomst dezer metingen was, dat het bedrag der adsorptie een onverwacht groote waarde aannam bij toenemende verzadigingsgraad. Geheel afgezien van het belang daarvan voor onze isothermmetingen, kan dit resultaat voor ons inzicht in het ontstaan en de eigenschappen van de heliumfilm van het grootste belang zijn.

§ 2. *Het gebruikte toestel.*

Het toestel en de gebruikte drukmeetmethode zijn dezelfde als in het vorige hoofdstuk beschreven werden, en de relevante drukverschillen konden dus tot op 3 à 4 μ kwik nauwkeurig bepaald worden.

De eenige verandering van beteekenis vond in den cryostaat plaats, waar het reservoir, verbonden met de manometerbuis III, vervangen werd door een speciaal adsorptie-reservoir R_2 (zie fig. 19), met bijbehorende glasecapillair. De inhoud van dit reservoir R_2 was bij heliumtemperatuur 30.874 cm³, dus ongeveer gelijk aan het andere reservoir R_1 , doch het inwendig oppervlak van het adsorptie-reservoir was 360 cm² tegen dat van het normale reservoir slechts 60 cm². Dit is bereikt door R_2 met vier concentrische uitgetrokken glazen buizen op te vullen, die onder in R_2 op den bodem vastgelascht zijn. De laschplaatsen liepen

prachtig rond. Ook bevinden zich in de wanden zeker geen uitgetrokken luchtblaasjes. De onderlinge afstand van de cylinders is één à twee mm.

Door een en ander moet capillaire condensatie uitgesloten worden geacht.

De glascapillair van R_2 is zoo goed mogelijk gelijk aan die van R_1 gemaakt. De afmetingen zijn:

AB : lengte 22 cm; inh. 1.229 cm³; $r = 1.334$ mm.

BC : „ „ 0.021 „ „

CD : „ 31 „; „ 0.097 „; $r = 0.315$ mm.

Verder zijn de reservoirs weer omgeven door een beide omsluitenden rood koperen mantel, ten-einde zeker te zijn, dat beider temperatuur ook en vooral boven het λ -punt dezelfde is.

§ 3. De meetmethode.

De gang van zaken is nu als volgt. Terwijl de kraan K_4 openstaat, worden de reservoirs gevuld tot een bepaalden druk. Bij 4.2° K blijven nu de reservoirs via K_4 kort gesloten, gedurende ongeveer 15 minuten, zoodat wij geen drukverschil tusschen beide kanten van den manometer meer kunnen waarnemen. Daarna wordt K_4 gesloten en nu worden van dezen toestand eenige opnamen gemaakt om zeker te zijn over de eventueel toch nog optredende kleine drukverschillen, die tengevolge van een verstopping in K_4 zouden kunnen bestaan. Daarna wordt het bad afgekoeld tot de gewenschte temperatuur en worden de beide drukken opnieuw bepaald, zoodra het systematische verloop in de badtemperatuur minder dan 0.002 graad in 5 minuten is. Voor elke temperatuur worden minstens twee drukbepalingen gedaan, ter onderlinge contrôle.

De cryostaat met het gasthermometer- en het adsorptie-reservoir R_2 .

Het blijkt, dat er drukverschillen tot ongeveer 40 μ kwik optreden, tengevolge van deze temperatuurverlaging.

§ 4. Berekening en resultaten.

Wegens de gelijkheid van beide glascapillairen en de symmetrie in het overige drukmeettoestel, is de berekening vrij eenvoudig.

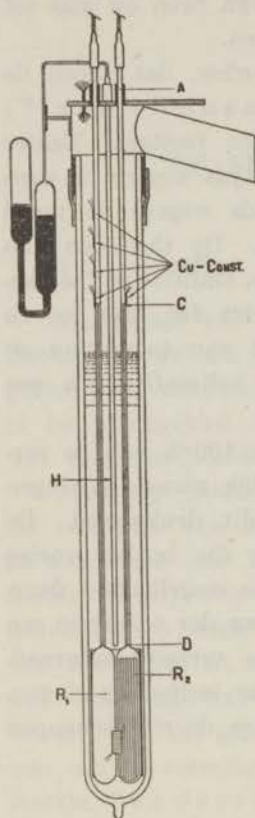


Fig. 16.

Het gaat hier om de geadsorbeerde hoeveelheid gas per cm^2 , die wij berekenen moeten uit het verschil in adsorptie in de reservoirs R_1 en R_2 . Wanneer wij veronderstellen, dat de uitgangsdrukken exact gelijk zijn en de reservoirs R_1 en R_2 , evenals de bijbehorende schadelijke volumina, even groot, dan is de hoeveelheid gas, die in R_2 meer geadsorbeerd wordt dan in R_1 , gegeven door

$$\Delta V_0 = \frac{273 V}{T} \cdot \frac{\Delta p}{76}, \dots\dots\dots (1)$$

waarin ΔV_0 het aantal cm^3 onder normale omstandigheden is, en V het volumen van R_2 , T de badtemperatuur en Δp het drukverschil in cm kwik. Deze hoeveelheid bevindt zich nu op een glasoppervlak van $360 - 60 = 300 \text{ cm}^2$. Om een indruk te hebben van de geaardheid van de bedekking nemen wij met Keesom en Schweers als atomaire diameter $4.04 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, welke berekend werd uit de dichtheid van vloeibaar helium van 4.2 tot 1.2° K . Het „aantal lagen”, dat zich op den wand bevindt, laat zich gemakkelijk berekenen. De berekening van dit aantal is mogelijk niet veel meer dan een rekengrootheid.

Uit formule (1) zien wij, dat de absolute druk er niets toe doet en dus, dat de correcties op dezen druk ons niet zullen interesseeren, zoolang ze voor beide reservoirs maar dezelfde zijn. Als zoodanig vallen aerostatische of thermomoleculaire drukverschillen geheel buiten onze beschouwing, daar ze tot op 1μ kwik nauwkeurig dezelfde zijn in beide helften van ons toestel.

Als eenige correctie op Δp moest de invloed van de ongelijkheid der schadelijke volumina worden aangebracht, en direct daarmede verwant, de ongelijkheid van R_1 en R_2 . Dientengevolge ontstaat reeds een drukverschil tusschen R_1 en R_2 alleen tengevolge van het zich verplaatsen van gas uit de schadelijke volumina naar R_1 en R_2 . Deze correctie varieert van 25 tot 50 % van het drukverschil.

Nemen wij de dichtste bolpakking als bedekkingsvorm voor elke laag, dan is het aantal atomen per cm^2 gegeven door $\frac{2}{d^2 \sqrt{3}}$, als d de diameter van het heliumatoom is. Per laag bevinden zich op een oppervlakte van 300 cm^2 8.0 normaal mm^3 .

In de tweede plaats moeten wij corrigeeren voor de adsorptie op den wand bij de uitgangstemperatuur 4.2° K . Dit is een moeilijkheid, daar ook deze adsorptie uit den aard der zaak onbekend is bij een druk van ongeveer 20 mm kwik. Wij hebben hierbij echter gebruik

gemaakt van de verder in § 6 afgeleide formule (14). Deze geeft voor onze metingen en voor genoemde correctie ongeveer 6 lagen op, waarmee wij alle gevonden bedekkingen vermeerderd hebben.

Daar er in de metingen zelf een onzekerheid van ± 2 lagen is, is de onzekerheid in deze correctie van weinig invloed.

Thans volgen de resultaten in tabel IX.

TABEL IX.

Adsorptie van helium op het glas Jena 2954 III						
T °K	Druk in mm kwik	Verzadi- ging	Δp in μ kwik	Aantal lagen	Na cor- rectie voor de bedekking bij 4.2°K	Datum
2.95	1.61	0.09	+ 6	3.0	9.0	24.3.44
			+ 6	3.0	9.0	"
			- 1	- 1.0	5.0	"
2.30	1.24	0.26	+ 20	12.5	18.5	24.3.44
			+ 17	10.0	16.0	"
	0.83	0.17	+ 18	10.5	16.5	20.7.44
			+ 21	12.5	18.5	"
1.95	1.04	0.54	+ 24	17.5	23.5	24.3.44
			+ 27	19.5	25.5	"
	0.69	0.35	+ 23	17.0	23.0	"
			+ 20	14.0	20.0	20.7.44
1.73	0.92	0.95	+ 16	11.5	17.5	"
			+ 32	26.0	32.0	24.3.44
		0.97	+ 26	21.5	27.5	"
			+ 32	26.0	32.0	"
			+ 27	22.0	28.0	"
0.99	+ 32	26.0	32.0	"		
	+ 31	25.5	31.5	"		

§ 5. *Discussie.*

Wanneer wij de adsorptie van helium op glas vergelijken met die van andere gassen, dan zien wij, dat wij een buitengewoon groot aantal

lagen krijgen in het geval van helium. Beschouwen wij de adsorptiemetingen over neon van Keesom en Schweers³⁵⁾ bij 11.5° K, dan zien wij maximaal drie lagen in de nabijheid van de verzadiging, terwijl er bij ons in het dienovereenkomstige geval voor helium bij 1.73° K sprake is van 30 lagen.

Uit het verloop van de metingen volgde, dat de evenwichtsinstelling steeds bereikt was. Alleen over de beide punten bij 2.30° K van 20-7.44 bestaat eenige onzekerheid. Het bad in den cryostaat werd steeds gedurende 15 minuten in den evenwichtstoestand gehouden, alvorens er met de eigenlijke meting begonnen werd. Bovendien blijkt er uit de serie van zes metingen bij 1.73° K, dat er vrijwel geen toename in het aantal lagen is, ofschoon er een tijdsverloop van een uur is tusschen het eerste en het laatste punt.

Speciaal bij 1.73° K hebben wij getracht, door den verzadigings-toestand stapje voor stapje te benaderen (zie tabel IX), het ontstaan van de vloeistoffilm aan te toonen. Dit was mogelijk met behulp van de regelbare shunt op de zuigleiding en den phosphorbrons-thermometer, zoodat de temperatuur telkens 0.004 graad verlaagd werd. Zodoende passeerden wij tenslotte het condensatiepunt in de reservoirs, waarna oogenblikkelijk de druk in beide reservoirs tot op 3 μ kwik dezelfde werd. Tevens was deze druk binnen de meetnauwkeurigheid gelijk aan den dampdruk, gemeten aan den kop van den cryostaat (natuurlijk nadat voor het thermomoleculaire drukverschil gecorrigeerd was).

Het is opvallend, dat er geen toename in de bedekking waargenomen wordt gedurende de laatste 5 procent van de verzadiging bij 1.73° K. Wanneer men zich voorstelt, dat men hier gewoon met het ontstaan van de helium-vloeistoffilm te doen heeft, zou men volgens Bijl, de Boer en Michels' methode⁴¹⁾ van in rekening brengen van de nulpuntsenergie moeten verwachten, dat de dikte van de film gegeven wordt door

$$d = \frac{h}{m \sqrt{892}} \dots\dots\dots (2)$$

Hierin is h de constante van Planck, m de massa van het helium-atoom en z de hoogte boven het bad. Wij zouden dus een evenredigheid van d met den omgekeerden wortel van de hoogte in de cryostaat verwachten te vinden. Dienovereenkomstig zou men ook een verandering van $d^2 \sim \frac{1}{\Delta p}$ moeten verwachten, daar $\Delta p \sim z$. Immers, het is te verwachten, dat het evenwicht van de thermische potentialen in het

gas en in de film onafhankelijk zal zijn van de aanwezigheid van een vloeistofbad. Een dergelijke afhankelijkheid blijkt echter niet uit de metingen. Evenmin is er sprake van een evenredigheid van d met den omgekeerden derdemachtswortel, zooals die volgens Frenkel⁴²⁾ aanwezig zou moeten zijn. Veeleer moeten wij tot een verzadigingstoestand besluiten bij het naderen tot het condensatiepunt. Het aantal lagen neemt niet meer toe.

Een zeer interessante kant van deze adsorptie is de vraag over de omkeerbaarheid, resp. eventueele vertraging, van het adsorptieproces. Allereerst constateerden reeds Allen en Ganz⁴³⁾ in 1939, dat de geadsorbeerde heliumfilm op den binnenwand van de vacuumruimte van hun calorimeter bij de evacuatie van deze ruimte bijzonder moeilijk van den wand los scheen te laten. Daarna publiceerde Ganz⁴⁴⁾ in 1940 een interessante proef over de voortplantingssnelheid van temperatuurgolven in helium II en in de heliumfilm. Voor drager van de film gebruikte hij een leege metalen capillair met aan den eenen kant een oscilleerend electro-magnetisch stooklichaam en op een afstand langs de capillair van een meter daarvan verwijderd een weerstandsthermometer, die via een versterker met een oscillograaf verbonden was. Dit toestel werd in een evacueerbare ruimte gebracht. Nu werd er heliumgas in gelaten tot een druk van een paar mm kwik, zoodat er gas op de wanden geadsorbeerd werd. De snelheid van de temperatuurgolven langs deze geadsorbeerde film blijkt van dezelfde grootteorde te zijn als die in helium II, nl. ongeveer 10^4 cm/sec. Het blijkt nu echter, dat wij nog altijd dezelfde snelheid meten, zelfs al is de druk in de ruimte nog maar 10^{-4} mm kwik of nog lager. Alleen nam hij een afname van de amplitude waar in de temperatuurkromme op de oscillograaf. Geheel verdwijnen deed deze zelfs niet, nadat er langdurig bij deze lage temperatuur gepompt was. Men zou dit als een aanwijzing er voor kunnen opvatten, dat de film ook onder veel lagere dampspanningen kan bestaan dan overeenkomt met de temperatuur van de film. Aangenomen dat de processen van adsorptie en desorptie omkeerbaar zijn, dan zou toch in elk geval de desorptie met sterke vertragingverschijnselen gepaard gaan.

Bij de door ons gedane onderzoekingen hebben wij de eerste serie punten van 24.3.44 uitgevoerd bij een steeds toenemend aantal lagen, nl. door de temperatuur steeds te verlagen. Daarentegen werd op 20.7.44 eerst van 4.2 naar 1.95° K gegaan, wat dus met de vorige serie overeenkwam, doch daarna werd naar 2.3° K opgewarmd. Zou het proces omkeerbaar zijn maar geen kennelijke vertraging vertoonen, dan zouden

dus nu oogenblikkelijk een aantal lagen hebben moeten verdampen (naar schatting vier lagen). Dit schijnt echter niet gebeurd te zijn, zoodat laatstgenoemde twee punten vermoedelijk een bijzondere plaats innemen. Daar wij helaas nog niet in staat waren dit gedeelte van het onderzoek verder uit te voeren, moeten wij deze twee punten in het vervolg verder buiten beschouwing laten. Het zij voldoende op te merken, dat bij de metingen van de isothermen in het volgende Hoofdstuk steeds van hooge naar lage temperatuur werd gegaan, zoodat wij onafhankelijk zijn van deze vertragingskwestie.

§ 6. De adsorptie-isothermen.

De doelstelling van dit onderzoek was het verkrijgen van gegevens om de isothermen-metingen voor de adsorptie te kunnen corrigeeren. Om dit te kunnen doen, dient men te weten, hoe de thermische adsorptie-vergelijking

$$p = p(T, n) \dots\dots\dots (3)$$

er uit ziet, als n het aantal lagen is. Helaas hebben wij te weinig punten tot onze beschikking om hieruit een $p(T, n)$ functie te kunnen opbouwen. Echter is het wel mogelijk, zooals wij zullen zien, om met behulp van plausible overwegingen tot een vollediger kennis van de functie $p(T, n)$ te komen.

Bezien wij daartoe eens de wijze, waarop de adsorptie-energie E_{ads} uit de gemeten adsorptie-isothermen kan worden berekend. Wij dienen eerst een duidelijk besef te hebben van wat wij onder E_{ads} moeten verstaan.

Onder de differentieele adsorptie-energie, E_{ads} , verstaat men de afname in energie, uitgedrukt in cal/mol, wanneer een grammolecuul van het adsorbendum bij een constante evenwichtsdruck wordt geadsorbeerd, terwijl reeds X mol/cm² waren geadsorbeerd. Dus

$$E_{ads} = U_{gas} - \left(\frac{\partial (X \bar{U})}{\partial X} \right)_T \dots\dots\dots (4)$$

als U_{gas} en \bar{U} de respectieve inwendige energieën van het gas en van de film per mol zijn.

Nu geldt voor de film

$$\delta \bar{F} = -\bar{S} \delta T - \bar{p} \delta \bar{V}$$

als F de vrije oppervlakte-energie, \bar{S} de entropie, \bar{p} de filmdruk en \bar{V} de ingenomen oppervlakte, alles per mol, is. Natuurlijk is $\bar{V} = \frac{1}{X}$. Uit

$$\delta \left(\frac{\bar{F}}{\bar{V} T} \right) = - \frac{\bar{U}}{\bar{V} T^2} \delta T - \frac{\bar{G}}{\bar{V}^2 T} \delta \bar{V},$$

$$\delta \left(\frac{\bar{F}}{\bar{V} T} \right) = + X \bar{U} \delta \frac{1}{T} + \frac{\bar{G}}{T} \delta X,$$

(\bar{G} is de thermische potentiaal van de film), waarbij $\delta \left(\frac{\bar{F}}{\bar{V} T} \right)$ een totale differentiaal is, volgt nu:

$$\left(\frac{\partial (X \bar{U})}{\partial X} \right)_T = \left(\frac{\partial (\bar{G}/T)}{\partial (1/T)} \right)_X \dots \dots \dots (5)$$

Nu zijn de thermische potentialen in gas en film gelijk, dus is $\bar{G} = G_{\text{gas}}$ en verder is $G = G(p, T) = G\left(\frac{p}{T}, X, \frac{1}{T}\right)$, waarbij de functie $p/T(X, 1/T)$ de adsorptie-isothermen beschrijft. Uit de bekende relatie $\delta G = -S \delta T + V \delta p$ volgt nu dadelijk:

$$\delta \left(\frac{G}{T} \right) = U \delta \frac{1}{T} + V \delta \frac{p}{T} \dots \dots \dots (6)$$

en met behulp van (5) en (6) vinden wij nu, dat

$$\left(\frac{\partial (\bar{G}/T)}{\partial (1/T)} \right)_X = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_X = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (p/T)} \right)_{\frac{1}{T}, X} \cdot \left(\frac{\partial (p/T)}{\partial (1/T)} \right)_X + \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_{\frac{p}{T}, X},$$

waaruit volgt, dat

$$\left(\frac{\partial (X \bar{U})}{\partial X} \right)_T = V \left(\frac{\partial (p/T)}{\partial (1/T)} \right)_X + U$$

en uit (4)

$$E_{\text{ads}} = U - \left(\frac{\partial (X \bar{U})}{\partial X} \right)_T = -V \left(\frac{\partial (p/T)}{\partial (1/T)} \right)_X \dots \dots \dots (7)$$

Daar in ons drukgebied, en gelet op andere onnauwkeurigheden, de afwijkingen van de ideale gaswet gerust verwaarloosd kunnen worden, volgt uit (7)

$$E_{\text{ads}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_X - RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln (p/T)}{\partial T} \right)_X \quad (*) \dots \quad (8)$$

De vorm van (3) wordt door integratie van vergelijking (8) bepaald, althans in principe. Deze geeft:

$$\ln (p/T) = \int_0^T \frac{E_{\text{ads}}}{RT^2} dT + \ln K(X), \dots \dots \dots (9)$$

waarin $\ln K(X)$ een constante is, die alleen nog van de bedekking afhangt. Nu geldt voor het geval, dat de film vloeistofeigenschappen heeft:

$$\varepsilon = r_T - RT, \dots \dots \dots (10)$$

waarin r_T de verdampingswarmte van de film voorstelt, en ε de wisselwerkingsenergie van de heliumatomen onderling. Met behulp van de bekende relatie $r_T = T(S_{\text{gas}} - S_{\text{film}})$, S is de entropie per mol, wordt (10)

$$E_{\text{ads}} = \varepsilon = r_{T=0} + \frac{3}{2} RT - T S_{\text{film}} \dots \dots \dots (11)$$

Vergelijking (9) geeft nu:

$$p = K(X) e^{-\frac{r_{T=0}}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{S_{\text{film}}}{T} dT} \cdot T^{5/2} \dots \dots \dots (12)$$

Dit is de kennelijke vorm van een dampspanningsformule, waarbij in $K(X)$ de chemische constante vervat is, terwijl $r_{T=0}$ zoowel de normale wisselwerkingsenergie bij het absolute nulpunt als de bindingsenergie aan den wand bevat. Volgens London en Polanyi⁴⁵⁾ is namelijk:

$$r_{T=0} = 14 + \frac{E_{w,1}}{n^3} \dots \dots \dots (13)$$

als $E_{w,1}$ de bindingsenergie van de eerste geadsorbeerde laag heliumatomen aan den wand voorstelt. Uit Schweers' metingen kan men berekenen, dat $E_{w,1} = 900$ cal/mol moet zijn. De factor 14 is de normale verdampingswarmte van de heliumvloeistof bij het absolute nulpunt.

Veronderstellen wij nu eens, dat $S_{\text{vloeist.}} = S_{\text{film}}$, dan wordt (12)

$$p = p_{\text{dampsp.}} e^{-\frac{E_{w,1}}{n^3 RT}} \cdot F(n) \dots \dots \dots (14)$$

*) Op deze plaats betuig ik mijn bijzonderen dank aan Prof. Dr. H. A. Kramers voor de afleiding van deze formule.

In ons geval is het aantal lagen n steeds 14 of meer geweest, waardoor p hoofdzakelijk van $F(n)$ blijkt af te hangen. Aan onze metingen wordt bevredigend voldaan als

$$F(n) = 1.0 \cdot 10^{-3} \cdot n^2 \dots\dots\dots (15)$$

Dit blijkt uit Tabel X. Als $F(n) = 1$ is heeft men blijkbaar met het normale dampdruk-evenwicht te maken, zoodat uit (15) zou volgen, dat de vloeistoffilm van Daunt en Mendelsohn slechts circa 32 lagen dik zou zijn, in tegenstelling met hun opgave van 100 lagen *).

Als de boven gemaakte onderstellingen juist zijn, dan is het aantal lagen n dus evenredig met de wortel uit de verzadigingstoestand $\frac{p}{p_{\text{dampsp}}}$, mits $n > 10$. Daar beneden moet de correctieterm voor $E_{w,1}$ worden meegenomen. Het blijkt bij controle, dat zelfs de metingen van Schweers³²⁾, ofschoon hierbij slechts 2 à 3 lagen optreden, in redelijke overeenstemming zijn met formule (14) **). De berekening van de correctie, die op blz. 54, en in Tabel IX, moet worden aangebracht voor de uitgangsbekleding bij 4.2° K, op grond van vergelijking (14), lijkt dan ook alleszins gerechtvaardigd.

TABEL X.

Berekening van $F(n)$ uit de meetpunten				
n	T °K	p waargenomen in mm kwik	F experimenteel	$F(n) = 1.0 \cdot 10^{-3} n^2$
30.5	1.73	9.3	0.98	0.92
24	1.95	10.4	0.56	0.57
18.5	1.95	6.9	0.37	0.34
17.5	2.30	12.4	0.27	0.30

*) Volgens opgaven van Kikoïn, Lasarev⁷⁶⁾, en Strelkov⁷⁷⁾ zou het aantal lagen zelfs 200 à 300 bedragen, corresponderend met een laagdikte van 7 à $8 \cdot 10^{-6}$ cm.

***) Als bij 2.18° K bij Schweers een bedekkingsgraad van circa 2.5 gevonden wordt (dat wil dus zeggen, dat in de correctieterm in (14) $n = 3$ is), dan vinden wij uit (14) $n = 3.6$. Bij 4.2° K, als de bedekkingsgraad 1.6 is, vinden wij $n = 2.6$. Dat had feitelijk $n = 2$ behooren te zijn.

In figuur 17 ziet men de adsorptie-isothermen volgens (14) getrokken. Tevens zijn er telkens bij het gemiddelde van een stel bijeenhoorende punten van dezelfde temperatuur, twee andere punten berekend volgens (14), en voor hetzelfde aantal lagen. De aansluiting is goed.

Men zou van de grootheid $F(n)$ een zoodanige uitlegging kunnen geven, dat de chemische constante afhankelijk zou zijn van het aantal lagen, als dit aantal minder dan een bepaald grensgetal zou zijn, welk

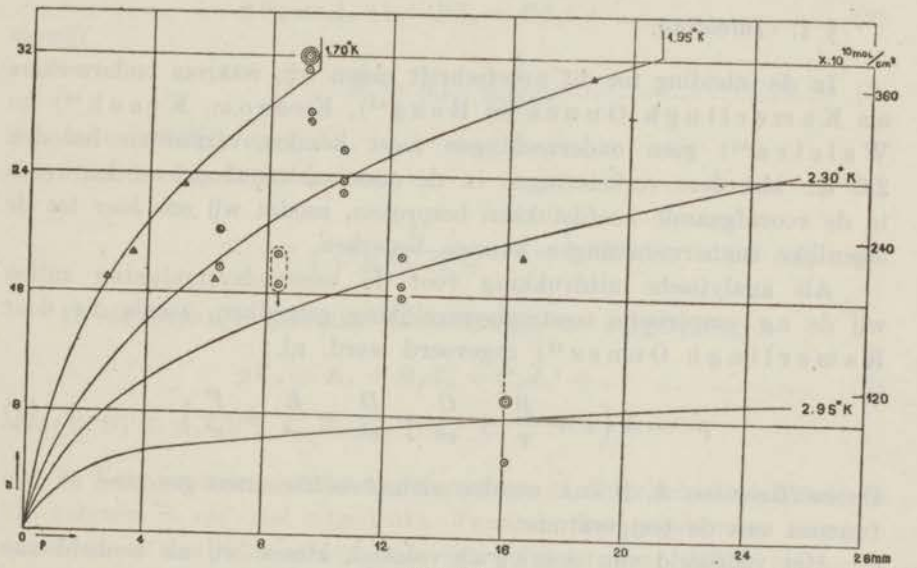


Fig. 17.

De adsorptie-isothermen van *He*-gas op glas.
 ○ Gemeten punten; △ met (14) berekend.

getal dan de dikte van de heliumfilm zou bepalen. Van theoretisch gezichtspunt is dit niet bevredigend. Voor een zinvolle beschrijving van deze verschijnselen zullen wij de onderstelling $S_{vl.} = S_{film}$ wel moeten verlaten en de verklaring van de genoemde afhankelijkheid gaan zoeken in de entropie van de film, d.w.z. in de integraal in den exponent van formule (12).

Voor ons directe doel was dit echter minder belangrijk, daar de isotherm-metingen uit het volgende hoofdstuk voldoende nauwkeurig met formule (14) en fig. 27 ten aanzien van de adsorptie kunnen worden gecorrigeerd.

HOOFDSTUK IV.

DE ISOTHERMEN VAN HELIUMGAS VAN 2.7 TOT 1.6° K. *)

§ 1. Inleiding.

In de inleiding tot dit proefschrift zagen wij, waarom onderzoekers als Kamerlingh Onnes en Boks⁴⁸⁾, Keesom, Kraak⁴⁹⁾ en Walstra⁵⁰⁾ geen onderzoekingen meer konden verrichten beneden 2.6° K. Meerdere verbeteringen in de oude meetmethode werden reeds in de voorafgaande hoofdstukken besproken, zoodat wij ons hier tot de eigenlijke isotherm-metingen kunnen beperken.

Als analytische uitdrukking voor de toestandsvergelijking zullen wij de z.g. empirische toestandsvergelijking gebruiken, zooals die door Kamerlingh Onnes⁴⁶⁾ ingevoerd werd, nl.:

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \right) \dots\dots\dots (1)$$

De coëfficiënten A , B enz. worden viriaal-coëfficiënten genoemd en zijn functies van de temperatuur.

Het voorbeeld van Amagat volgend, kiezen wij als eenheid van volumen voor een bepaalde hoeveelheid gas, het normaal volumen daarvan. Het normaal volumen is het volumen, dat deze hoeveelheid gas inneemt bij 273.15° K en 1 normaal atmosfeer **). Om dit aan te geven wordt een index A aangehangen. Wij zeggen nu, dat het volumen is uitgedrukt in Amagat-eenheden. De dichtheid in Amagat-eenheden is $d_A = v_A^{-1}$.

Als voordeel van Amagat-eenheden dient het gedeeltelijk wegvallen van calibratiefouten in de volumina vermeld te worden, daar men meestal in hetzelfde toestel de hoeveelheid gas bij hoogere temperatuur

*) Op deze plaats betuig ik mijn bijzonderen dank aan Prof. Dr W. H. Keesom voor het in mij gestelde vertrouwen toen hij dit onderzoek aan mij opdroeg.

***) Een normaal atmosfeer is de druk, uitgeoefend door 760 mm kwik, onder een aantrekkingskracht van 980.665 dynes/gram en met een dichtheid van 13.5951 gram/cm³. Dit is aequivalent met 1.01325 · 10⁶ dynes/cm².

(in principe 0° C) calibreerde. Als zoodanig hadden wij eigenlijk beter op het kookpunt van helium kunnen herleiden, daar wij hierbij onze calibratie uitvoerden. Het bezwaar is dan echter, dat deze herleidings-temperatuur tien à twintig maal onzekerder is dan het smeltpunt van ijs. Bovendien is het voor ons gemakkelijker om het Amagat-eenhedenstelsel te gebruiken, teneinde met voorgaande onderzoekers te vergelijken.

Vergelijking (1) wordt nu:

$$pV_A = A_A (1 + Bd_A + Cd_A^2 + \dots), \dots \dots \dots (2)$$

terwijl

$$A_A = A_{A_0} \cdot \frac{T}{273.15} \dots \dots \dots (3)$$

(de index 0 wijst op 0° C).

Hier is A_{A_0} bepaald door

$$A_{A_0} = \frac{1}{1 + B_0 + C_0 + \dots} = 0.999488. \dots \dots \dots (4)$$

In de praktijk gebruikt men dikwijls de vergelijking

$$pV_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2 + \dots \dots \dots (5)$$

waarin $B_A = A_A \cdot B$; $C_A = A_A \cdot C$; ...

In vele artikelen van Amerikaanschen of Engelschen oorsprong is het volumen in cm^3/mol uitgedrukt. Teneinde deze gegevens op Amagat-eenheden te herleiden dient men het volumen door 22427 te deelen ($4.0024/0.178467 \cdot 10^{-3} = 22427$).

Voor onze onderzoekingen, waarvoor de dichtheden voldoende klein blijven, kan vergelijking (2) vereenvoudigd worden tot

$$pV_A = A_A (1 + Bd_A + Cd_A^2). \dots \dots \dots (6)$$

Theoretische beschouwingen hebben zich tot nu toe hoofdzakelijk tot B beperkt. In elk geval in het temperatuurgebied van 4.2° K en lager.

B heeft de afmetingen van een volumen en is daarom ook uitgedrukt in Amagat-eenheden.

§ 2. Methode en toestel.

Zooals reeds in de algemeene Inleiding (blz. 3) werd besproken, was het bij de tot nu toe gebruikelijke methoden van isotherm-metingen

gewoonte op een isotherm verschillende punten in opeenvolging te meten. De bezwaren hiertegen werden reeds daar toegelicht.

Geheel in tegenstelling daarmee hebben wij ernaar gestreefd steeds twee punten van de isotherm tegelijkertijd te meten en wel met een verhoogde nauwkeurigheid. Het gebruikte toestel is in Hoofdstuk II toegelicht. Het voordeel van een gelijktijdige meting van twee isotherme punten is, dat de temperaturen van beide beslist dezelfde zijn. Bespreken wij de oplossing van de moeilijkheden, die in de Inleiding tot dit proefschrift aangegeven zijn, nog even punt voor punt.

a. De kennis van den druk.

In de eerste plaats was daar de kwestie van een verhoging van de meetnauwkeurigheid met een factor tien tot 3μ kwik. De hiervoor ontwikkelde speciale methode met Röntgenphotographie werd in Hoofdstuk II besproken. Door onderlinge vergelijking van de meetresultaten blijkt, dat deze nauwkeurigheid bereikt werd.

Als speciale moeilijkheid zullen wij hier nog het thermo-moleculaire drukeffect vermelden. Dit bereikte bij onze proeven nl. soms waarden tot 30μ kwik toe, in het ongunstigste geval. Wij konden nl. niet Schmidt's kunstgreep toepassen om den manometer naar een gebied van 80°K te brengen, daar wij met kwikmanometers werkten. En het effect treedt juist het sterkste op in het warmste deel van de capillairen, daar, waar de dichtheid en dus

ook $y = \frac{R}{\lambda}$ het kleinste is. Hier is R de straal van de buis en λ de gemiddelde vrije weglengte. Daar echter de betrouwbaarheid van Weber en Schmidt's formule voor het thermomoleculair effect op 3% geschat wordt, kan dit voor ons geen bezwaar opleveren.

Uit fig. 18 ziet men, dat de capillairen in de cryostaat uit twee stukken bestaan, waardoor het thermo-moleculaire drukeffect reeds zeer veel gereduceerd wordt. De kennis van de temperatuur van de over-

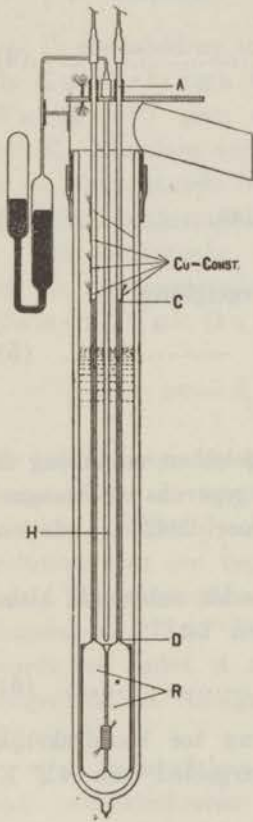


Fig. 18.

De heliumcryostaat met de beide identieke reservoirs R . Ook de capillairen zijn volkomen gelijk.

veel gereduceerd wordt. De kennis van de temperatuur van de over-

gangsplaats C is van essentieel belang en deze wordt met een Cu -constantaan thermo-element bepaald. Zie hierover Hoofdstuk II, § 6, b. Weber en Schmidt's formule nu luidt:

$$\log p_2/p_1 = -0.3214 \log \frac{1 + 0.1878/y_1}{1 + 0.1878/y_2} - 0.7319 \log \frac{1 + 1.831/y_1}{1 + 1.831/y_2} + 0.2805 \log \frac{1 + 4.993/y_1}{1 + 4.993/y_2} \dots \dots \dots (7)$$

Deze formule is zeer lastig te hanteeren en daarom hebben wij een wat gewijzigden vorm gebruikt*). Stel $p_2 = p_1 + \Delta p$, waar Δp klein is t.o.v. p_1 of p_2 . Dan is, als wij de $^{10}\log$ gedeeltelijk op de eln herleiden, en daarna in een reeks naar $\frac{1}{y_2}$ ontwikkelen (als 2 op de hooge temperatuur slaat):

$$0.4343 \ln \frac{p_1 + \Delta p}{p_1} = 0.4343 \frac{\Delta p}{p} = -A - B + C - \frac{0.000030}{y_2} + \frac{0.98321}{y_2^2} - \frac{4.40383}{y_2^3} + \frac{18.0350}{y_2^4} \dots \dots \dots (8)$$

$$-\frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{0.4343} (A + B - C) + \frac{0.00007}{y_2} - \frac{2.26390}{y_2^2} + \frac{10.14007}{y_2^3} - \frac{41.5265}{y_2^4}$$

waarin

$$A = + 0.3214 \ ^{10}\log \left(1 + \frac{0.1878}{y_1} \right)$$

$$B = + 0.7319 \ ^{10}\log \left(1 + \frac{1.831}{y_1} \right)$$

$$C = + 0.2805 \ ^{10}\log \left(1 + \frac{4.993}{y_1} \right)$$

In het algemeen kan men zeggen, dat deze reeksontwikkeling naar $1/y_2$ zeker geoorloofd is, mits $y_2 > 50$. Wij kunnen nu $\frac{\Delta p}{p}$ als functie van y_1 aflezen in een diagram, waarin de diverse lijnen met verschillende

*) Onze hartelijke dank aan Dr K. W. Taconis voor zijn advies en hulp bij deze vereenvoudiging.

waarden van y_2 correspondeeren. Vanzelfsprekend is dit diagram voor alle buizen geldig. Nu rest ons nog y_1 en y_2 te berekenen uit

$$y = \frac{R}{\lambda} = \frac{Rp}{\lambda_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.147}} \dots\dots\dots (9)$$

waarin $\lambda_0 = 17.85$ cm, $T_0 = 273.15^\circ$ K en p is uitgedrukt in μ b. De formule (9) laat zich schrijven:

$$y = \left(\frac{RT_0^{1.147}}{\lambda_0}\right) \cdot \frac{p}{T^{1.147}} = K \cdot \frac{p}{T^{1.147}}.$$

Wij maken nu bij een bepaalde waarde van R een grafiek, waarin y als functie van T is af te lezen voor $p = 1 \mu$ b. Een eenvoudige vermenigvuldiging met p levert nu de werkelijke waarde van y op. Door deze grafische aflezingen is Δp aanzienlijk sneller en nauwkeuriger te berekenen.

Een ander punt van overweging is nog de ovaalvorm van de glas-capillairen. Bij onze capillairen is de verhouding van de kleinste en grootste waarden van R 0.95. De invloed op Δp is echter hoogstens 2% , wat te verwaarlozen is*).

De door ons gebruikte capillairen CD zijn bijna nog eens zoo wijd als die door Keesom en Walstra werden gebruikt. Dientengevolge is het effect ongeveer $4 \times$ kleiner.

b. Over de temperatuurgelijkheid van twee isothermpunten.

In de tweede plaats trachten wij de moeilijkheden, veroorzaakt door het verlopen van de temperatuur, te overwinnen door twee isothermpunten zoo snel mogelijk achter elkaar te meten. In principe verdubbelden wij de installatie van Keesom en Walstra⁵⁰⁾ en wij gebruikten dus twee reservoirs. Eén punt van een isotherm werd met het eene reservoir gemeten, terwijl een tweede punt met het tweede reservoir bepaald werd. De reservoirs waren volkomen identiek en werden door onderling overeenkomende capillairen gedragen. Zij bevonden, zich op dezelfde hoogte in den cryostaat en waren door een gemeenschappelijken roodkoperen mantel omgeven (zie fig. 18). Door

*) In het geval van een elliptische doorsnede is $2p \Delta p \sim \frac{a^2 + b^2}{2a^2b^2}$ tegen in het geval van een cirkelvormige doorsnede $2p \Delta p \sim \frac{1}{R^2}$; a en b zijn de halve groote en kleine as.

een en ander waren wij er volkomen zeker van, dat in het helium II bad een perfecte overeenstemming in de gemiddelde temperatuur van beide reservoirs bestond, daar immers het helium II zelf nog een buitengewoon groote warmtegeleiding heeft.

De beide zoo gevonden waarden voor pV_A zullen dus zeker op een en dezelfde isotherm liggen. Dit is gecontrôleerd door de hoogste en laagste drukken in beide reservoirs te verwisselen (meting van Sept. 30, 1943). Ook in dit geval blijken er binnen de meetnauwkeurigheid geen bijzondere afwijkingen op te treden, waaruit volgt, dat er geen systematisch temperatuurverschil tusschen beide reservoirs aanwezig is.

In het helium I bad zijn de omstandigheden ingewikkelder, daar dit de warmte slecht geleidt. Wij zijn er dan in het geheel niet zeker van, welke de gemiddelde temperatuur van beide reservoirs is, die wij slechts kunnen schatten uit de dampspanning van het bad. Dit heeft echter geen schadelijke gevolgen, zooals wij uit § 2, c zullen zien. Uit de meetresultaten blijkt, dat wij ook dan aan mogen nemen, dat de gemiddelde temperaturen dezelfde zijn.

Er zij hier nog op gewezen, dat het roeren in het bad met een kleppenpompje onmogelijk was, daar de daardoor veroorzaakte trillingen het photographeeren van de menisci onmogelijk maakten. Verder was het ook niet mogelijk vóór de opname te roeren en dit dan gedurende de opname na te laten, daar wij dan door middel van den phosphorbronsweerstandsthermometer een oogenblikkelijk verloop van de badtemperatuur waarnamen, zoodra er met roeren opgehouden werd.

Wij moesten dus afwachten tot het bad tot rust gekomen was, hetgeen door den weerstands-thermometer werd aangegeven en wat na ongeveer drie kwartier het geval was. Het systematische verloop van de temperatuur was dan minder dan 0.002 graad in 5 min. Dit was voldoende en de resultaten in helium II waren nog aanzienlijk gunstiger, daar er in dat geval met de shunt op de zuigleiding aan den cryostaat zoo goed bijgeregeld kon worden, dat het verloop minder dan 0.001 graad was.

c. Het meetprincipe.

Zooals wij reeds zagen luidt onze toestandsvergelijking:

$$pV_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2 \dots \dots \dots (5)$$

waarbij de vierde en hoogere machten van d_A verwaarloosd worden.

Voor beide reservoirs, die op dezelfde temperatuur zijn, vinden wij nu:

$$(pV_A)_1 = A_A + B_A d_{A1} + C_A d_{A1}^2$$

$$(pV_A)_2 = A_A + B_A d_{A2} + C_A d_{A2}^2$$

waaruit door aftrekken volgt:

$$(pV_A)_1 - (pV_A)_2 = B_A (d_{A1} - d_{A2}) + C_A (d_{A1}^2 - d_{A2}^2) \dots \quad (10)$$

en hieruit

$$\frac{(pV_A)_1 - (pV_A)_2}{d_{A1} - d_{A2}} = B_A + 2 C_A \frac{d_{A1} + d_{A2}}{2}$$

of

$$\frac{\Delta (pV_A)}{\Delta d_A} = B_A + 2 C_A d_{A \text{ gemidd.}} \dots \dots \dots \quad (11)$$

Zooals uit de resultaten blijkt, hangt B_A slechts zeer weinig van de T af, zoodat wij kunnen zeggen, dat deze methode om de viriaal-coëfficiënten te bepalen, in hooge mate onafhankelijk van de absolute temperatuur is.

Terwijl wij slechts één stel vullingen in beide reservoirs gebruikten, werden er op één en denzelfden meetdag isothermen bij verschillende temperaturen gemeten.

Bij de metingen van Keesom en Walstra en ook bij de voorafgaande onderzoekingen, werd steeds het normaal volumen bij nul graad Celsius, resp. kamertemperatuur, bepaald. Dit was hier niet mogelijk, daar de onzekerheid in de schadelijke volumina te groot was. Daarom gebruikten wij het kookpunt van helium als basispunt, wat mogelijk was, daar de 2e viriaal-coëfficiënt B van helium bij 4.2° K tot op 2 % nauwkeurig bekend was uit Keesom en Walstra's metingen. Terwijl de reservoirs R op 4.2° K waren, werd dus de hoeveelheid gas in het toestel bepaald. De hoeveelheid gas, die zich nu nog op hooge temperatuur bevond, was van de orde van 1 % van het totaal, zoodat wij de schadelijke volumina nu nog slechts tot op 1 % behoeven te kennen om een meetnauwkeurigheid van 1 : 10⁴ te halen. We kennen de schadelijke volumina aanzienlijk beter.

Teneinde het normaal volumen bij 4.2° K te bepalen, werden zoo elken meetdag minstens drie bepalingen hiervan gedaan, waarvan het rekenkundig gemiddelde als eindresultaat werd gebruikt.

De tijd, die voor het maken van drie opnamen direct achter elkaar noodig is, opdat wij een meting klaar hebben, is 2½ à 3 minuten.

Op de vraag, die men zou kunnen stellen, of het bij de verhoogde nauwkeurigheid in de drukmeting nog wel wenschelijk is met een differentiaal-methode te werken, en of het misschien niet beter ware om alle metingen in de omgeving van een bepaalde temperatuur op die temperatuur te herleiden en dan door de gezamenlijke punten een isotherm te trekken, zal in § 4 ontkennend worden geantwoord.

§ 3. De metingen.

De volgende correcties moesten op de metingen worden aangebracht:

1. Voor het aerostatisch gewicht van de gaskolommen in het toestel, zoowel aan den warmen als aan den kouden kant.
2. Voor de dampspanning van het kwik in den manometer.
3. Voor de uitzetting van het kwik.
4. Voor de volumina en temperaturen van de schadelijke ruimten.
5. Voor de adsorptie, die er op de wanden van de reservoirs, bij lage temperatuur, optreedt.
6. Voor het thermo-moleculaire drukeffect.

Natuurlijk moesten al deze correcties ook bij de normaal volumens bepalingen bij 4.2° K worden toegepast.

De uitkomsten der metingen staan in tabel XI.

TABEL XI.

Isothermen van helium						
Datum	T uit extra- polatie	T uit de damp- spanning	$A_A \cdot 10^6$	d_A	$pV_A \cdot 10^6$	$\frac{\Delta pV_A}{\Delta d_A} \cdot 10^5$
14.7.43	2.733	2.723	10002	0.677	9961	— 5.8
				1.914	9887	
				1.914	9891	
	1.926	1.931	7048	0.678	7008	— 6.0
				1.919	6934	
	1.934	1.937	7078	0.678	7036	— 6.1
1.919				6960		

TABEL XI (vervolg).

Isothermen van helium						
Datum	T uit extra- polatie	T uit de damp- spanning	$A_A \cdot 10^6$	d_A	$pV_A \cdot 10^6$	$\frac{\Delta pV_A}{\Delta d_A} \cdot 10^5$
30.9.43	2.339	2.338	8558	1.877	8432	— 6.6
				2.657	8380	
	2.341	2.340	8566	1.877	8439	— 6.6
				2.657	8387	
	2.343	2.341	8575	1.877	8444	— 6.9
				2.657	8390	
	2.040	2.052	7465	1.877	7343	— 6.5
				2.657	7292	
	2.045	2.055	7485	1.877	7363	— 6.3
				2.657	7313	
	1.842	1.847	6740	1.878	6606	— 7.6
				2.659	6546	
	1.846	1.854	6756	1.878	6624	— 7.0
				2.659	6569	
7.10.43	1.812	1.821	6630	0.440	6602	— 6.4
				0.962	6568	
	1.809	1.822	6620	0.440	6599	— 4.9
				0.962	6573	
	1.814	1.822	6635	0.440	6606	— 6.7
				0.962	6571	
	1.680	1.699	6148	0.440	6123	— 5.7
				0.962	6093	
	1.684	1.700	6163	0.440	6136	— 6.1
				0.962	6104	
	1.580	1.591	5780	0.440	5755	— 5.7
				0.962	5725	
	1.588	1.593	5812	0.440	5772	— 9.2
				0.962	5724	

TABEL XI (vervolg).

Isothermen van helium						
Datum	T uit extra- polatie	T uit de damp- spanning	$A_A \cdot 10^6$	d_A	$pV_A \cdot 10^6$	$\frac{\Delta pV_A}{\Delta d_A} \cdot 10^5$
16.12.43	2.357	2.353	8625	0.821	8576	— 6.0
				2.787	8458	
	2.354	2.350	8615	0.821	8564	— 6.0 ^s
				2.787	8445	
	2.345	2.342	8582	0.821	8527	— 5.6
				2.787	8417	
	2.037	2.046	7455	0.821	7401	— 6.5
				2.790	7273	
	2.037	2.045	7455	0.821	7400	— 6.5
				2.790	7272	
	2.033	2.043	7439	0.821	7387	— 6.2
				2.790	7265	
	1.865	1.874	6825	0.822	6771	— 6.6 ^s
				2.790	6640	
1.860	1.872	6808	0.822	6756	— 6.3 ^s	
			2.790	6631		
1.860	1.868	6808	0.822	6756	— 6.4	
			2.790	6630		
21.1.44	2.334	2.328	8540	0.699	8499	— 5.6
				1.978	8427	
	2.335	2.326	8545	0.699	8508	— 6.3
				1.978	8428	
	2.330	2.323	8527	0.699	8486	— 5.7
				1.978	8413	
	2.027	2.032	7416	0.699	7367	— 6.8
				1.978	7281	
	2.027	2.033	7416	0.699	7369	— 6.9
				1.978	7281	
	1.829	1.833	6692	0.699	6648	— 6.3
				1.978	6567	
1.835	1.839	6715	0.699	6669	— 6.7	
			1.978	6584		

De coëfficiënt A_A uit de 4e kolom van tabel XI is door extrapolatie van de isotherm naar $d_A = 0$ bepaald en correspondeert met T uit de 2e kolom. Wij hebben een lineaire extrapolatie toegepast door de twee beschikbare punten, daar de invloed van de correctie voor $C_A d_A^2$ minder dan een duizendste graad is en dus verwaarloosd kan worden.

Aan den anderen kant kunnen wij de temperatuur ook berekenen uit de dampspanning, die aan den kop van den cryostaat gemeten is en wel met behulp van de temperatuurschaal 1937. De aldus berekende T staat in de 3e kolom van de tabel. Wij zien dat de temperatuur, die uit de extrapolatie volgt, beneden het λ -punt steeds de laagste is. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door een fout in de schaal 1937, welke varieert van $+ 0.010$ graad bij 2.04°K tot $+ 0.008$ graad bij 1.84°K .

De temperatuurverschillen, die boven het λ -punt optreden, hebben geen duidelijke beteekenis, daar er in het slecht warmte geleidende helium I altijd temperatuurverschillen aanwezig zijn, speciaal wanneer er niet geroerd wordt.

§ 4. Foutendiscussie.

Volgens formule (11) staat er in de laatste kolom van tabel XI de waarde aangegeven van $B_A + 2 C_A d_{A \text{ gemidd.}}$, welke waarden als functie van $d_{A \text{ gemidd.}}$ in fig. 19 zijn uitgezet. De spreiding in de punten maakt, dat wij slechts een ruw idee van C krijgen.

De nauwkeurigheid van de waarden van $B_A + 2 C_A d_{A \text{ gemidd.}}$ kon niet meer opgevoerd worden door grotere dichtheden te nemen, daar wij dan in het gebied van de verzadigde damp komen. Teneinde fig. 19 beter te begrijpen, zullen wij een korte discussie van de onzekerheid in de resultaten geven.

Voor dit doel zullen wij de eerste benadering van form. (10) gebruiken, die luidt:

$$(pV_A)_1 - (pV_A)_2 = B_A (d_{A1} - d_{A2}). \dots\dots\dots (10a)$$

De spreiding in de punten zal speciaal door onzekerheden in den druk ($\pm 3 \mu$ kwik) worden veroorzaakt, daar onzekerheden in het volumen slechts tot systematische fouten aanleiding kunnen geven. Nemen wij de meting van Dec. 16, 1943, eens onder de loupe, dan zien wij bij 4.2°K , bij de normaal volumen bepaling, drukken van 10 en 32 mm

kwik. Deze drukken zullen bij 2.04°K ongeveer de helft geworden zijn. Nemen wij verder de waarden uit tabel XI dan is bij 2.04°K $(pV_A)_1 - (pV_A)_2 = 125 \cdot 10^{-6}$.

Met deze gegevens gewapend, levert een gemakkelijke berekening voor de onzekerheid in dit verschil $8.5 \cdot 10^{-6}$, waaruit een onzekerheid

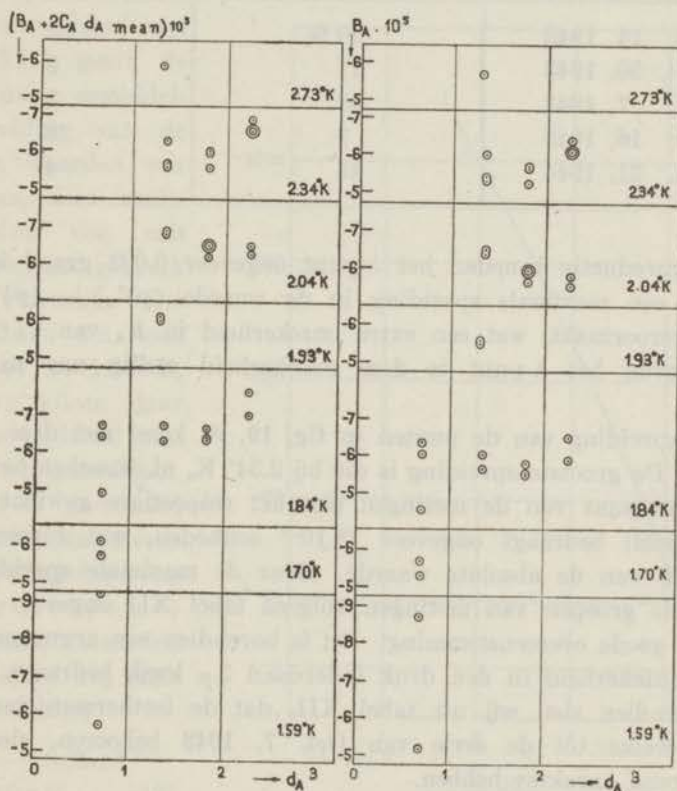


Fig. 19.

- A. De gemeten waarden van $B_A + 2C_A d_A$ gemidd. als functie van d_A gemidd.
 B. De waarden van B_A zooals die verkregen worden door de gemeten waarden uit de eerste figuur voor $2C_A d_A$ gemidd. te corrigeren.

in de B_A volgt van 7%. Vergelijking van de onzekerheden op de andere meetdagen levert tabel XII op.

Men kan gemakkelijk aantonen, dat de differentiaal methode, zooals wij die hier gebruiken, voor de nauwkeurigheid gunstiger is dan de methode, waarbij de punten in successieve volgorde worden gemeten, zooals men dat vroeger deed. Want, daar de onzekerheid in de tempe-

TABEL XII.

De onzekerheden in B_A		
Datum	Onzekerheid in B_A	Gewicht van een punt
Juli 14, 1943	30 %	2
Sept. 30, 1943	11	6
Oct. 7, 1943	68	1
Dec. 16, 1943	7	8
Jan. 21, 1944	15	4

ratuur-reproductie beneden het λ -punt ongeveer 0.002 graad is, wordt hierdoor een maximale spreiding in de waarde $(pV_A)_1 - (pV_A)_2$ van $14 \cdot 10^{-6}$ veroorzaakt, wat een extra onzekerheid in B_A van 11 % betekent. Boven het λ -punt is deze onzekerheid stellig nog aanzienlijk groter.

De spreiding van de punten in fig. 19, A, komt met deze discussie overeen. De grootste spreiding is die bij 2.34° K, nl. tusschen het hoogste en laagste punt van de metingen met het respectieve gewicht 6 en 8. Het verschil bedraagt ongeveer $13 \cdot 10^{-6}$ eenheden, wat correspondeert met 20 % van de absolute waarde. Daar de maximale spreiding voor deze beide groepen van metingen volgens tabel XII ongeveer 18 % is, is dit in goede overeenstemming. Dit is bovendien een argument ervoor, dat de onzekerheid in den druk inderdaad 3μ kwik bedraagt.

Bovendien zien wij uit tabel XII, dat de isothermen van 1.7 en 1.6° K, welke tot de serie van Oct. 7, 1943 behooren, slechts een orienteerend karakter hebben.

§ 5. *Bespreking van de resultaten.*

Daar de nauwkeurigheid van onze metingen helaas onvoldoende is om de C_A 's direct daaruit te halen, extrapoleren wij de gegevens van Keesom en Walstra⁵⁰⁾ naar lagere temperatuur. Als wij de gewone logaritmen van hun C_A -waarden nemen en deze als functie van T uitzetten, krijgen wij fig. 20.

Door extrapolatie van de kromme verkrijgen wij de waarden voor C_A , die in tabel XIII aangegeven zijn. Met behulp van deze waarden zijn de meetpunten uit fig. 19, A, herleid tot die van fig. 19, B. Want,

als wij de gegevens van tabel XI, laatste kolom, verminderen met $2 C_A d_A$ gemidd., vinden wij de waarden voor B_A en daaruit B voor elke meting afzonderlijk. Uit alle metingen bij een bepaalde temperatuur en met gebruikmaking van de gewichten, die in tabel XII staan, zijn de gemiddelde waarden van B_A en B voor elke temperatuur bepaald (tabel XIII).

De laatste kolom van tabel XIII geeft de rekenkundig gemiddelde spreiding van de gemeten waarden van B_A weer, voor welke berekening ook van de gewichten gebruik werd gemaakt. Dit heeft alleen zin voor 2.34, 2.04 en 1.84° K, daar wij alleen daar over een voldoende aantal punten beschikken.

Het is interessant om deze resultaten eens met de extrapolatie van de door Keesom⁵¹⁾ aangenomen waarden te vergelijken. Hij geeft de vergelijking

$$B_A = -6.31 \cdot 10^{-5} + 0.25 \cdot 10^{-5} T \dots \quad (12)$$

welke vergelijking van 60 tot 5° K geldt. Inderdaad blijkt uit fig. 21, dat de waarden van B_A netjes

op een rechte lijn liggen, ook beneden het kookpunt van helium.

Door lineaire extrapolatie naar ons temperatuurgebied krijgen wij de waarden van B_A uit tabel XIII, 5e kolom. Wij zien een nauwe aansluiting (binnen 4%) bij de experimenteele waarden van B_A in de 4e kolom, wat dubbel verheugend is, daar beide extrapolaties volkomen

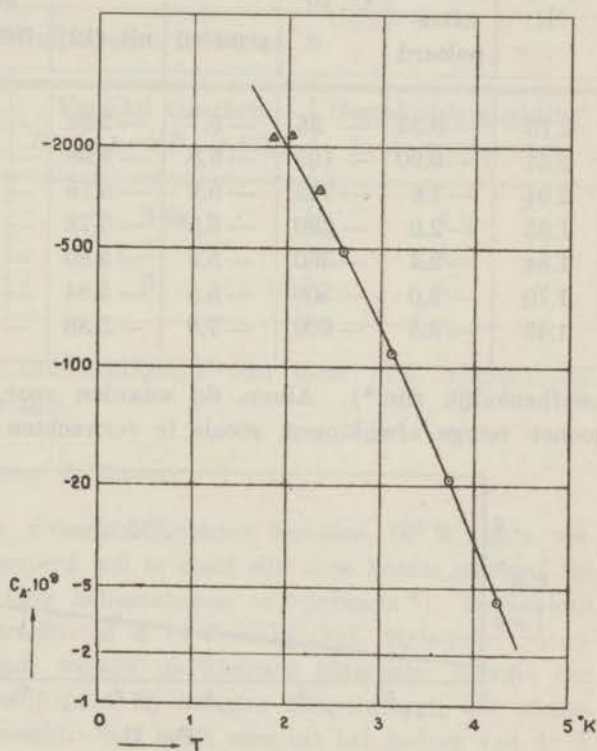


Fig. 20.

Logarithmische schaal van C_A als functie van T .

- ⊙ Waarnemingen van Keesom en Walstra.
- ▲ Berekend uit eigen waarnemingen, als wij aannemen dat $B_A = -6.31 \cdot 10^{-5} + 0.25 \cdot 10^{-5} T$.

TABEL XIII.

De tweede viriaal-coëfficiënt, berekend door extrapolatie van C_A						
T °K	$C_A \cdot 10^6$ ge- extra- poleerd	$C \cdot 10^6$	$B_A \cdot 10^5$		$B \cdot 10^3$ ge- meten	Onzekerheid in B_A uit de spreiding van de punten
			gemeten	uit (12)		
2.73	-0.35	-35	-5.7	-5.58	-5.7	
2.34	-0.90	-105	-5.8	-5.68	-6.8	$\pm 0.33 \cdot 10^{-5}$
2.04	-1.6	-215	-5.9	-5.75	-7.9	$\pm 0.22 \cdot 10^{-5}$
1.93	-2.0	-290	-5.5 ^s	-5.78	-7.9	
1.84	-2.4	-360	-5.8	-5.80	-8.7	$\pm 0.27 \cdot 10^{-5}$
1.70	-3.0	-500	-5.5	-5.84	-8.9	
1.59	-3.5	-600	-7.0	-5.86	-12.6	

onafhankelijk zijn *). Alleen de waarden voor 1.70 en 1.59° K vertoonen eenige afwijkingen, zooals te verwachten was.

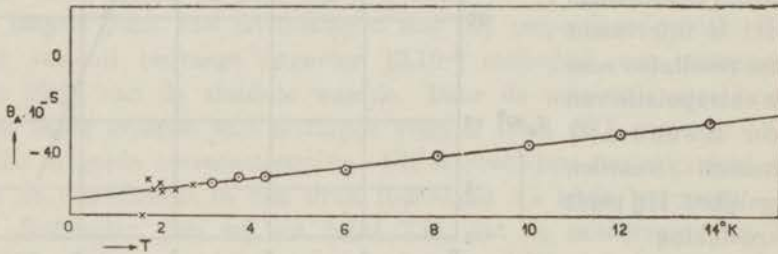


Fig. 21.

B_A als functie van T .

⊙ Door Keesom aangenomen waarden.

× Uit onze metingen (Tabel XIII).

*) Als we van de $\frac{\Delta p V_A}{\Delta d_A}$ waarden uit tabel XI, de B_A -waarden aftrekken, die uit form. (12) volgen, krijgen wij een serie waarden voor $2C_A d_A$ gemidd., waaruit de C_A berekend kan worden, wanneer wij de gewichten in aanmerking nemen. Wij vinden de waarden

$$\begin{aligned}
 C_A &= -1.1 \cdot 10^{-6} \text{ voor } T = 2.34^\circ \text{ K} \\
 &= -2.3 \cdot 10^{-6} \text{ ,, } T = 2.04 \\
 &= -2.2 \cdot 10^{-6} \text{ ,, } T = 1.84
 \end{aligned}$$

welke waarden in fig. 20 uitgezet zijn. Ze kloppen vrij goed met de extrapolatie van Keesom en Walstra's C_A -waarden.

In tabel XIV krijgen wij een idee over de onzekerheid, die er in B_A en B zit. Voor een nauwkeuriger berekening van de B uit onze beschikbare meetgegevens ware een theoretische berekening van de C in dit temperatuurgebied van het grootste belang.

TABEL XIV.

Onzekerheden in B_A en B		
T °K	Vershil tusschen B_{berekend} en B uit (12)	Gemiddelde spreiding in de meetpunten
2.34	2 %	6 %
2.04	2	4
1.84	0	5

De waarschijnlijke nauwkeurigheid voor deze drie temperaturen schijnt ongeveer 5 % te zijn.

§ 6. *Vergelijking met de theorie.*

Het meten van de viriaalefficiënten beneden 10°K , mits voldoende nauwkeurig uitgevoerd, zal in staat zijn onze kennis omtrent het potentiaalveld tusschen twee heliumatomen te verdiepen*). De invloed van het aantrekkende krachtveld is nl. beneden het Boyle-punt (ongeveer 25°K) domineerend, wegens de kleinere kinetische energie der botsende moleculen, terwijl juist bij hogere temperaturen het afstootende krachtveld overheerscht. Wel heeft men uit het gedrag van de B bij hogere temperaturen reeds informatie verkregen omtrent het aantrekkende krachtveld, maar het zal geen verwondering baren, wanneer deze inzichten onder invloed van de isotherm-metingen beneden 5°K wijziging behoeven.

Ten nauwste met het potentiaalveld samenhangend is de vraag of wij bij de oplossing van de Schrödinger-vergelijking, die het gedrag van twee botsende heliumatomen beschrijft, al of niet een discreet energieniveau in rekening moeten brengen. D.w.z. of er He_2 -moleculen

*) Theorie te vinden bij Beth en Uhlenbeck⁵³), Massey en Buckingham⁵⁴), De Boer en Michels⁵⁵), Gropper⁵⁶) en Buckingham, Hamilton en Massey⁵⁷).

bestaanbaar zijn. Volgens De Boer en Michels⁵⁴⁾ is dit juist niet het geval, volgens Massey en Buckingham⁵³⁾ juist wel.

Tenslotte kan men bij heliumgas, en beneden 5° K, beslissen of er, zooals de theorie verlangt, aan de moderne quantumstatistiek (Bose-Einstein) wordt voldaan, dan wel aan de klassieke Maxwell-Boltzmann-statistiek. De Bose-Einstein-statistiek geeft aanleiding tot een schijnbare aantrekking der atomen, waardoor B sterker negatief wordt.

Bij de critische behandeling van onze meetresultaten kunnen wij het beste de methode volgen, zooals Buckingham, Hamilton en Massey⁵⁶⁾ die onlangs beschreven. Zij nemen aan, dat het potentiaalverloop voldoende door den vorm

$$V(r) = b e^{-ar} - c r^{-6} - d r^{-8}$$

beschreven kan worden, als r de onderlinge afstand der atoomkernen, en a , b , c en d constanten zijn. Met het minimum in de potentiaal-kromme ε moge de afstand r_0 overeen komen. Zij berekenen nu de $BT^{3/2}$ kromme als functie van T voor een bepaalde r_0 , terwijl zij de grootte εr_0^2 variëren. De diepte van de „potentiaalkuil” wordt dus veranderd. Met zes van deze krommen (drie volgens bovenstaand schema, één van De Boer en Michels, en twee voor een z.g. Slater-potentiaalveld) is nu een interpolatie van de experimenteele grootte van εr_0^2 mogelijk, mits men zich in een voldoende laag temperatuurgebied bevindt en zoodra er gemeten $BT^{3/2}$ -waarden ter beschikking zijn (zie fig. 22).

Beneden 5° K, waar alle 6 genoemde krommen een vrijwel parallel verloop hebben, kan deze interpolatie voor elke temperatuur worden uitgevoerd, en het bleek hun, dat de metingen van Keesom en Walstra voor $r_0 = 2.92 \text{ \AA}$ een verloop in εr_0^2 geven van 121 tot $123 \cdot 10^{-16} \text{ erg \AA}^2$, voor T respectievelijk van 2.6 tot 4.2° K, en onze nieuwe metingen zijn een getrouwe voortzetting van dit verloop. De genoemde waarde van r_0 haalden zij uit de waarde van c ($1.39 \cdot 10^{-12} \text{ erg \AA}^6$), de eerste coëfficiënt van de Van der Waalse aantrekking, zooals die theoretisch het nauwkeurigst door Margenau⁵⁷⁾ berekend wordt. Voor c geldt namelijk de relatie

$$c/r_0^6 = \varepsilon r_0^2 \cdot K,$$

waarin K een dimensielooze constante is, die voor de verschillende onderstellingen over het potentiaalveld slechts binnen nauwe grenzen varieert en in de buurt van 0.55 ligt. De nauwkeurigheid in de waarde van r_0

wordt grootendeels bepaald door de onzekerheid, in de practisch het best passende waarde van c ($\pm 20\%$); ϵr_0^2 verandert slechts 2% als men in de plaats van $r_0 = 2.9$ eens $r_0 = 2.7 \text{ \AA}$ neemt.

Nu ziet men uit fig. 22, dat het experimenteele verloop van $BT^{3/2}$ voor $T > 5^\circ \text{ K}$ nog al van het theoretische verloop af gaat wijken. Vooral de krommen 3, 4, 5 en 6 zijn afwijkend, wat uit het snijden met de experimenteele kromme 1 blijkt*). Deze afwijking moet stellig aan een

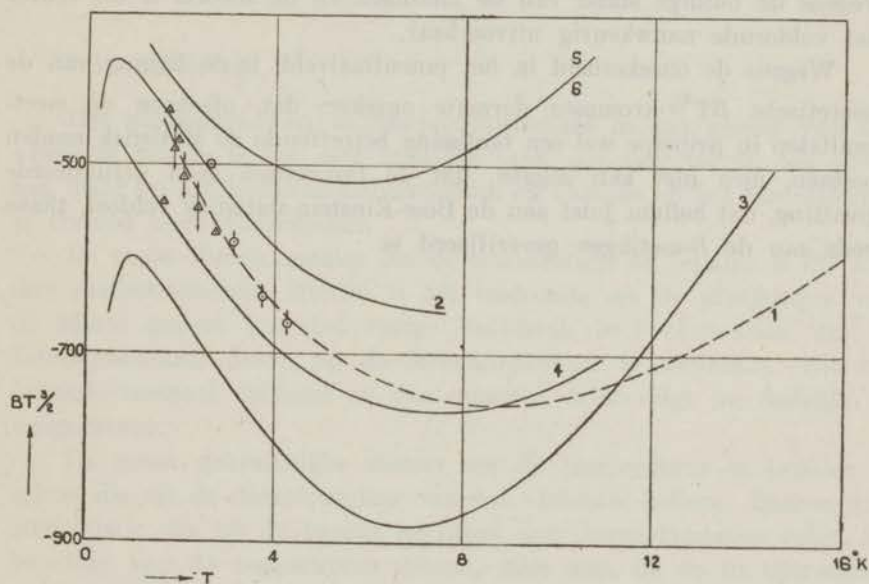


Fig. 22.

$BT^{3/2}$ als functie van T , (B in cm^3 per mol.).

1. Experimenteele kromme volgens Keesom (vergelijking (12)).
 2. De Boer en Michels, (Lennard-Jones potentiaal, $\epsilon r_0^2 = 116.10^{-32}$ erg cm^2).
 3. Massey en Buckingham (1938), $\epsilon r_0^2 = 142.10^{-32}$ erg cm^2 .
 4. Buckingham, Hamilton en Massey, $\epsilon r_0^2 = 127.10^{-32}$ erg cm^2 .
 5. " " " " , $\epsilon r_0^2 = 106.10^{-32}$ erg cm^2 .
 6. Berekend met de Slater-Kirkwood potentiaal, $\epsilon r_0^2 = 109.10^{-32}$ erg cm^2 .
- ⊙ Gemeten door Keesom en Walstra.
 △ Eigen metingen. De onzekerheid is door pijlen aangegeven.

*) De door Buckingham, Hamilton en Massey genoemde empirische formule van Keyes luidt: $BT^{3/2} = 65.98 - 296.5 T^{-1/2} - 124.9 T^{-1}$, geldig van 2 tot 650° K . Deze kromme vertoont een dergelijk verloop als 1.

fout in de gebruikte potentiaalvelden worden geweten, die alle theoretische modellen gemeen hebben. Men kan hier zoowel aan de waarde r_0 als aan het verloop van het aantrekkende krachtveld denken, die op basis van de metingen mogelijk beide iets kleiner moeten zijn. Theoretisch bestaat de mogelijkheid uit de plaats van het minimum in $BT^{3/2}$ de r_0 te berekenen, uitgaande van een bepaalde waarde van ϵr_0^2 , en aannemende, dat het discrete energie-niveau niet al te storend werkt. Wegens de huidige stand van de metingen en de theorie is dit echter niet voldoende nauwkeurig uitvoerbaar.

Wegens de onzekerheid in het potentiaalveld, is de ligging van de theoretische $BT^{3/2}$ -krommen dermate onzeker, dat, ofschoon de meetresultaten in principe wel een beslissing betreffende de statistiek zouden toestaan, men niet kan zeggen, dat de theoretisch goed gefundeerde opvatting, dat helium juist aan de Bose-Einstein-statistiek voldoet, thans reeds aan de B -metingen geverifieerd is.

HOOFDSTUK V.

DE TEMPERATUURSCHAAL BENEDEN HET λ -PUNT.

§ 1. *Inleiding.*

Het vastleggen van de temperatuurschaal in het gebied van het vloeibare helium is een zeer moeilijke taak, die men tot nu toe alleen nog maar op het Leidsche Laboratorium en onlangs op het laboratorium te Oxford heeft ondernomen.

De meest directe manier om de temperatuur te bepalen is die met den gasthermometer. Hierbij is het voldoende om de afwijkingen van de ideale gaswet (uit het vorige hoofdstuk *bv.*) te kennen, om de heliumgas-schaal direct op de Avogadro-schaal te herleiden. Uit het bekende normaal volumen en den gemeten druk volgt nu dadelijk de temperatuur.

De meest gebruikelijke manier om de temperatuur te bepalen is echter die uit de dampspanning van het vloeibare helium. Immers kan elke relatie, die uit de tweede hoofdwet der thermodynamica volgt, ter bepaling van de temperatuur dienen, mits men de er in optredende grootheden kent. Daar deze kennis in het geval van de helium-dampspanningsformule niet altijd voldoende nauwkeurig is, heeft men er de voorkeur aan gegeven het experimenteele verband tusschen den dampdruk en de temperatuur vast te leggen in experimenteele dampspanningsformules. Deze leggen op hun beurt de temperatuurschalen vast. De temperatuurbepaling bij deze dampspanningsmetingen gebeurde steeds met den gasthermometer. Gebruikmakend van de dampspanning kunnen wij nu weer andere secundaire thermometers ijken.

Dat de experimenteele vastlegging van het p, T -verband niet eenvoudig is, bewijst het aantal temperatuurschalen, dat wij reeds gehad hebben.

Na de eerste voorloopige schaal 1924 door Kamerlingh Onnes, Weber en Verschaffelt⁶⁸), waarbij men van het bestaan van helium II nog niets wist, ging men in 1929 tot een verbetering over, waarbij er voor het thermomoleculair-effect gecorrigeerd werd, terwijl er

voor helium I en helium II twee afzonderlijke formules gegeven werden. Dit gebeurde door Keesom, Weber, Nørgaard en Schmidt⁵⁹). Er trad een systematisch verschil tusschen een gesloten en een open dampspanningsbuis op. Reeds in 1932 ging Keesom weer tot een wijziging in de formule voor helium II over⁶⁰) op grond van de betere kennis van de soortelijke warmte (invoering van een term $\sim T^4$). In 1937 achtten Schmidt en Keesom den tijd gekomen voor de publicatie van een nieuwe, met zeer veel zorg gemeten, temperatuurschaal⁶¹). Zij hadden van te voren samen met Weber het thermomoleculair effect nauwkeurig onderzocht. Ook voor de adsorptie in het thermometer-reservoir werd gecorrigeerd. De opstelling van den stookdraadmanometer werd naar lage temperatuur overgebracht. De afwijkingen t.o.v. schaal 1932 bedroegen tot 0.03°K en waren overal positief.

Doch ook hier bleef de kritiek niet achterwege en nu kwam hij het eerste van de zijde der magnetici (Casimir, De Klerk en Polder)⁶²) en van de zijde der theoretici (Bleaney en Simon)⁶³), en de laatsten gaven zelfs in 1939 een verbeterde schaal beneden 1.6°K . Keesom en Lignac waren langs theoretischen weg tot een dergelijk resultaat gekomen⁶⁴).

Ondertusschen was de film ontdekt en waren Keesom en Lignac tot een onderzoek naar den invloed van den vorm van de dampspanningsbuis overgegaan. Dit leverde het merkwaardige resultaat op, dat verschillende buizen een verschillende dampspanning opleverden. Verder reproduceerden de drukken niet goed. Ook Schmidt had hier in 1937 reeds hinder van.

Een en ander maakte, dat wij niet verbaasd waren, toen bij ons isothermen-onderzoek beneden het λ -punt een afwijking van de temperatuurschaal scheen op te treden (tabel XIII). Extrapolatie van de isothermen naar $d_A = 0$ leverde steeds een snijpunt met de pV_A -as op, dat beneden het temperatuurpunt lag, dat uit de dampspanning in den cryostaat volgde.

Er waren nu twee verklaringen mogelijk, nl.:

1. Een systematische fout in het toestel, waarmee de isothermen gemeten zijn,
2. Een fout in de veronderstelde temperatuur van het gas.

De eerste mogelijkheid lijkt ons vrij onwaarschijnlijk wegens de volgende redenen:

a. De reservoirs van het meettoestel zijn verwisseld, zoodat elk reservoir zoowel voor den laagsten als voor den hoogsten druk is ge-

bruikt. Hierdoor zou een systematische afwijking tengevolge van een calibratiefout in één der reservoirs aan het licht zijn gekomen;

b. De thermomoleculaire drukeffecten en de adsorptie op de wanden zijn veel te klein om dergelijke afwijkingen te kunnen veroorzaken;

c. De invloed van trillingen in de helium-gaskolommen in de beide capillairen kan worden verwaarloosd, zooals gecontroleerd is door in de reservoirs wat vloeistof te condenseeren. De verschillen onderling en ook t.o.v. den dampdruk, gemeten aan den kop van den cryostaat, vielen steeds binnen de meetnauwkeurigheid. Bovendien toonen theoretische beschouwingen aan, dat het optreden van trillingen in deze nauwe capillairen zeer onwaarschijnlijk is;

d. Er is een nauwe aansluiting bij de vroeger experimenteel gemeten *B*-waarden, ofschoon de *B* zeer gevoelig voor elk foutje is.

Onze conclusie is dan ook, dat de fout veroorzaakt moet worden door een fout in de temperatuur van het gas. Dit kan weer als redenen hebben:

α. De aan den kop van den cryostaat gemeten dampdruk correspondeert niet met den druk in het bad bij de reservoirs;

β. De temperatuurschaal 1937 behoeft inderdaad correctie.

Dat het sub *α* genoemde niet het geval kan zijn, wordt door de reeds onder *c* vermelde condensatieproef bewezen. Drie verschillende reservoirs met bijbehorende stelen gaven steeds drukken, die binnen de meetnauwkeurigheid gelijk waren aan den dampdruk, die aan den kop van den cryostaat gemeten werd.

Als eenige mogelijkheid bleef nu de fout in de schaal 1937 over. Wij hebben deze op twee verschillende manieren bepaald, nl.:

A. Door één reservoir als gasthermometer te gebruiken en het andere als dampspanningsbuis.

B. Uit de isothermen van het vorige Hoofdstuk.

§ 2. De dampspanningsmetingen.

Het gebruikte toestel is precies hetzelfde als dat, wat in Hoofdstuk II beschreven werd. Elk van de nauwkeurig gecalibreerde kleine reservoirs *R* kon als het reservoir van een gasthermometer worden gebruikt, terwijl het tweede dan als dampspanningstoestel kon fungeeren. Bovendien werd ook het adsorptie-reservoir (Hoofdstuk III) als damp-

spanningstoestel gebruikt. De capillairen van deze drie reservoirs waren praktisch identiek. Terwijl wij voor ons dampspanningstoestel een capillair met een diameter van 0.68 mm gebruikten, hadden Schmidt en Keesom een capillair met een diameter van 4 mm. Het is niet onmogelijk, dat dit de reden van de fout in de schaal 1937 is.

De vacuüm-slang naar den manometer, waarmede de dampdruk in den cryostaat bepaald werd, was aan den kop van den cryostaat bevestigd. De plaatselijke diameter in den cryostaat was meer dan 1 cm en diens-tengevolge waren drukverschillen door de optredende versnelling van het gas altijd kleiner dan 1μ kwik. Genoemde kwikmanometer werd met een kathetometer afgelezen. Wanneer men de resultaten beoordeelt, dient men de onnauwkeurigheden in deze aflezingen niet te onderschatten. In de eerste plaats treden er zeer gemakkelijk schommelingen in den dampdruk van 0.10 mm kwik op, welke in de buurt van het λ -punt met 0.001°K corresponderen. In de tweede plaats is ook de pompslag in de zuigleidingen niet altijd perfect gedempt, zoodat daardoor periodieke schommelingen in den top van den meniscus optreden. Tezamen genomen zal de onzekerheid in den dampdruk in den cryostaat ongeveer 0.05 mm kwik bedragen. Ook hier gebruikten wij een weerstandsthermometer in het cryostaat-bad, die nog temperatuurschommelingen van 0.0002 graad aangaf en door middel waarvan de badtemperatuur binnen 0.002 graad constant gehouden kon worden. Daar alle metingen beneden het λ -punt plaats vonden, behoefde er niet geroerd te worden.

Bij het gebruik van den gasthermometer moesten dezelfde correcties worden aangebracht, als bij de isothermenmetingen (Hoofdstuk IV, § 3). Alleen kwam hier de herleiding op de Avogadro-schaal bij. De absolute temperatuur werd berekend volgens $A_{A_0} \frac{T}{T_0} = pV_A - (B_A + C_A d_A) d_A$, waarin $T_0 = 273.15^\circ \text{K}$ en $A_{A_0} = 0.999497$ is. Aan onze isothermen ontleenen wij, met voldoende nauwkeurigheid voor gebruik, beneden het λ -punt: $(B_A + C_A d_A) = -6.0 \cdot 10^{-5}$. Het normaal volumen werd weer bij 4.2°K bepaald, met gebruikmaking van Keesom en Walstra's B_A .

In tabel XV ziet men den invloed van sommige correcties, zoodals die bij de metingen optraden.

TABEL XVa.

Correcties voor den gasthermometer						
T °K	Druk in gas- therm. in μ kwik	Thermomol. effect		Adsorptie		Herleiding op Avog.schaal in % van pV_A
		in μ kwik	in % van p	in cm^3	in % van V_0	
2.0	7500	6.5	-0.09	0.020	+ 0.05	+ 1.12 \pm 0.05
1.5	3000	13.0	-0.4	0.030	+ 0.15	+ 0.70 \pm 0.04
1.3	900	34.0	-3.9 \pm 0.1	0.030	+ 0.45 \pm 0.1	+ 0.30 \pm 0.01

TABEL XVb.

Totale correcties voor den gasthermometer				
T °K	in % van pV_A	in °K	Maximum onzekerheid in % van pV_A	Maximum onzekerheid in °K
2.0	+ 1.4	+ 0.028	0.08	0.001 ^s
1.5	+ 0.7	+ 0.010	0.06	0.001 ^o
1.3	- 3.1	- 0.040	0.3	0.004

De laatste kolom van tabel XVb bevat de maximale onzekerheid tengevolge van onzekerheden in de correcties. Dit is dus de maximale systematische fout.

De onzekerheid tengevolge van spreiding in de meetpunten wordt veroorzaakt door onzekerheid in de drukk bepaling, welke bij 2° K ongeveer 3 μ kwik is en bij 1.5 en 1.3° K ongeveer 2 μ kwik. De invloed hiervan staat in tabel XVI.

TABEL XVI.

Spreiding van de gemeten punten		
T °K	% van den druk	Spreiding in °K
2.0	0.04	0.001
1.5	0.07	0.001
1.3	0.22	0.003

Uit deze discussie blijkt het volgende.

1. Van het λ -punt tot 1.5°K is een meetnauwkeurigheid van 0.002 graad bereikt. In dit gebied is de herleiding op de Avogadro-schaal de belangrijkste correctie, zoowel wat betreft de absolute waarde als de onzekerheid.

2. Beneden 1.5°K overheerscht de correctie voor het thermomoleculair effect. Ook de adsorptie wordt belangrijk. Tengevolge van de kleine dichtheden is de onzekerheid in de herleiding op de Avogadro-schaal te verwaarloozen klein. Beneden 1.5°K is het voldoende, wanneer wij de 2e viriaal-coëfficiënt B tot op 20 % nauwkeurig kennen. Ofschoon in dit gebied nog geen metingen dienaangaande verricht zijn, is de aansluiting van onze experimenteele B -waarden bij de theoretische waarden van De Boer en Michels dermate goed, dat wij in dit gebied gerust de theoretische waarden kunnen nemen. Deze zijn zeker tot op 20 % te vertrouwen.

Tabel XVII bevat de resultaten van onze dampspanningsmetingen.

TABEL XVII.

Dampspanningsmetingen van vloeibaar helium							
Datum	Dampsp. in de buis in cm kwik	Dampsp. in den eryos. in in cm kwik	Hoeveel- heid vloeistof in de buis in cm^3	T_2 °K volgens gas- thermo- meter	T_1 °K volgens dampsp. en schaal 1937	$T_2 - T_1$ in °K	$T_2 - T_{\text{B.I.S.}}$ in °K
14.7.43	1.2144	1.215	0.050	1.792	1.797	— 0.005	— 0.005
4.11.43	3.4946	3.499	0.200	2.133	2.148	— 0.015	— 0.015
„	3.4959	3.498	0.200	2.134	2.148	— 0.014	— 0.014
„	2.6774	2.676	0.200	2.031	2.047	— 0.016	— 0.016
„	2.6790	2.680	0.200	2.033	2.047	— 0.014	— 0.014
„	1.6748	1.679	0.200	1.878	1.890	— 0.012	— 0.012
„	1.6751	1.675	0.200	1.877	1.890	— 0.013	— 0.013
„	1.6957	1.691	0.400	1.879	1.895	— 0.016	— 0.016
„	0.7880	0.790	0.400	1.667	1.681	— 0.014	— 0.014
21.1.44	0.4402	0.440	0.030	1.543	1.544	— 0.001	— 0.001
„	0.4424	0.440	0.030	1.546	1.545	+ 0.001	+ 0.001
2.3.44	0.1638	0.160	0.010	1.350	1.344	+ 0.006	0.000
„	0.1615	0.165	0.010	1.347	1.342	+ 0.005	— 0.001
„	0.1584	0.165	0.010	1.341	1.339	+ 0.002	— 0.004

In deze tabel zijn de volgende punten op te merken:

1. De volledige overeenstemming tusschen de tweede en derde kolom. Hieruit blijkt de juistheid van het meten van de dampspanning aan den kop van den cryostaat. Het zou immers wel zeer toevallig zijn, wanneer het dampspanningstoestel en de cryostaat, die feitelijk een dampspanningstoestel van bijzondere afmetingen is, dezelfde afwijking zouden opleveren.

2. De dampspanning is onafhankelijk van de hoeveelheid vloeistof in het toestel.

3. Bij 1.55°K vinden wij volledige aansluiting bij schaal 1937. Magnetische metingen bevestigen dit resultaat*).

De dampspanning voor verschillende buizen was dezelfde. Wij hebben bij meerdere gelegenheden kunnen constateeren, dat er volledige gelijkheid in den druk optrad, zoodra er in beide reservoirs vloeistof aanwezig was. Het adsorptie-reservoir sloot hierbij volledig aan. Deze uitkomsten zijn in tegenstelling met wat men volgens enkele voorloopige onderzoekingen van *Lignac* zou verwachten.

§ 3. Berekening uit de isothermen.

In de vorige paragraaf zagen wij, dat het bepalen van de badtemperatuur aan den kop van den cryostaat voor ons toestel verantwoord is. Dit rechtvaardigt de vergelijking van de zoo berekende badtemperatuur met de temperatuur, die wij uit de extrapolatie van de isothermen naar een dichtheid nul verkregen (zie tabel XI). De onzekerheid in den zoo verkregen badtemperatuur schatten wij op ongeveer 0.002 graad (maximaal). Ofschoon de resultaten reeds in tabel XI staan, herhalen wij deze voor het overzicht nog even in tabel XVIII (zie pag. 88).

Teneinde deze resultaten met die van tabel XVII te kunnen vergelijken, moeten wij eerst een beschouwing van de nauwkeurigheid geven.

Systematische fouten kunnen geweten worden aan de volgende oorzaken:

1. Wegens het normaal volumen. In het ergste geval kan dit maken, dat $(pV_A)_1$ te klein en $(pV_A)_2$ te groot is, of omgekeerd. Dit geeft een eventueele verplaatsing van het snijpunt met de pV_A -as.

*) Speciaal dienen de magnetische metingen van *Bleaney* en *Hull*⁴⁵⁾ van 1.6 tot 0.99°K vermeld te worden, die een volledige aansluiting bij de temperatuurschaal van *Bleaney* en *Simon* (1939) geven.

TABEL XVIII.

Temperatuurverschillen, berekend uit extrapolatie van isothermen			
Datum	T_1 uit de dampspanning met schaal 1937	T_2 uit de extrapolatie van de isothermen	$T_2 - T_1$ in °K
14. 7. 43	1.931	1.926	— 0.005
	1.937	1.934	— 0.003
30. 9. 43	2.052	2.040	— 0.012
	2.055	2.045	— 0.010
	1.847	1.842	— 0.005
	1.854	1.846	— 0.008
16. 12. 43	2.046	2.037	— 0.009
	2.045	2.037	— 0.008
	2.043	2.033	— 0.010
	1.874	1.865	— 0.009
	1.872	1.860	— 0.012
	1.868	1.860	— 0.008
21. 1. 44	1.833	1.829	— 0.004
	1.839	1.835	— 0.004

2. Wegens het thermomoleculair effect. Een fout in dit effect veroorzaakt een verschuiving van de beide isotherme punten in dezelfde richting.

TABEL XIX.

Temperatuur onzekerheden		
Datum	Maximale systemati- sche fout	Maximale spreiding
14. 7.43	0.002 graad	0.003 graad
30. 9.43	0.001 „	0.002 „
16.12.43	0.001 „	0.002 „
21. 1.44	0.001 „	0.003 „

3. Wegens de onzekerheid in de adsorptie. Ook dit geeft een verschuiving in dezelfde richting.

De afwijkingen, die tengevolge van deze drie redenen geacht worden, te kunnen optreden, verhouden zich ongeveer als 4:1:1.

Ook hier wordt de spreiding in de pV_A -punten, en dus in de bepaalde temperaturen, door onzekerheden in de gemeten drukken bepaald. Deze beschouwing leidde ons tot tabel XIX. De metingen

van 7.10.43 zijn niet voldoende nauwkeurig om in deze discussie betrokken te worden.

§ 4. *Samenvatting der resultaten.*

Wanneer wij de resultaten van § 2 en § 3, tezamen met de onzekerheden, in oogenschouw nemen, komen wij tot de conclusie, dat zij in

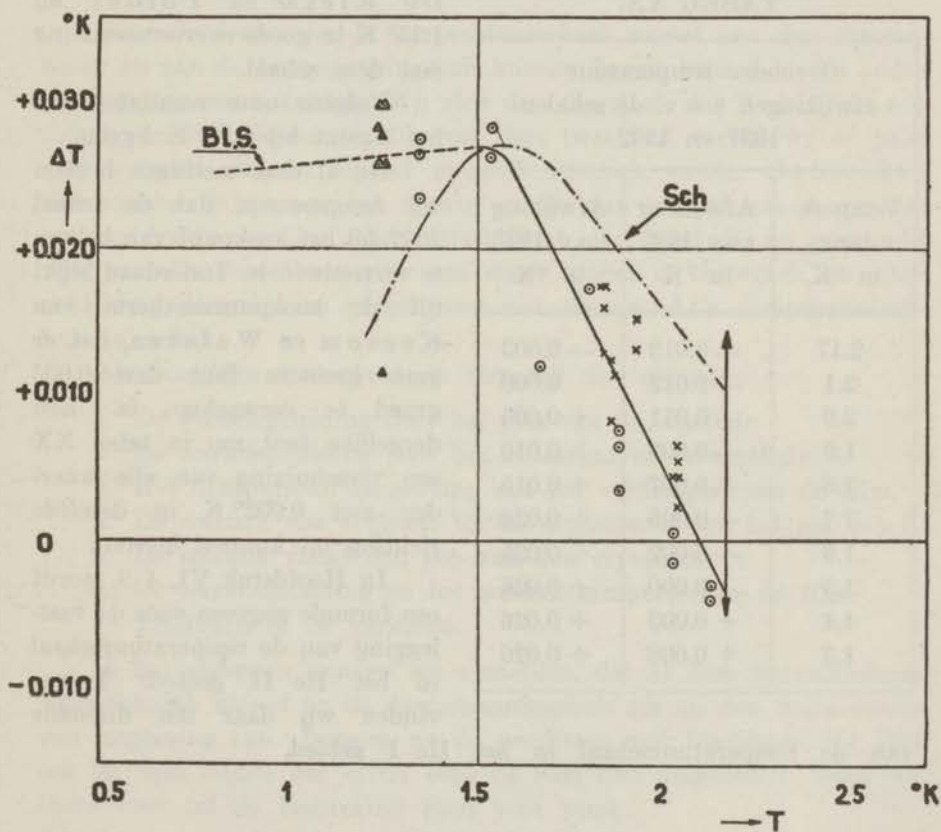


Fig. 23.

De temperatuurverschillen $T - T_{1992}$ beneden het λ -punt.

- ⊙ Uit de directe dampspanningsmetingen.
 - × Berekend door extrapolatie van de isothermen.
 - △ Magnetische bepalingen van Casimir, De Klerk en Polder.
- Sch. is de temperatuurschaal 1937 van Keesom en Schmidt.
 B.L.S. is de temperatuurschaal 1939 van Bleaney en Simon.
 De getrokken lijn kan als nieuwe temperatuurschaal worden opgevat.

goede onderlinge overeenstemming zijn. Een en ander wordt in fig. 23 weergegeven.

Wanneer wij de gemiddelde afwijking uit fig. 23 aflezen (zie de getrokken lijn), vinden wij de in tabel XX gegeven waarden.

In deze tabel zijn de punten 1.4 en 1.3° K aan de schaal van Bleaney en Simon ontleend. Immers, waren onze metingen bij 1.35° K en die van Casimir, De Klerk en Polder bij 1.15° K in goede overeenstemming met deze schaal.

TABEL XX.

Gevonden temperatuurafwijkingen t. o. v. de schalen 1937 en 1932		
Temperatuur in °K	Afwijking t.o.v. 1937 in °K	Afwijking t.o.v. 1932 in °K
2.17	— 0.013	— 0.003
2.1	— 0.012	0.000
2.0	— 0.011	+ 0.005
1.9	— 0.009	+ 0.010
1.8	— 0.007	+ 0.015
1.7	— 0.005	+ 0.020
1.6	— 0.002	+ 0.025
1.5	0.000	+ 0.026
1.4	+ 0.003	+ 0.026
1.3	+ 0.008	+ 0.026

Volgens onze resultaten zou het λ -punt bij 2.17° K liggen.

Bij al deze metingen hebben wij aangenomen, dat de schaal 1937 bij het kookpunt van helium te vertrouwen is. Inderdaad blijkt uit de kookpuntsisotherm van Keesom en Walstra, dat er geen grootere fout dan 0.005 graad te verwachten is. Een dergelijke fout zou in tabel XX een verschuiving van alle waarden met 0.002° K in dezelfde richting op kunnen leveren.

In Hoofdstuk VI, § 3, wordt een formule gegeven voor de vastlegging van de temperatuurschaal in het He II gebied. Tevens vinden wij daar een discussie

van de temperatuurschaal in het He I gebied.

§ 5. *Discussie van mogelijke foutenbronnen bij de verschillende onderzoeken.*

Vanzelfsprekend rijst de vraag, wat wel de oorzaak er van kan zijn dat de resultaten van de met zooveel zorg uitgevoerde onderzoeken van Keesom en Schmidt over de temperatuurschaal een correctie schijnen te behoeven. Teneinde hierin een oordeel te kunnen vellen, zijn wij overgegaan tot een voorloopige bepaling van de temperatuurgradiënt

in de cryostaat boven het heliumbad, terwijl wij verder de transport-snelheid van de film konden schatten. De resultaten waren:

1. $\frac{dT}{dx} < 1.5^\circ \text{ K per cm, boven het bad};$

2. $v \cdot d \leq 6.10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ per sec}$ voor de heliumfilm bij 1.7° K , waarbij v de snelheid en d de dikte van de film is. Het laatste is in goede overeenstemming met wat *D a u n t* en *M e n d e l s s o h n* vonden.

Daar de fouten in de temperatuurschaal zowel aan den thermometer als aan de dampspanningsbuis kunnen liggen, moeten beiden onder de loupe genomen worden. Wij zien dan direct al, dat *S c h m i d t* een totaal verschillende constructie voor deze twee had, terwijl wij er juist voor zorgden, dat ze zooveel mogelijk identiek waren. *S c h m i d t*'s thermometer geleek nog het meeste op die van ons, al was de manier om den druk te bepalen geheel verschillend. Het komt ons nu gewenscht voor om elke foutenbron voor ons eigen toestel te bespreken, en naar aanleiding daarvan een vergelijking met *S c h m i d t*'s dampspanningsbuis te maken.

Als mogelijke foutenbronnen zien wij de volgende:

1. De warmtegeleiding door het glas van de capillair.
2. De warmtegeleiding door het heliumgas in de capillair.
3. Het drukverschil tengevolge van het verdampen van de film.
4. De warmte, die vrijkomt bij de condensatie van het gas sub 3.
5. De straling vanaf den kop van den cryostaat.
6. De warmtegeleiding en het warmtetransport door de film.
7. Trillingen in de gaskolom.

In het algemeen kunnen wij opmerken, dat al deze foutenbronnen waarschijnlijk zowel op de dampspanningsbuis als op den thermometer van toepassing zijn. Immers, na de resultaten van Hoofdstuk III lijkt ook bij deze laatste een effect door de film niet uitgesloten. Gaan wij thans over tot de bespreking punt voor punt.

1. De warmtegeleiding door het glas geeft aanleiding tot een kleine temperatuurstijging in de capillairen. Nemen wij de oppervlakte van de doorsnede van onze capillairen 0.4 cm^2 , dan vinden wij uit de formules voor de warmtegeleiding, dat de temperatuurverhooging in het glas, één cm beneden het vloeistofoppervlak, reeds kleiner dan 0.001 graad moet zijn. Daar het vloeistofbad altijd boven de reservoirs stond, kan dit dus nooit van invloed geweest zijn. Daar *S c h m i d t* een vacuum-mantel rond zijn buis heeft, is zijn temperatuurgradiënt circa 4 maal

zoo groot, doch het benedenste deel van zijn buis heeft een koperen wand, met platina bodem, zoodat ook hier alle invloed uitgesloten is. Slechts indien de gecondenseerde hoeveelheid helium te groot is, zoodat het badje tot binnen den vacuum-mantel staat, is in He I een te hooge temperatuur van bv. 0.01 graad mogelijk. In He II moet dit dadelijk wegvallen, wat klopt met de waarneming. Zie hier Schmidt's meting van 21.4.37.

2. Het probleem van de warmtegeleiding door het heliumgas is volkomen analoog aan 1., en geeft ook geen enkel resultaat.

3. De hoeveelheid vloeistof, die door de film in de capillair naar boven wordt getransporteerd, is $2\pi rvd \leq 36.10^{-5} \cdot r \text{ cm}^3/\text{sec}$, wat met een hoeveelheid gas van $V < 7.10^{-2} \cdot r \cdot \frac{T}{p} \text{ cm}^3/\text{sec}$ correspondeert. Het drukverschil, dat veroorzaakt wordt door het, bij het verdampen van de heliumfilm vrijkomende gas, dat naar de koudste plaats terugstroomt, volgt uit:

$$\Delta p = \frac{8\eta V l}{\pi r^4},$$

waarin V de betreffende hoeveelheid gas en l de lengte van het stuk buis, waarover het drukverschil Δp bestaat. Wij namen $l=1 \text{ cm}$ en $r=0.033 \text{ cm}$.

Dientengevolge is voor onze capillair:

$$\Delta p \leq \frac{1}{20} \frac{T}{p} \text{ dynes/cm}^2,$$

wat in het ongunstigste geval bij 1.34° K overeenkomt met 0.3μ kwik. Bij de wijde capillair van Schmidt is dit nog veel kleiner, zoodat ook dit effect van geen invloed is.

4. De hoeveelheid gas, die per sec condenseert, bedraagt hoogstens 16.10^{-7} gram, waardoor een hoeveelheid warmte Q van 8.10^{-6} cal/sec vrijkomt. Het t.o.v. het bad ontstane temperatuurverschil wordt bepaald door

$$\lambda_{\text{glas}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot O = Q.$$

Hierin is λ_{glas} de warmtegeleidingscoëfficiënt, welke wij $0.8 \cdot 10^{-4}$ cal/graad, cm^2 nemen *). Voor de wanddikte Δx van het reservoir

*) Onzen hartelijken dank aan den heer P. H. Keesom voor het beschikbaar stellen van dit gegeven vóór de publicatie daarvan.

nemen wij 0.15 cm. Het lijkt ons plausibel, dat de condensatie kan plaats vinden over het geheele inwendige oppervlak O van het reservoir, waarvoor wij $O = 60 \text{ cm}^2$ nemen. Door berekening blijkt nu, dat $\Delta T \leq 0.00025$ graad is, wat bij Schmidt zeker niet meer is.

5. De invloed van de straling berekenen wij door middel van de wet van Stefan-Boltzmann voor het zwarte lichaam. Wanneer wij totale reflectie tegen de capillairwanden aannemen, vinden wij een warmte-invoer van $3.4 \cdot 10^{-5}$ cal/sec. Uit de warmtegeleidings-vergelijking volgt nu, dat $\Delta T = 0.001$ graad is. Wij nemen dan totale absorptie van de warmte aan; zoodat wij in de praktijk gerust mogen zeggen dat $\Delta T \ll 0.001$ graad is. Wegens den grooteren diameter van Schmidt's dampspanningsbuis is bij hem de warmte-invoer veel grooter, zoodat er bij hem in het geval, dat hij He I heeft, gemakkelijk een $\Delta T = 0.04$ graad op kan treden. Dit verhindert hij echter door een stralingsschermpje. Alleen in het geval, dat de vloeistof boven het scherpje staat, dreigt dit gevaarlijk te worden.

6. De warmtegeleiding door de film is te verwaarloozen, zooals metingen van D a u n t en M e n d e l s s o h n⁶⁶⁾ hebben aangetoond. Het effect is minder dan 3% van dat van sub 5.

Ook voor een warmtetransport door de bewegelijke film behoeft men niet bang te zijn, daar zij immers van koud naar warm loopt, en daar verdampt.

7. De trillingen, die er in een gaskolom, waarlangs een temperatuurgradiënt aanwezig is, op kunnen treden, hebben reeds vele zorgen aan de experimenteerkunst in het heliumtemperatuurgebied opgeleverd. Den laatsten tijd waren zij zelfs de aanleiding tot theoretische overdenkingen door K r a m e r s, T a c o n i s en T e r H a a r. De te bewerken materie is zeer moeilijk. Toch is wel vast komen te staan, dat de trillingen in zoo'n gaskolom spontaan op kunnen treden mits het temperatuurverval langs de buis voldoende groot is. Het kan dan namelijk voorkomen, dat de natuurlijke demping der trillingen overgecompenseerd wordt.

Daardoor zullen de trillingen in onze nauwe capillair zeker veel moeilijker optreden dan in de vrij wijde buis van Schmidt. Zij transporteerden warmte naar beneden. Het is echter nog niet gelukt een eventueel hierbij optredend effect op de drukmeting, zooals dat voor de verklaring van de afwijking tusschen de schaal 1937 en onze schaal noodig zou zijn, behoorlijk te begrijpen.

Samenvattend komen wij tot de eigenaardige conclusie, dat wij alleen maar effecten aan kunnen geven, die een te hooge temperatuur van het badje in de dampspanningsbuis op zouden kunnen leveren. De bij een bepaalde, uit den heliumgasthermometer volgende temperatuur, gemeten druk zou dus altijd te hoog moeten zijn geweest. Dus ware te verwachten, dat de temperatuurschaal 1937 te lage temperaturen op zou leveren, terwijl het tegendeel door ons gevonden wordt. Weliswaar dient vermeld te worden, dat alle genoemde effecten, behalve dan misschien dat sub 7., minder dan 0.001 graad opleveren.

Wij concludeeren dus, dat de reden van de kennelijke fout in de schaal 1937 tot nu toe onbekend is. Een systematische vergelijking van onze dampspanningsbuis met die van Schmidt kan hier misschien uitkomst brengen. Naar onze meening zou de reden toch misschien in de trillingen gezocht moeten worden. In ieder geval lijkt het gewenscht, dat bij toekomstige metingen het optreden daarvan in een dampspanningsbuis steeds vermeden wordt.

Overigens ware het misschien niet ongewenscht, wanneer de gasthermometer van Schmidt nog eens nader onder de loupe werd genomen. De invloed van de vloeistoftrillingen in de open buis, die naar het stikstofbad voerde, waarin zijn stookdraadmanometer was opgesteld, is mij niet duidelijk. Schmidt vermeldt zelf, dat zijn metingen soms zeer hierdoor gehinderd werden.

Een theoretische aanwijzing voor de juistheid van de wijziging in de schaal 1937 volgt nog in het volgende hoofdstuk.

Aan het einde van het experimenteele gedeelte van dit proefschrift betuig ik mijn collega's mijn hartelijken dank voor de prettige samenwerking en gedachtenwisseling. Verder ben ik zeer veel dank verschuldigd aan het Technisch Personeel van dit Laboratorium, zonder welks groote medewerking en technisch kunnen dit onderzoek niet mogelijk ware geweest.

HOOFDSTUK VI.

DE VERDAMPINGSWARMTE VAN 0 TOT 5.2° K EN DE WAARDE VAN DE CHEMISCHE CONSTATE.

§ 1. *Inleiding.*

In dit laatste hoofdstuk willen wij de resultaten van de voorafgaande metingen toetsen aan een berekening van de verdampingswarmte uit alle daartoe noodige gegevens, door middel van de tweede hoofdwet der Thermodynamica. De berekening is in drie deelen te splitsen, nl.:

1. De berekening van de verdampingswarmte bij het absolute nulpunt.
2. De verdampingswarmte van 0 tot 4.2° K.
3. Van 4.2 tot 5.2° K.

Uit deze berekeningen blijkt, dat de chemische constante tot op $\frac{1}{3}$ % nauwkeurig met de theoretische waarde overeenkomt.

Verder werd een dampspanningsformule voor He II berekend, die wat den vorm betreft, volledig bij de thermodynamisch afgeleide formule aansluit. Zij berust op de nieuwste gegevens, en kan als temperatuurschaal in het He II gebied worden gebruikt.

§ 2. *De verdampingswarmte bij het absolute nulpunt.*

Nadat Verschaffelt ⁵⁸⁾ reeds een eerste poging deed deze grootheid te bepalen met gebruikmaking van de dampspanningsmetingen van Kamerlingh Onnes en Weber, waarbij hij tot de verrassend goede waarde van 14 cal/mol besloot, kwamen Bleaney en Simon ⁶³⁾ langs geheel anderen weg tot de zeer nauwkeurige waarde 14.26 cal/mol. Hierop wordt in de discussie nog even teruggekomen.

Wij hebben bij onze berekening gebruik gemaakt van de gelijkheid van de thermische potentialen in vloeistof en damp:

$$G_{\text{vap.}} = G_{\text{liq.}}^* \text{..... (1)}$$

Wij zullen beide potentialen uitrekenen.

*) Wij zullen in het vervolg de volgende afkortingen gebruiken: damp = vap.; vloeistof = liq.; reëel = re.; ideaal = id.; verzadigd = sat.

1e. $G(pT)$. Veronderstellen wij eens, dat
vap.

$$\left(\frac{G}{T}\right)_{re.} = \left(\frac{G}{T}\right)_{id.} + A'p + B'p^2 + \dots \dots \dots (2)$$

is, dan duidt de index re. op de werkelijke grootheid, terwijl de index id. op de grootheid geldend in het ideale gas wijst. De termen evenredig met p , p^2 , enz. moeten dus de afwijking t.g.v. het niet-ideaal zijn van het gas weergeven. De coëfficiënten A' , B' , moeten nader bepaald worden. Men berekent gemakkelijk, dat

$$\left(\frac{G}{T}\right)_{id.} = R \left\{ \ln \left(\frac{p}{T^{5/2}} \right) - \frac{s_0 - 5/2 R}{R} \right\} = R \ln \left(\frac{p}{T^{5/2}} \cdot \frac{h^3}{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}} \right) (3)$$

is.

Hierin is R de gasconstante, $\frac{s_0 - 5/2 R}{R} = i$ de chemische constante en s_0 de entropie van het gas bij druk en temperatuur beide gelijk één. Verder wordt de theoretische waarde van de chemische constante gegeven door $i = \ln \left(\frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right)$, waarin h de constante van Planck, k de constante van Boltzmann en m de massa van het beschouwde éénatomige molecuul voorstelt.

Gebruik makend van de algemeene relatie

$$\delta \left(\frac{G}{T} \right) = - \frac{W}{T^2} \delta T + \frac{V}{T} \delta p \dots \dots \dots (4)$$

berekenen wij nu gemakkelijk

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)_{re.}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)_{id.}}{\partial p} \right)_T + A' + 2 B' p + \dots \dots \dots$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)_{re.}}{\partial p} \right)_T = + \frac{V}{T} = \frac{R}{p} + \frac{B^*}{T} + \frac{C^*}{T} p + \dots \dots \dots$$

De hier gebruikte toestandsvergelijking heeft den vorm

$$pV = RT + B^*p + C^*p^2 + \dots \dots \dots (5)$$

Het verband met de in de vorige hoofdstukken gebruikelijke toestandsvergelijking

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right) \dots \dots \dots (6)$$

wordt gegeven door:

$$B^* = B \quad \text{en} \quad C^* = \frac{C - B^2}{RT}.$$

De overgang naar het Amagat-stelsel werd in Hoofdstuk IV reeds behandeld. Daar nu $A' = \frac{B^*}{T}$ en $B' = \frac{C^*}{2T}$ krijgt vergelijking (2) als definitieve vorm:

$$\left(\frac{G}{T} \right)_{\text{re.}} = R \ln \left(\frac{p}{T^{5/2}} \cdot \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}} \right) + \frac{B^*}{T} p + \frac{C^*}{2T} p^2 + \dots \dots \dots (7)$$

2e. G_{11q} . Gebruik makend van de bekende relatie

$$\delta G = -S \delta T + V \delta p \dots \dots \dots (8)$$

voeren wij een integratie langs de dampspanningslijn uit, waaruit volgt:

$$G_{11q} = - \int_0^T S dT + \int_0^T V \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT + G_{011q} \dots \dots \dots (9)$$

Wij moeten $\frac{c_{\text{sat.}}}{T}$ over T integreeren om de entropie S langs de dampspanningslijn te kennen ($c_{\text{sat.}}$ = soortel. warmte van de vloeistof in evenwicht met den dampdruk). Verder is $G_{011q} = U_{011q}$. G_{011q} is gelijk aan de verdampingswarmte $r_{T=0}$ van de vloeistof bij het absolute nulpunt. Vergelijking (9) wordt nu:

$$G_{11q} = - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT'' + \int_0^T V \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT + U_{011q} \dots \dots (10)$$

Uit vergelijking (1) volgt nu

$$RT \ln \left(\frac{p}{T^{5/2}} \cdot \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}} \right) + B^* p + \frac{1}{2} C^* p^2 = - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT'' + \int_0^T V \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT + U_{011q} \dots \dots \dots (11)$$

en uit deze vergelijking kunnen wij nu U_{011q} oplossen.

In (11) is geen enkele verwaarloozing aangebracht, daar de experimenteële toetsing van de toestandsvergelijking heeft aangetoond, dat in het geheele heliumgebied, de termen die van een hoogere dan de tweede macht in p zijn, kunnen worden weggelaten. Alle berekeningen werden in het e.g.s. stelsel uitgevoerd, voor één mol, tenzij anders vermeld.

Wij gebruikten de volgende gegevens:

1e. Voor de soortelijke warmte bij verzadigden dampdruk van 0 tot 1.5°K $c_v = 0.092 T^0$ cal/mol, graad volgens Keesom en Westmijze *)⁶⁷⁾;

van 1.5 tot 4.2°K de opgaven van Keesom, Annie Keesom⁶⁸⁾ en Clusius⁶⁹⁾. Zij maten direct de $c_{\text{sat.}}$. De in formule (11) voorkomende dubbel integraal moest door numerieke integratie bepaald worden **).

2e. Voor het volumen per mol van de vloeistof beneden 4.2°K de dichtheidsmetingen aan verzadigden damp door Kamerlingh Onnes en Boks⁷⁰⁾ en boven 4.2°K die van Mathias, Crommelin, Kamerlingh Onnes en Swallow⁷¹⁾.

3e. Ter bepaling van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat.}}$ langs de dampspanningslijn beneden het λ -punt de temperatuurschaal 1932, wat voor ons doel voldoende nauwkeurig is:

$$^{10}\log p_{\text{cm}} = -\frac{3.018}{T} + 2.484 \ ^{10}\log T - 0.00297 T^4 + 1.197,$$

en boven het λ -punt Lignac's formule⁶⁴⁾:

$$^{10}\log p_{\text{cm}} = -\frac{4.7921}{T} + 0.00783 T + 0.017601 T^2 + 2.6730.$$

Ook de integraal van $V \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat.}}$ werd numeriek bepaald.

4e. Voor de dampspanning p

van 0 tot 1.5°K : de temperatuurschaal van Bleaney en Simon;

*) Keesom en Westmijze geven hier de s.w. bij constant volumen, dus c_v op, doch beneden het λ -punt is de afwijking van $c_{\text{sat.}}$ slechts $4^0/\infty$, zoodat praktisch $c_v = c_{\text{sat.}}$ in dit gebied.

**) In de practijk werd deze dubbelintegraal door partiële integratie tot een enkelvoudige integraal teruggebracht, nl. tot $\int_0^T \left\{ \frac{T}{T'} - 1 \right\} c(T') dT' = \int_0^T S(T') dT'$.

TABEL XXI.

De verdampingswarmte bij 0° K en de termen uit form. (11)									
T °K	$\int_0^T V \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT$ in ergs	$\int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{C_{\text{sat.}}}{T''} dT''$ in ergs	$p_{\text{Kist.}}$ cm Hg	p_{Schmidt} cm Hg	$B^* p$ in ergs	$\frac{1}{2} C^* p^2$ in ergs	$U_{0 \text{ liq.}}$ Kist. in ergs	$U_{0 \text{ liq.}}$ Schmidt in ergs	Onzeker- heid in U_0 in ergs
4.0	2.365.10 ⁷	20.53.10 ⁷		61.53	-6.56.10 ⁷	-1.17.10 ⁷		-59.62.10 ⁷	±0.35.10 ⁷
3.5	1.323	14.36		35.32	-4.42	-0.57		-59.68	±0.27
3.0	0.666	8.88		18.14	-2.69	-0.32		-59.87	±0.18
2.5	0.284	4.50		7.688	-1.41	-0.16		-59.96	±0.14
2.3	0.187	2.92		5.025	-1.02	-0.10		-60.13	±0.10
2.19	0.145	2.12		3.875	-0.86	-0.07		-60.26	±0.08
2.17	0.139	2.00	3.825	3.700	-0.83	-0.07	-59.71.10 ⁷	-60.25	±0.08
2.1	0.117	1.60	3.190	3.088	-0.73	-0.06	-59.63	-60.21	±0.08
2.0	0.090	1.14	2.420	2.345	-0.58	-0.05	-59.61	-60.13	±0.08
1.9	0.068	0.81	1.775	1.725	-0.45	-0.03	-59.62	-60.04	±0.07
1.8	0.049	0.561	1.265	1.235	-0.34	-0.02	-59.66	-60.05	±0.06
1.7	0.035	0.381	0.865	0.850	-0.25	-0.01	-59.70	-59.98	±0.03
1.6	0.024	0.245	0.569	0.564	-0.18	-0.00	-59.73	-59.88	±0.01
1.4	0.009	0.097	0.216	0.220	-0.08		-59.76	-59.49	±0.00
1.2	0.003	0.037			-0.00		-59.76	-59.03	±0.00

- van 1.5° K tot λ -punt: de metingen uit Hoofdstuk V;
 van λ -punt tot 4.2° K: Schmidt's metingen, voorgesteld door
 de formule van Lignac sub 3e;
 van 4.2 tot 5.2° K: de metingen van Kamerlingh Onnes
 en Weber⁵⁸), volgens de formule:

$${}^{10}\log p_{\text{cm}} = 3.729 - \frac{7.978}{T} - \frac{0.13628}{T^2} + \frac{4.3634}{T^3}.$$

5e. Voor B^* en C^*

- van 0 tot 1.5° K: de theoretische waarden van De Boer en
 Michels⁵⁴);
 van 1.5 tot 2.7° K: de waarden uit Hoofdstuk IV;
 van 2.7 tot 4.2° K: de waarnemingen van Keesom en Wal-
 stra⁵⁰).

6e. Voor de chemische constante

$$i = -\ln \left(\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}} \right) = 12.257, \text{ waarbij gold:}$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec; } k = 1.381 \cdot 10^{-16} \text{ erg/graad en } m_{\text{He}} = 6.690 \cdot 10^{-24} \text{ gram.}$$

Deze berekeningen voeren tot de in Tabel XXI vermelde resultaten. In de laatste kolom van tabel XXI staat de onzekerheid tengevolge van de integraties en van de viriaalcoëfficiënten. De onzekerheid tengevolge van de dampspanning is achterwege gelaten.

Wij hebben aangenomen dat de onzekerheden in $\int_0^T V \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT$ en $\int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT''$ slechts 1% bedragen *). In tabel XXII ziet men, hoe de onzekerheden ontstaan. De invloed bij circa 2° K, van de onzekerheid in B^* op de gemeten p , en daardoor op $RT \ln \frac{p}{T^{5/2}}$ (zie Hoofdstuk V), bedraagt ongeveer $0.04 \cdot 10^7$ ergs extra, die niet in tabel XXII staan.

In fig. 24 zijn de waarden van $U_{0,110}$ als functie van T uitgezet. Verder ziet men er ook de onzekerheidsmarge tengevolge van de viriaalcoëfficiënten en de soortel. warmte term in, uit tabel XXII. Ook ziet men de onzekerheid tengevolge van de dampspanning bij die van de

*) Zie noot onderaan blz. 98.

TABEL XXII.

Onzekerheden in de termen van form. (11)						
T °K	$\delta RT \ln \frac{p}{T^{5/2}} \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}$ in ergs	$\delta B^* p$ ergs	$\delta \frac{C^* p^2}{2}$ ergs	$\delta \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c}{T''} dT''$ ergs	$\delta \int_0^T v \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT$ ergs	Totaal in ergs
4.0		0.10.10 ⁷	0.03.10 ⁷	0.20.10 ⁷	0.03.10 ⁷	0.35.10 ⁷
3.0		0.06	0.02	0.09	0.01	0.18
2.3		0.05	0.02	0.03		0.10
2.0	0.10.10 ⁷	0.02	0.01	0.01		0.04+0.10
1.8	0.10	0.01		0.01		0.02+0.10

integratie opgeteld. Een onzekerheid van 0.010 cm kwik bij 2°K , en van 0.005 cm bij 1.5°K is ruim voldoende om alle punten beneden het λ -punt met $U_{0\lambda} = -59.65 \cdot 10^7$ ergs/mol tot dekking te brengen.

Deze waarde komt ons op grond van fig. 24 als het meest waarschijnlijk voor. Natuurlijk kan men ook uit de metingen boven het

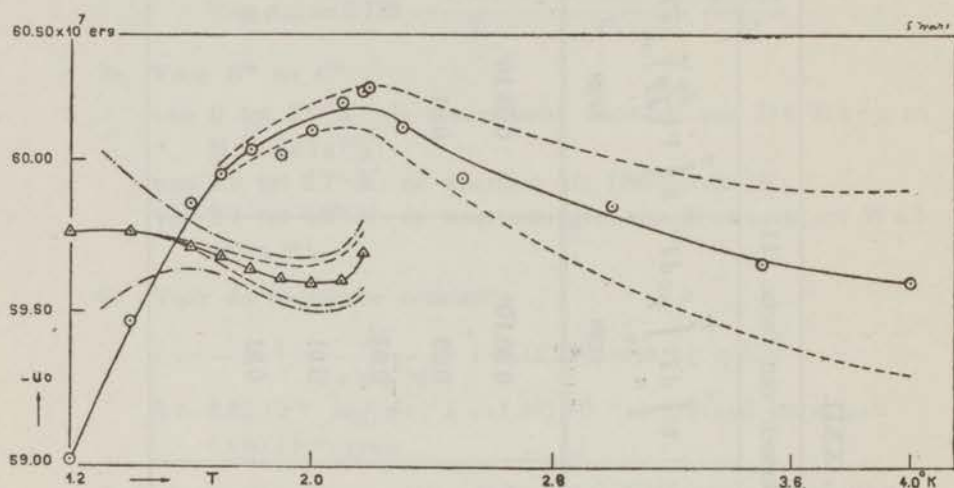


Fig. 24.

De verdampingswarmte bij het absolute nulpunt zooals die uit vergelijking (11) voor verschillende temperaturen werd uitgerekend.

○ Met gebruikmaking van de temperatuurschaal 1937.

△ Met gebruikmaking van alle nieuwe gegevens.

Tevens zijn de onzekerheidsmarges tengevolge van de viriaal- en s. w. termen met ----- en de dampspanningsmetingen met -.-.-.-. aangegeven.

λ -punt $U_{0\lambda}$ berekenen, zooals in tabel XXI, doch men dient de voorkeur te geven aan de waarden van $U_{0\lambda}$ van 1.6°K tot het λ -punt, omdat:

1e. de onzekerheid wegens de kleine termen veel geringer is dan boven het λ -punt;

2e. de dampspanningsmetingen in helium II meer te vertrouwen zijn.

Wij vinden dus als verdampingswarmte van vloeibaar helium bij het absolute nulpunt

$$\begin{aligned} r_{T=0} &= + 59.65 \pm 0.06 \text{ ergs/mol} && \text{of} \\ &= + 14.24 \pm 0.01^5 \text{ cal/mol.} \end{aligned}$$

§ 3. De temperatuurschaal boven en beneden het λ -punt.

a. Algemeene critiek aan de hand van $r_T = 0$.

De berekende waarden van U_{011q} kunnen een idee geven over eventueel optredende fouten in de dampspanning. Wij moeten immers verwachten, dat in het ideale geval U_{011q} voor alle temperaturen dezelfde zal zijn, wat in feite in fig. 24 toch geenszins het geval is. Uit Schmidt's metingen⁶¹⁾ volgt, dat U_{011q} van 1.7 tot 1.2° K zeer sterk verandert als functie van de temperatuur, wat een directe aanwijzing is voor de reeds door Bleaney en Simon berekende afwijkingen in de schaal 1937, in het gebied beneden 1.6° K.

Opvallend is verder, dat de waarden voor U_{011q} , zooals wij die uit de door ons gemeten dampspanningen, van 1.6 tot 2.17° K berekenden, zeer goed bij de U_{011q} volgens Bleaney en Simon*) aansluiten. Dit in tegenstelling met die van Schmidt in dit gebied, vooral gelet op de in fig. 24 aangegeven onzekerheidsmarge.

De afwijkingen, die de waarden volgens Schmidt van de in de vorige paragraaf als juist aangenomen waarde vertoonen, kunnen slechts verklaard worden door foutieve dampspanningsmetingen aan te nemen. Dit geldt zoowel voor temperaturen beneden als boven het λ -punt.

Uit de afwijkingen van U_{011q} volgens Schmidt ten opzichte van $-59.65 \cdot 10^7$ ergs/mol berekenden wij nu, met behulp van formule (11), de waarschijnlijke fouten in de temperatuurschaal 1937 (zie tabel XXIII).

Daar de dampspanningsmetingen boven het λ -punt in He I bekend staan als moeilijk reproduceerbaar, behoeven de kleine afwijkingen ΔT hier geen verwondering te baren. Immers vond Schmidt in He I dampdrukverschillen tusschen het dampspanningstoestel en den kop van den cryostaat, die varieerden van 2.5 cm kwik bij kookpunt tot 0.7 cm kwik bij 2.2° K. De gevonden afwijkingen Δp zijn dus geenszins buitengewoon groot.

Toch kunnen wij aan de zoo berekende temperatuurschaal slechts van 3.0° K tot het λ -punt eenige beteekenis toekennen, daar bij hoogere temperaturen de onzekerheden in de viriaal- en soortelijke warmte-termen gaan overheerschen.

Samenvattend komen wij tot de conclusie, dat een algeheele herziening van de temperatuurschaal van 4.2 tot 1° K zeer gewenscht is, en zeker in de omgeving van het λ -punt nuttige resultaten af zal werpen.

*) Experimenteel gecontroleerd door Bleaney en Hull⁶²⁾.

TABEL XXIII.

Gevonden afwijkingen t. o. v. de schaal 1937						
T °K	$U_{0, 1937} + 59.65.10^7$ ergs	p' cm Hg uit form. (11)	$\Delta p = p' - p_{1937}$ cm Hg	$\Delta T = T - T_{1937}$ in °K	Onzeker- heid in ΔT , in °K	Bijzonderheden
4.0	+ 0.03.10 ⁷	61.5	0.0	0.00	0.011	} berekend
3.5	— 0.03	35.3	0.0	0.00	0.007	
3.0	— 0.22	18.30	+ 0.16	— 0.006	0.005	
2.5	— 0.31	7.80	+ 0.11	— 0.007	0.004	
2.3	— 0.48	5.15	+ 0.13	— 0.011	0.004	
2.17	— 0.60	3.825	+ 0.125	— 0.013	} 0.004	} gemeten (zie Hoofdstuk V)
2.0	— 0.50	2.420	+ 0.075	— 0.011		
1.8	— 0.40	1.265	+ 0.035	— 0.007		
1.5	0.00	0.360	0.000	0.000		
1.3	+ 0.45	0.121	— 0.007	+ 0.008		Bleaney en Simon

b. De dampspanningsformule voor He II.

In 1939 publiceerden Bleaney en Simon hun temperatuurschaal voor het helium II gebied, in den vorm van een formule, luidend:

$${}^{10}\log p_{\text{cm Hg}} = -3.117 T^{-1} + 2.5 {}^{10}\log T - 0.00227 T^3 + 1.196 + \Delta \dots \quad (12)$$

Δ werd uit een grafiek afgelezen en beneden 2.1°K was steeds $|\Delta| < 0.005$. Alleen tusschen 2.1 en 2.19°K liep $|\Delta|$ op tot 0.009 .

Sindsdien is er echter veel veranderd, zooals in den loop van dit proefschrift reeds bleek. Wij zullen dus trachten een betere formule te geven. Hierbij maken wij direct gebruik van de theorie, doordat wij uit formule (11) de exacte dampspanningsvergelijking afleiden, luidend:

$$\ln p = \left[\frac{5}{2} \ln T + i + \frac{U_{0.110.}}{RT} \right] - \\ - \frac{1}{RT} \left\{ \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT'' + B^* p + \frac{C^* p^2}{2} - \int_0^T v \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT \right\} \dots \quad (13)$$

De term tusschen accoladen is de correctieterm, en wij zullen trachten deze als functie van T te schrijven. Beschouw daartoe elke onderterm afzonderlijk.

$$1e. \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT''. \text{ Wij zoeken een eenvoudige functie van } T$$

die voor ons doel voldoende nauwkeurig met de dubbel integraal overeenkomt. Het blijkt, dat $c_{\text{sat.}} = 0.37 \cdot 10^7 T^6$ ergs/mol,graad goed voldoet*). Uit tabel XXIV blijkt de aansluiting bij de numerieke integratie. Het resultaat is dus:

$$- \frac{1}{RT} \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT'' = -0.00106 T^6.$$

*) Dit correspondeert met $c_{\text{sat.}} = 0.022 T^6$ cal/gram, graad, wat in goede overeenstemming is met Keesom en Westmijze's $c_v = 0.023 T^6$ cal/gram, graad, beneden 1.5°K .

TABEL XXIV.

De aansluiting van $I = \int_0^T dT' \int_0^{T'} 0.37 \cdot 10^7 T''^5 dT''$ bij de numerieke integratie

T °K	$I = \int_0^T dT' \int_0^{T'} 0.37 \cdot 10^7 T''^5 dT''$ ergs	$\Delta = I - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{c_{\text{sat}}}{T''} dT''$ ergs	Door Δ veroorzaakte fout in T in °K
2.17	2.12.10 ⁷	+ 0.02.10 ⁷	+ 0.0005
2.1	1.58	0.00	0.0000
1.8	0.54	- 0.02	- 0.0005
1.6	0.235	- 0.01	0.0000
1.4	0.092	0.00	0.0000

2e. De term B^*p . Uit de isothermenmetingen weten wij, dat $B^* = 15.3 \left[1 - \frac{25}{T} \right] \text{ cm}^3$ is, en verder kan men tennaastebij zeggen, dat $p = T^{5/2} e^{i + \frac{U_0}{RT}}$ is. Hieruit volgt nu: $-\frac{pB^*}{RT} \approx + 0.97 \frac{\sqrt{T}}{e^{7.2/T}}$. Wij

TABEL XXV.

Fouten t. g. v. verwaarloozing in B^*	
T °K	ΔT °K
2.17	- 0.002
2.0	- 0.001
1.8	- 0.000 ⁵
1.6	0.000

hebben hierbij in B^* de één tegenover $\frac{25}{T}$ verwaarloosd, en maken daardoor de fouten uit tabel XXV.

Beneden 1.6° K is B^*p geheel te verwaarloozen naast $U_{0 \text{ liq.}}$, daar p exponentieel naar nul gaat, terwijl $BT^{3/2}$ volgens de theorie eindig blijft⁵⁴).

3e. $F(T) = \frac{1}{RT} \left\{ \int_0^T V \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat.}} dT - \frac{C^* p^2}{2} \right\}$. Deze termen laten zich

niet eenvoudig opschrijven. Uit de numerieke waarden kan men echter proefondervindelijk berekenen, dat

$$F(T) = 3.6 \cdot 10^{-2} \left(1 - \frac{1.6}{T}\right) \text{ van } 1.6 \text{ tot } 2.17^\circ \text{ K.}$$

Beneden 1.6° K moet men $F(T) = 0$ stellen. De gemaakte fouten zijn minder dan 0.001° K .

De dampspanning van He II in dynes/cm² wordt dus nu bepaald door:

$$\left. \begin{aligned} \ln p &= 12.257 + 2.5 \ln T - \frac{7.173}{T} - 0.00106 T^6 + 0.97 \frac{\sqrt{T}}{e^{7.2/T}} + F(T) \\ F(T) &= 3.6 \cdot 10^{-2} \left(1 - \frac{1.6}{T}\right) \text{ van } 2.17 \text{ tot } 1.6^\circ \text{ K} \\ F(T) &= 0 \quad \text{voor } T < 1.6^\circ \text{ K} \end{aligned} \right\} (14)$$

Formule (14) berust op thermodynamischen grondslag en geldt van het λ -punt tot het absolute nulpunt. De onzekerheid van de zoo geschapen temperatuurschaal is 0.004 graad van 2.17 tot 2.0° K , en daar beneden 0.003 graad.

De in de practijk meest geschikte formule is:

$$\left. \begin{aligned} {}^{10}\log p_{\text{cm Hg}} &= + 1.198 + 2.5 {}^{10}\log T - \frac{3.115}{T} - 0.00046 T^6 + \\ &\quad + 0.42 \frac{\sqrt{T}}{e^{7.2/T}} + \Phi(T) \\ \Phi(T) &= 1.6 \cdot 10^{-2} \left(1 - \frac{1.6}{T}\right) \text{ van } 2.17 \text{ tot } 1.6^\circ \text{ K} \\ \Phi(T) &= 0 \quad \text{voor } T < 1.6^\circ \text{ K} \end{aligned} \right\} \dots (15)$$

De overeenstemming met de dampspanningsformule van Bleaney en Simon (12) is zeer goed, en de dampspanningsmetingen van Bleaney en Hull zullen dus ook volledig door (15) kunnen worden weergegeven.

§ 4. Over de chemische constante i .

Uit formule (11) volgt:

$$U_{0.11q} = iRT + RT \ln(p/T^{5/2}) + (\text{correctietermen}).$$

Zooals reeds eerder opgemerkt werd, behoort $U_{0.11q}$ zich als een constante ten opzichte van de temperatuur te gedragen, als men haar uit (11)

berekent. Bij deze berekening hebben wij de chemische constante als bekend aangenomen, met de theoretische waarde 12.257. Zou de aangenomen i echter van de feitelijke verschillen, dan ware te verwachten, dat $U_{0.11q.}(T)$ in fig. 24 een rechte lijn zou zijn met een van nul verschillende helling. Uit deze helling zou men de echte i kunnen berekenen.

Bezien wij onze gegevens, dan zien wij, dat er dampspanningsmetingen beschikbaar zijn van 1.5 tot 4.2° K. Wegens de term iRT is het voordeelig het temperatuurgebied-zoo groot mogelijk te nemen en zullen wij dus van Schmidt's metingen in de buurt van het kookpunt gebruik moeten maken. In § 2 zagen wij reeds, dat wij voor onze metingen beneden het λ -punt geschikt $U_{0.11q.} = -59.65 \cdot 10^7$ ergs/mol kunnen nemen. In tabel XXI vonden wij, dat de onzekerheid in $U_{0.11q.}$ bij 4.0° K, enkel tengevolge van de integratie en de viriaal-coëfficiënten, reeds $0.35 \cdot 10^7$ ergs/mol bedroeg. Als wij bij 4° K ongeveer 0.006 graad onzekerheid in de temperatuurschaal aannemen, dan is de totale onzekerheid in $U_{0.11q.}$ bij 4° K, $0.70 \cdot 10^7$ ergs/mol. Letten wij op fig. 24, dan zien wij, dat de berekende waarden voor $U_{0.11q.}$ bij 4° K ruimschoots binnen de onzekerheidsmarge $(-59.65 \pm 0.70) \cdot 10^7$ liggen. Er is dus geen uitgesproken helling te onderkennen, en wij kunnen dus slechts de theoretische constante binnen bepaalde onzekerheidsgrenzen bevestigen. Daar de onzekerheid in $U_{0.11q.}$ beneden het λ -punt slechts $0.06 \cdot 10^7$ ergs/mol bedraagt, kunnen wij gemakkelijk vanaf 1.5° K als vast punt rekenen om deze grenzen te bepalen. Wij zien

$$\delta i \cdot R = \frac{\delta U_{0.11q.}}{4.0 - 1.5} = \frac{0.70 \cdot 10^7}{2.5} = 0.28 \cdot 10^7 \text{ ergs/graad, mol,}$$

waaruit $\delta i = 0.034$.

Dit correspondeert met een onzekerheid in de chemische constante van $\frac{1}{3}\%$, wat zeer bevredigend is. Dus

$$i = 12.257 \pm 0.034 \text{ *)}.$$

Aannemende, dat de k en de m , die in de chemische constante voorkomen, voldoende bekend zijn, d.w.z. dat het getal van Avogadro bekend is, is deze uitkomst een bevestiging van de waarde van $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ erg/sec binnen 1% **).

*) Een van de nauwkeurigste opgaven was die van Bleaney en Simon⁶²⁾ tot op 1%. Zie verder Fowler en Guggenheim⁷²⁾.

**) Reeds eenige jaren geleden wees Dr. A. Bijl er op dat een discussie aan de hand van het bovenstaande van alle beschikbare thermodynamische gegevens over

§ 5. De verdampingswarmte r_T van 0 tot 4.2°K .

Deze laat zich zeer gemakkelijk berekenen uit

$$r_T = T (S_{\text{gas}} - S_{\text{liq}}) . \dots\dots\dots (16)$$

Hierbij zijn S_{gas} en S_{liq} , weer de respectieve entropieën van de damp en de vloeistof, die met elkaar in evenwicht zijn. Uit form. (8) zien wij, dat $S_{\text{gas}} = - \left(\frac{\partial G_{\text{gas}}}{\partial T} \right)_p$, en uit form. (7) en form. (16) volgt nu dadelijk:

$$r_T = -T \left[R \ln \left(\frac{p}{T^{5/2}} \cdot \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}} \right) - \frac{5}{2} R + p \frac{dB^*}{dT} + \frac{1}{2} p^2 \frac{dC^*}{dT} + S_{\text{liq}} \right] \quad (17)$$

Beneden 1°K zijn alle correctietermen te verwaarloozen klein (minder dan 1% van r_T), en gaat (17) gewoon in de formule van Verschaffelt over:

$$r_T = -U_{0\text{liq}} + \frac{5}{2} RT = 14.24 + 4.95 T \text{ cal/mol.} \dots\dots (18)$$

Verschaffelt gaf hier 14.0 en 5 als coëfficiënten.

Boven 1°K zijn de r_T -waarden met (17) berekend met gebruikmaking van de reeds vermelde gegevens.

Men ziet uit tabel XXVI, dat de berekende r_T -waarden binnen 1% met Keesom's „smoothed values”⁷⁴⁾ overeenkomen, behalve in de omgeving van 4°K . En daar Keesom's waarden grotendeels op de experimenteele waarden van Dana en Kamerlingh Onnes⁷⁵⁾ berusten, en de nauwkeurigheid van deze laatsten op 1% geschat wordt, kan men zeggen, dat er volledige overeenstemming bereikt is, wat een

het helium bij lage temperatuur via de chemische constante een vrij nauwkeurige bepaling van h toe moest staan.

Men zou zich nu nog af kunnen vragen of een bepaling van de lading van het electron, of zoo men wil van de constante van Avogadro, via de chemische constante zinvol is. Hierbij zou men gebruik dienen te maken van de relaties $m = \frac{eM}{F}$,

(M = moleculair gew. en F de Faraday constante), benevens van $k = \frac{eE}{F}$. Verder heeft men dan nog de keus om de h/e waarde aan Ohlin's metingen⁷³⁾ van de violetgrens van zijn Röntgen-stralen, of de waarde van h^2/e^2 aan de Rydberg-constante te ontleenen. Het blijkt dan in beide gevallen, dat de onzekerheid van ± 0.034 in i een maximale fout in e van 3 à 4% toestaat. Dit is 10 maal slechter dan b.v. de uitkomst van Millikan's druppelproef.

TABEL XXVI.

Berekening van de verdampingswarmte r_T van 0 tot 4.2° K							
T °K	$T S_{11q}$ in ergs	$pT \frac{dB^*}{dT}$ in ergs	$\frac{1}{2} p^2 T \frac{dC^*}{dT}$ in ergs	r_T in ergs/mol	Onzeker- heid in r_T in ergs/mol	r_T in cal/gr	r_T Keesom cal/gr
4.2	+59.1.10 ⁷	+9.2.10 ⁷	+2.7.10 ⁷	+87.1.10 ⁷	±1.4.10 ⁷	5.18	4.75
4.0	52.8	7.8	2.5	90.2	1.3	5.37	5.17
3.5	40.1	5.2	2.2	93.1	1.1	5.54	5.52
3.0	29.3	3.1	1.8	93.5	0.8	5.56	5.60
2.5	20.2	1.56	0.8	92.2	0.6	5.49	5.51
2.3	16.6	1.11	0.6	91.6	0.4	5.45	5.44
2.19	14.34	0.98	0.5	90.3	0.3	5.37	5.41
2.0	7.59	0.61	0.4	93.0	0.2	5.54	5.55
1.8	4.54	0.36	0.2	92.2	0.1	5.49	5.52
1.5	1.08	0.13		89.8	0.1	5.33	5.35
1.0	0.07			80.5	0.1	4.78	
0.0				59.65	0.06	3.56	

waardevolle controle is op alle in (17) voorkomende grootheden. Alleen bij 4° K gaat er iets mis. De reden hiervan kan zoowel in de experimenteele bepalingen van de verdampingswarmte of de soortelijke warmte, als in de term $\int_0^T dT'' \int_0^{T''} \frac{c_{\text{sat.}}}{T''} dT'''$ gezocht worden. De onzeker-

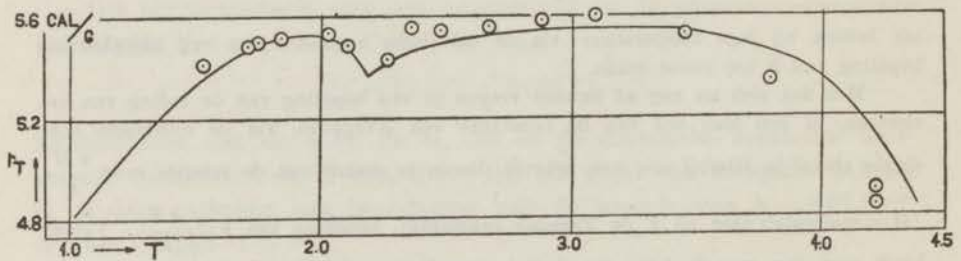


Fig. 25.

De verdampingswarmte r_T van vloeibaar helium.

○ Meetpunten van Dana en Kamerlingh Onnes.

De getrokken lijn werd berekend met vergelijking (17).

heid in de numerieke integratie kan hoogstens 0.1 cal/gram opleveren, wat niet voldoende is. Tracht men de afwijking te verklaren door een foutieve soortelijke warmte-bepaling bij 4° K, dan moeten wij aannemen, dat deze ongeveer 30 % te laag gemeten is. Mede gelet op de resultaten van § 6 is dit zeer onwaarschijnlijk.

De aansluiting van de experimenteele punten van Dana en Kamerlingh Onnes bij de hier berekende r_T -waarden blijkt uit fig. 25.

Bij de berekening van 1.5° K tot het λ -punt hebben wij van de dampspanningsmetingen volgens Hoofdstuk V gebruik gemaakt. Neemt men die van Schmidt, dan verandert r_T slechts $\frac{1}{2}$ %, wat niet voldoende is om ten gunste van de eene of de andere temperatuurschaal te beslissen.

§ 6. *De verdampingswarmte van 4.2 tot 5.2° K.*

In dit gebied werd r_T direct uit de vergelijking van Clapeyron-Clausius afgeleid:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_T}{T(v_{\text{gas}} - v_{\text{liq.}})} \dots\dots\dots (19)$$

Hierin is dp/dT langs de dampspanningslijn genomen, en zijn v_{gas} en $v_{\text{liq.}}$ specifieke volumina. Wij ontleenen deze grootheden aan de reeds op blz. 98 vermelde gegevens. De resultaten staan in tabel XXVII.

TABEL XXVII.

Berekening van r_T uit formule (19)					
T °K	p cm Hg	$\frac{dp}{dT}$ c.g.s.	v_{gas} cm ³	$v_{\text{liq.}}$ cm ³	r_T cal/gr
4.23	78.2	0.996.10 ⁶	61.1	8.0	5.3
4.59	107.2	1.173	41.8	8.6	4.3
4.71	117.8	1.187	37.1	8.8	3.8
5.2					0.0

Natuurlijk zal r_T bij het kritische punt nul zijn. De aansluiting bij de waarden uit tabel XXVI is goed, al zijn de beide rekenmethoden geheel verschillend. Dit doet ons vermoeden, dat de soortelijke warmte-

metingen bij 4.2° K goed gebeurd zijn, waaruit dan zou moeten volgen, dat de verdampingswarmten van Dana en Kamerlingh Onnes bij 4.2° K ongeveer 6 % te laag zouden zijn.

§ 7. *Nabeschouwing.*

Bovenstaande berekeningen lijken in vele opzichten op die van Bleaney en Simon. Het is misschien gewenscht hun methode nog even met die van de paragrafen 2 en 3 te vergelijken.

Bleaney en Simon berekenden de verdampingswarmte van vloeibaar helium op twee manieren, nl.:

$$1) \text{ uit } \frac{dr_T}{dT} = \frac{r_T}{T} + (c_{\text{gas}})_p - (c_{11q})_p - T \frac{dp}{dT} \left\{ \frac{\partial (v_{\text{gas}} - v_{11q})}{\partial T} \right\}_p$$

door integratie, rekening houdend met de gasontwikkeling en het vloeistofvolumen;

$$2) \text{ uit } r_T = T (S_{\text{gas}} - S_{11q}).$$

De onder 1) noodige integratieconstante $r_{T=0}$ vonden zij nu door bij 1.6° K de beide uitkomsten aan elkaar gelijk te stellen. Zij namen dan aan, dat de temperatuurschaal 1937 boven 1.6° K in orde was. Het bleek dan, dat de verdampingswarmten, die volgens beide methoden berekend waren, beneden 1.6° K onderling afweken. Hiervoor kon geen andere verklaring gegeven worden, dan dat de temperatuurschaal 1937 daar onjuist was. Door nu r_T uit 2^e met r_T volgens 1^e tot dekking te brengen, konden de fouten in de schaal 1937 aangegeven worden.

Iets dergelijks hebben wij gedaan voor het He I gebied. Wij namen aan, dat de door ons in het temperatuurgebied 1.5 tot 2.17° K vastgelegde temperatuurschaal, juist was. Wij konden nu U_{011q} voor dit gebied berekenen door de thermische potentialen in vloeistof en damp aan elkaar gelijk te stellen. De constantheid van U_{011q} als functie van de temperatuur geeft vertrouwen in de nieuwe temperatuurschaal, die goed bij die van Bleaney en Simon aansluit. De zoo gevonden gemiddelde U_{011q} kon nu vergeleken worden met de op dezelfde wijze verkregen grootheden boven het λ -punt. Uit de zoo gevonden afwijkingen dienden wij tot fouten in de temperatuurschaal 1937 te besluiten van het λ -punt tot 3° K.

Dat Bleaney en Simon's $r_{T=0}$ zoo goed met onze waarde overeenkomt (14.26 respectievelijk 14.24 cal/mol), vindt zijn reden daarin, dat zij 1.6° K als uitgangspunt namen. Zij durfden nl. geen hogere aansluitingstemperatuur te kiezen, daar zij daartoe de 2^e viriaalcoëfficiënt niet voldoende kenden. Naar het schijnt is deze temperatuur

ook op de schaal 1937 juist aangegeven. Zij hebben dus een wel zeer gelukkige keuze gedaan. Hadden zij 2.17°K als uitgangspunt genomen, dan zouden zij $r_{T=0} = 14.40$ cal/mol gevonden hebben.

Tenslotte zij er nog eens op gewezen, dat de berekeningen in de voorafgaande paragrafen een welkome toetssteen zijn voor de nauwkeurigheid van het beschikbare waarnemingsmateriaal. Wij zien daaruit, hoe de gegevens in het temperatuurgebied van het λ -punt tot 1.6°K het nauwkeurigste bekend zijn. Daar beneden zijn slechts de soortelijke warmte (nauwkeurigheid $\pm 5\%$) en de dampspanningen onlangs door *Bleaney* en *Hull* gepubliceerd, bekend. Practisch alle andere gegevens ontbreken hier. De viriaal-coëfficiënten zijn voorloopig voor thermodynamische rekeningen beneden 1.6°K volkomen onbelangrijk wegens hun kleinheid. Alleen de theorie doet hier nog een beroep om nadere bevestiging van haar resultaten te verkrijgen. Verder zou het interessant zijn om ook beneden 1.6°K de verdampingswarmte te meten, teneinde het sterk afnemen van deze grootheid met dalende temperatuur te kunnen vervolgen. Immers staat een en ander in nauwe samenhang met het zeer sterke afnemen van de soortelijke warmte van de vloeistof beneden 1.6°K .

Het temperatuurgebied, waar, uit algemeen thermodynamisch oogpunt gezien, nog het meeste te doen valt, is zeker dat boven het λ -punt. In de eerste plaats dient de temperatuurschaal er, door middel van dampspanningsmetingen, tot op 0.001 graad nauwkeurig vastgelegd te worden. Verder zijn er weinig soortelijke warmtemetingen boven 3°K verricht, zoodat de onzekerheid hierin gemakkelijk met een factor twee of drie verkleind moet kunnen worden.

Deze stappen verricht zijnde, kan men via de chemische constante de constante van *Planck* h tot op 3% berekenen, wat een zeer welkome bevestiging op zou kunnen leveren voor de bepalingen hiervan langs Röntgenographischen weg.

De verdampingswarmte van 3.5 tot 5.2°K dient bepaald, respectievelijk beter bepaald te worden.

En tenslotte dient men het nog vrijwel braakliggende terrein van de heliumfilm ook in zijn zuiver thermodynamisch gedrag, zoowel boven als beneden het λ -punt te onderzoeken.

Aan het einde van dit Proefschrift voel ik mij gedrongen mijn Promotor Prof. Dr. H. A. *Kramers* mijn grooten dank te betuigen voor zijn zeer waardevolle critiek en hulp, bij het tot stand komen hiervan ondervonden.

SUMMARY.

This thesis deals with the thermodynamic properties of helium in the neighbourhood of the λ -point.

On account of the rather small vapour pressures of liquid helium, in this region (from 10 to 0.1 cm Hg), a new method for measuring pressures has been developed. X-ray shadowgraphs of our mercury-filled manometer tubes have been made, to obtain an accuracy of 3μ Hg. To increase the accuracy in several respects the following sub-investigations proved necessary (Chapter I):

a. The volume of mercury menisci with a base of about 30 mm was determined by means of X-ray shadowgraphs. Combining the results with earlier determinations for other tube diameters, a formula has been given ((7), p. 12) for the volumes of these menisci in glass tubes with a diameter of 6 to 30 mm. It is reliable within 1%.

b. Diffusion slip-effect. Theoretical considerations show us that the mass-velocity of a gas mixture in a tube, the wall of which is at rest, is not equal to zero at the wall, the velocity having the direction of the concentration gradient of the heaviest gas. Diffusion experiments with air and hydrogen confirm this slip. As in the case of the viscous and the thermic slip, this diffusion slip is about 1.4 times the slip to be expected on Maxwell's theory for these effects ((12), p. 16). In the case of our low temperature measurements the diffusion of the mercury vapour through the helium gas must be taken into account. Its influence on the pressure is less than 0.1μ Hg.

c. Dislocations in the gelatine of the photographic plates. We found systematic dislocations proportional to the distances of the points, and superposed on these also local dislocations. We tried to diminish these effects with a normalisation treatment of the plate. The best method seems to be a combined normalising and tanning treatment (with formaline), which restricts the possible dislocations to 2μ .

Our measurements in the liquid helium region rest on the use of a new differential measuring method for the determination of pressures (Chapter II, fig. 6, 7, 8 and 16). The following subjects have been investigated:

A. *The formation of the heliumfilm by adsorption of gas* (Chapter III). To obtain the possibility of a correction for the adsorption of gas in thermometry, adsorption measurements have been performed in the temperature region from 1.7 to 2.9° K, with pressures from 5 to 20 mm Hg and a saturation of the gas from 10 to 98 %. The number of adsorbed layers varies from 5 to 32 and it seems probable that we see here the pre-formation of the liquid helium film. The way in which the "vapour pressure of the film" depends on the temperature and the number of layers points towards a thermodynamic behaviour of the film which differs from that of the liquid.

B. *Isotherms of heliumgas* (Chapter IV) have been measured at 2.73, 2.34, 2.04, 1.93 and 1.84° K. Our method is such that the relative temperature uncertainties in the points of one isotherm are considerably reduced. The behaviour of the second virial-coefficient B is well represented by $B = -\frac{388}{T} + 15$ cm³/mol, (uncertainty 5 %), in the temperature region from 1.8 to 60° K. The position of the measured values of $BT^{3/2}$ is between the calculated values of De Boer and Michels⁵⁴), and the A potential of Buckingham, Hamilton and Massey⁵⁶), giving a value of ϵr_0^2 of about $120 \cdot 10^{-32}$ erg cm² (see fig. 22, p. 79), the potential minimum of two atoms being characterized by its depth ϵ and by the distance of the nuclei r_0 .

C. *Vapour pressure of liquid helium below the λ -point* (Chapter V). Extrapolating the isotherms sub B to the zero density a discrepancy with the temperature-scale 1937 of Schmidt and Keesom⁶¹) comes to light. To test this vapour pressures have been determined from 2.13 to 1.34° K, with the same apparatus. Therefore the vapour pressure apparatus and the gas thermometer were perfectly identical, and vibrations in the gas columns are very improbable (fig. 18, p. 64). The temperatures given by the scale 1937, just below the λ -point, are 0.013 of a degree too high, this difference diminishing linearly to zero when T decreases to 1.6° K. Below 1.6° K there is a good accordance with the scale of Bleaney and Simon (1939)⁶³).

D. *Vaporisation heat of liquid helium (r_T) and the value of the chemical constant* (Chapter VI).

In the first place the value of $r_{T=0}$ was calculated by equalizing the thermic potentials in the vapour and the liquid, using the best data available. Below the λ -point we calculated $r_{T=0} = 14.24 \pm 0.01^5$ cal/mol, using the vapour pressures sub C, in good agreement with

Bleaney and Simon's value 14.26. But using the scale 1937 there is an important inconstancy in $r_{T=0}$ as a function of T , which shows that an error in the scale 1937 is also probable above the λ -point to 3° K (see Table XXIII, p. 104 and fig. 24). A formula for the vapour pressure as a function of T , in the helium II region, is given ((15), p. 107). The theoretical value of the chemical constant is in agreement with experiment within $1/3$ %.

The vaporisation heat from 0 to 3.5° K, which has been calculated from the difference in entropy between vapour and liquid, is in accordance with Dana and Kamerling Onnes' ⁷⁵⁾ experimental values within 1 %, giving a reliable confirmation of all thermodynamic data available at this moment.

LITERATUUR.

- 1) W. H. Keesom, H. v. d. Horst en K. W. Taconis, Communication Kamerlingh Onnes Lab. Leiden N^o. 248a, Physica 's Grav. 4, 494, 1937.
- 2) K. W. Taconis, Stellingen, Proefschrift Leiden, 1938.
- 3) B. E. Blaisdell, Journ. of math. Physics 19, 1940, 186.
- 4) F. Bashfort en J. C. Adams, Attempt to test theories of capillary action, Cambr. u. P. 1883.
- 5) Stöckle, Wied. Ann. 66, 490, 1898.
- 6) Popesco, Ann. phys. (10) 3, 402, 1925.
- 7) Grunmach, Ann. d. Phys. (4), 28, 247, 1909.
- 8) H. A. Kramers en J. Kistemaker, Physica 's Grav. 10, N^o. 8, 1943.
- 9) J. C. Maxwell, Scientific Papers 2, 709.
- 10) Th. Graham, Int. Crit. Tables 5, 6, 1929.
- 11) G. Schulze, Z. physic. Chemie 89, 168, 1915.
- 12) R. Deutsch, Proefschrift Halle, 1907.
- 13) O. Jackmann, Proefschrift Halle 1906.
- 14) F. Schlesinger, Allegheny Observatory, Vol. I, N^o. 1.
- 15) H. Thiele, Astr. Nachr. 176, 381.
- 16) C. D. Perrine, Lick Obs. Bulletin, N^o. 143 en 178, 1908.
- 17) F. E. Ross, Astrophys. Journ. 57, 33, 1923.
- 18) Schorr, Vierteljahresschrift d. Astr. Gesell., bl. 160, 1942.
- 19) H. Coburn, Astron. Journ. 42, 75.
- 20) F. B. Littell en J. D. Phenix, Astron. Journ. 43, 37.
- 21) P. v. d. Kamp en A. Vyssotsky, Astroph. Journ. 80, 301, 1934.
- 22) P. v. d. Kamp en A. Vyssotsky, Astroph. Journ. 83, 391, 1936.
- 23) K. Prytz, Ann. d. Phys. (4) 16, 735, 1905.
- 24) In druk gegeven bij de redactie van Physica 's Grav.
- 25) J. Stulla-Götz, Phys. Z. 35, 404, 1934.
- 26) K. Mendelssohn en Pontius, Phil. Mag. (7) 24, 777, 1937.
- 27) W. J. de Haas, Proefschrift Leiden, 1912.
- 28) H. Kamerlingh Onnes en S. Weber, Commun. N^o. 134b, Proc. R. Acad. A'dam 15, 1396, 1913.
- 29) H. v. d. Horst, Proefschrift Leiden 1940, bl. 46 en 47.
- 30) W. H. Keesom en D. W. Doborzyński, Commun. 234a en b, Physica 's Grav. 1, 1085 en 1089, 1933.
- 31) W. H. Keesom en G. Schmidt, Commun. 226a en b, Proc. R. Acad. A'dam 36, 832, 1933.
- 32) W. H. Keesom en J. Schweers, Commun. 264c, Physica 's Grav. 8, 1020, 1941.

- 33) J. G. Daunt en K. Mendelssohn, Proc. R. Soc. London A 170, 423, 439, 1939.
- 34) A. v. Iitterbeek en W. v. Dingenen, Physica 's Grav. 5, 529, 1938.
- 35) W. H. Keesom en G. Schmidt, Comm. 226a en b, Proc. R. Acad. A'dam 36, 832, 1933.
W. H. Keesom en J. Schweers, Commun. 264c, Physica 's Grav. 8, 1020, 1941.
- 36) M. Polanyi, Z. Electrochem., 26, 370, 1920.
- 37) F. Goldmann en M. Polanyi, Z. phys. Chemie, 132, 321, 1928.
- 38) I. Langmuir, J. amer. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.
- 39) A. M. Williams, Proc. R. Soc. London A 96, 287, 298, 1919.
- 40) R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cam. U. P. 1936.
- 41) A. Bijl, J. de Boer en A. Michels, Physica 's Grav. 8, 655, 1941.
- 42) J. Frenkel, Journ. of Physics Moscow, 2, 365, 1940.
- 43) J. F. Allen en E. Ganz, Proc. R. Soc. London A 171, 242, 1939.
- 44) E. Ganz, Proc. Cambr. phil. Soc. 36, 127, 1940.
- 45) F. London en M. Polanyi, Naturwissenschaften 18, 1099, 1930.
- 46) H. Kamerlingh Onnes, Commun. 74, Zitt. Versl. K. Akad. v. W. A'dam 71.
- 47) S. Weber en G. Schmidt, Commun. 246c.
- 48) H. Kamerlingh Onnes en J. D. A. Boks, Commun. 170b.
- 49) W. H. Keesom en H. H. Kraak, Commun. 234e, Physica 's Grav. 2, 37, 1935.
- 50) W. H. Keesom en W. K. Walstra, Commun. 260c, Physica 's Grav. 7, 985, 1940.
- 51) W. H. Keesom, Helium, Elsevier A'dam, bl. 37, 1942.
- 52) E. Beth en G. E. Uhlenbeck, Physica 's Grav. 4, 915, 1937.
- 53) H. S. W. Massey en R. A. Buckingham, Proc. R. Soc. London, A 168, 378, 1938 en A 169, 205, 1938.
- 54) J. de Boer en A. Michels, Physica 's Grav. 6, 409, 1939; zie ook J. de Boer, Proefschrift A'dam 1940.
- 55) L. Gropper, Phys. Rev. (2) 55, 1095, 1939.
- 56) R. A. Buckingham, J. Hamilton en H. S. W. Massey, Proc. R. Soc. London, A 179, 103, 1941.
- 57) H. Margenau, Phys. Rev. 56, 1000, 1939.
- 58) H. Kamerlingh Onnes en S. Weber, Commun. 147b, Proc. R. Acad. A'dam 18, 493, 1915.
J. E. Verschaffelt, Commun. Suppl. 49.
- 59) W. H. Keesom, S. Weber en G. Nørgaard, Commun. 202b, Proc. R. Acad. A'dam 32, 864, 1929.
W. H. Keesom, S. Weber en G. Schmidt, Commun. 202c, Proc. R. Acad. A'dam 32, 1314, 1929.
- 60) W. H. Keesom, Commun. 219a, Proc. R. Acad. A'dam 35, 136, 1932.
- 61) G. Schmidt en W. H. Keesom, Commun. 250b en c, Physica 's Grav. 4, 963, 971, 1937.
- 62) H. B. G. Casimir, D. de Klerk en D. Polder, Commun. 261a, Physica 's Grav. 7, 737, 1940.

- 63) R. Bleaney en F. Simon, *Trans. Far. Soc.* 35, 1205, 1939.
 - 64) W. H. Keesom en W. P. J. Lignac, *Commun. Suppl.* 90c.
 - 65) R. Bleaney en R. A. Hull, *Proc. R. Soc. London A* 178, 74, 1941.
 - 66) J. G. Daunt en K. Mendelssohn, *Proc. R. Soc. London A* 170, 423, 439, 1939.
 - 67) W. H. Keesom en A. P. Keesom, *Commun. 235d*, *Physica 's Grav.* 2, 557, 1935.
 - 69) W. H. Keesom en K. Clusius, *Commun. 219e*, *Proc. R. Acad. A'dam* 35, 307, 1932.
 - 70) H. Kamerlingh Onnes en J. D. A. Boks, *Commun.* 170b.
 - 71) E. Mathias, C. A. Crommelin, H. Kamerlingh Onnes en J. C. Swallow, *Commun.* 172b, *Proc. R. Acad. A'dam* 28, 526, 1925.
 - 72) R. H. Fowler en E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cam. U. P. 1939, bl. 200.
 - 73) P. Ohlin, *Ark. Mat. Astron. o. Fys.* 27 B, Nr 10, 1940.
 - 74) W. H. Keesom, *Helium*, Elsevier A'dam, bl. 231, 1942.
 - 75) L. I. Dana en H. Kamerlingh Onnes, *Commun.* 179c, *Proc. R. Acad. A'dam*, 29, 1051, 1926.
 - 76) I. K. Kikoïn en B. G. Lasarev, *Journ. Phys. USSR.* 4, 379, 1941.
 - 77) P. G. Strelkov, *Journ. Phys. USSR.* 4, 379, 1941.
-

STELLINGEN

I.

Zij ϵ de diepte van het minimum in het potentiaalverloop tussehen twee heliumatomen, en r_0 de daarmee corresponderende afstand van de kernen. Dan wijzen de waarden van den tweeden viriaal-coëfficiënt van het heliumgas in het temperatuurgebied van 60 tot 1.8° K er op, dat $r_0 < 2.9 \text{ \AA.E.}$ en $\epsilon < -14.10^{-16} \text{ erg.}$ Daardoor wordt een betere aansluiting bij de theoretische potentiaal-kromme van Margenau verkregen, dan men tot nog toe aannam.

R. A. Buckingham, J. Hamilton en H. S. W. Massey,
Proc. Roy. Soc. London A 179, 103, 1941.

II.

Het is te verwachten, dat de methode die door Roberts ontwikkeld werd om met draadjes de adsorptiewarmte van gashuidjes te meten, in het temperatuurgebied beneden 5° K met succes kan worden gebruikt om het entropieverloop in de heliumfilm te onderzoeken.

J. K. Roberts, Some problems in Adsorption Cam. U.P. 1939.

III.

Het is gewenscht de beweeglijkheid van de geadsorbeerde gasfilm te onderzoeken. Een eventueele beweeglijkheid zou de resultaten van metingen over de viscositeit van heliumgas bij lage temperaturen ten zeerste kunnen beïnvloeden.

Hoofdstuk III van dit Proefschrift.

IV.

De onzekerheid in de capillaire depressie van kwikmenisci wordt in de kwikmanometrie onderschat. Het is noodig en mogelijk de oppervlaktespanning van het in den manometer aanwezige kwik gedurende een meting tevens te bepalen.

B. E. Blaisdell, Journ. math. Phys. 19, 186, 1940.

V.

De radioactieve ionisatiemanometer is, uit fysisch en misschien ook uit practisch oogpunt het meest geschikte instrument om gebruikt te worden in het drukgebied dat gelegen is tusschen die gebieden waar de stookdraadmanometer en de normale kwikmanometer te gebruiken zijn.

VI.

Het verloop van de dissociatiegraad van een verzadigden damp als functie van de temperatuur is voor twee-atomige edelgas-moleculen (He_2 , Ne_2 , A_2 ,) wezenlijk verschillend van dat voor alle andere twee-atomige niet-binaire gasmoleculen (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 ,).

R. H. Fowler en E. A. Guggenheim, *Statist. Thermodynamics*, Cam. U. P. 1939, 167.

VII.

De bewering van Schweers, dat de kinetische energie van de heliumatomen in zijn geadsorbeerde gashuidjes zou overeenkomen met de kinetische energie in de gasphase, is aan bedenkingen onderhevig.

J. Schweers, *Proefschrift Leiden 1941*, blz. 83.

VIII.

Het is principieel mogelijk langs thermodynamischen weg, via de chemische constante, de constante van Planck zoo nauwkeurig te bepalen, dat deze methode een goede controle op Ohlin's metingen op zou leveren.

Hoofdstuk VI van dit Proefschrift.

P. Ohlin, *Ark. Mat. Astron. o. Fys.* 27 B, 10, 1940.

IX.

De gebruikelijke opvatting, dat in den spheroidaaltoestand de druppel alleen gedragen wordt door den dampstroom, is onvolledig. Indien temperatuurgradiënten in de verhitte plaat aanwezig zijn, moet ook het hieruit voortvloeiende radiometereffect een belangrijke rol spelen.

W. A. Stark, *Wied. Ann.* 65, 306, 1898.

S. Weber, *Kgl. Danske Vid. S., Mat. Fys. Medd.* XIV, 13, 1937.

X.

Voor nauwkeurige luchtcartographie is het gewenscht photographische glasplaten te gebruiken. Het is mogelijk deze platen zoodanig te behandelen dat ook temperaturen in de baden, die aanzienlijk hooger zijn dan normaal is toegestaan, geen nadeeligen invloed op de uitkomsten hebben. Vooral in de tropen is dit van veel belang.

XI.

De phasevertraging van het roode intensiteitsmaximum ten opzichte van het blauwe bij δ -Cepheï is een nieuw argument voor het radieel pulseeren van deze ster.

J. Stebbins, *Astroph. Journ.* 101, 1944.

XII.

De integraalvergelijking

$$\int_0^1 K(x, y) f(y) dy - \lambda f(x) = g(x),$$

waarbij

$K(x, y) = x^{-p} y^{-q}$, $0 \leq x, y \leq 1$, $p \geq 1/2$, $q > 0$ en $p + q < 1$, voldoet niet aan de gebruikelijke definitie van een niet-essentieel singuliere vergelijking. Toch gelden voor deze vergelijking alle stellingen van Fredholm.

XIII.

De Octrooiwet heeft door zijn economische consequenties niet altijd geleid tot het doel dat den wetgever voor oogen stond.

B. M. Telders, *Ned. Octrooirecht*, M. Nijhoff, 's Grav. 1938.

A. Treep, *Econ. Opstellen* aangeb. aan Prof. F. de Vries, Erven Bohn, Haarlem 1944, blz. 422.

J. B. Condliffe en A. Stevenson, *Publ. Intern. Lab. Office*, Montreal, 1944.

XIV.

Een regionaal systeem van minimumprijzen voor landbouwproducten, vastgesteld aan de hand van een jaarlijksche onkostenschatting door een commissie van landbouwdeskundigen en rijksvertegenwoordigers, opent binnen het kader van een op bescheiden voet geordende wereldproductie, een goede mogelijkheid voor een rechtvaardige regeling van de bestaanszekerheid der plattelandsbevolking in ons land.

The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the world. The author discusses the various theories of the origin of life and the development of the human race. He also touches upon the different stages of civilization and the progress of science and art.

II.

The second part of the book deals with the history of the world from the beginning of the Christian era to the present time. The author traces the course of the human race through the various ages of the world, from the golden age to the present day.

A. History of the World from the Beginning of the Christian Era to the Present Time.

The author begins with the life of Jesus Christ and the establishment of the Christian Church. He then proceeds to describe the various empires and kingdoms that have ruled the world since that time, including the Roman Empire, the Byzantine Empire, the Islamic Empire, and the European Empires.

III.

The third part of the book is devoted to a detailed account of the various empires and kingdoms mentioned in the second part. The author describes the rise and fall of each of these powers, and the events that led to their ultimate destruction. He also discusses the influence of each of these empires on the world and the progress of civilization.

IV.

The fourth part of the book is devoted to a general summary of the history of the world. The author reviews the main events and characters of the various empires and kingdoms, and discusses the overall course of human history. He also offers his own views on the future of the world and the progress of civilization.

V.

The fifth part of the book is devoted to a general conclusion. The author summarizes the main points of the book and offers his final thoughts on the history of the world. He also discusses the lessons that can be learned from the study of history and the progress of civilization.

