ISOTHERMEN VAN ZUURSTOF BIJ LAGE TEMPERATUREN.

H. A. KUYPERS.

Kast dissertaties

ISOTHERMEN VAN ZUURSTOF BIJ LAGE TEMPERATUREN.

Boek- en Steendrukkerij Eduard IJdo. — Leiden.

Isothermen van zuurstof bij lage temperaturen.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

MR. H. KRABBE,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN

OP

VRIJDAG 16 MEI 1924, des namiddags om 4 uur,

DOOR

HENDRIK ADRIANUS KUYPERS,

LEERAAR AAN DE R. H. B. S. TE BERGEN OP ZOOM,

GEBOREN TE HARLINGEN.

LEIDEN — EDUARD IJDO — 1924

AAN MIJN VADER
EN AAN MIJN ZOON.

Nu dit proefschrift voor mij, die reeds eenige jaren in het volle leven sta, het afsluiten der academische periode beteekent, zou ik niet gaarne de mij daardoor geboden gelegenheid voorbij laten gaan, zonder een woord van afscheid te richten tot U, mijne Leermeesters, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit. Ik beschouw het als een voorrecht, dat op een tijdstip te mogen doen, waarop mijn academiejaren geruimen tijd achter mij liggen, omdat ik daardoor beter in staat ben, mijn academische vorming objectief te beoordeelen. Den grooten invloed, dien Uwe lessen daarbij gehad hebben, zal ik mij steeds dankbaar herinneren.

Met eerbied herdenk ik de nagedachtenis van Prof. Dr. P. ZEEMAN GZ., *van wiens belangstelling ik zoo dikwijls de bewijzen mocht ontvangen.*

Uw persoon, Uw lessen in de theoretische Natuurkunde, Hooggeleerde LORENTZ, *zijn mij onvergetelijk.*

Tot hen, die met diepen weemoed den te vroeg ontslapen Hoogleeraar Dr. J. P. KUENEN *gedenken, reken ik ook mijzelf. Gedurende de zes jaren, dat ik het voorrecht had, zijn assistent te zijn, mocht ik ondervinden, dat zijn haast vaderlijke zorg zich ook buiten de grenzen der Leidsche Academie over mij uitstrekte.*

Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, *Hooggeachte Promotor, de jaren, die ik, eerst als student, later als assistent, op*

Uw laboratorium doorbracht, hebben mijn voorkeur voor de proefondervindelijke Natuurkunde tot een levensfactor gemaakt. Ik hoop, dat de groote invloed, dien het voorbeeld van Uwe experimenten op mij uitgeoefend heeft, uit de resultaten van mijn onderzoek blijken mag en ik daardoor in staat ben, U mijn dankbaarheid te bewijzen.

Hartelijken dank ben ik verschuldigd aan den heer F. G. P. A. J. VAN AGT *voor de hulp, die hij mij door het meten der temperaturen verleend heeft; maar niet minder welgemeend is mijn dank, gebracht aan de heeren* A. TH. VAN URK *en* G. P. NYHOFF *voor de wijze, waarop zij voor mij de groote moeilijkheden uit den weg hebben geruimd, die de afstand van mijn woonplaats tot Leiden te voorschijn geroepen had.*

En nu moet ik deze regelen eindigen met een woord tot U, Academievrienden, ὦ καλοὶ κἀγαθοὶ, over alle faculteiten verspreid.

> *„Naast de studie draagt — en dikwijls niet het minst — tot de vorming van den academicus bij de omgang met zijne medestudenten in disputen en andere vereenigingen, aan studententafels, bij feesten en zoovele andere gelegenheden, waaraan ieder oud-student nog met dankbaarheid en vreugde terugdenkt."*
>
> (Dr. J. AALBERS *in „De Gids"*).

Dat deel mijner academische vorming dank ik U.

INHOUD.

HOOFDSTUK IV.

HOOFDSTUK V.

INLEIDING.

Voor een zeer voornaam deel is het werk in het Leidsche Natuurkundig Laboratorium er op gericht, gegevens te verzamelen om de kennis van de toestandsvergelijkingen van verschillende stoffen, voornamelijk in het gebied der lage en laagste temperaturen, te verrijken. Een onderdeel van dezen arbeid bestaat uit het meten van isothermen. Daartoe eene bijdrage te leveren, is het doel van dit proefschrift.

In den tijd, dat met dit onderwerp een begin gemaakt werd, waren van verschillende gassen de isothermen bij lage temperaturen nog niet bekend. Hoe daaruit een keus gedaan is en hoe het werkplan zich langzamerhand ontwikkeld heeft, moge uit het volgende blijken.

Oorspronkelijk was het de bedoeling, waarden te vinden voor de isothermen van zuurstof bij 20° C. en 0° C., nauwkeuriger dan die, welke bepaald zijn door H. H. Francis Hyndman en gepubliceerd in Med. N°. 78 van het Natuurkundig Laboratorium te Leiden [1]). Al spoedig werd besloten, het onderwerp van het onderzoek uit te breiden en er een aantal isothermen bij lage temperaturen aan toe te voegen, en zoo een aantal isothermen te krijgen, voldoende om de gewenschte gegevens voor zuurstof te kunnen opleveren.

Eene onverwachte omstandigheid maakte het noodzakelijk, het onderwerp in eene bepaalde richting uit te breiden en bracht daardoor tevens eene aanzienlijke vertraging mede.

Voor het onderzoek zijn — zooals in Hoofdstuk III § 2 nader besproken zal worden — twee piëzometers noodig, welke zeer verschillend van afmetingen moeten zijn. In ver-

[1]) Verslagen van de Kon. Acad. van Wetenschappen, 29 Maart 1902.

band met de voor isothermen bij lage temperaturen sterk veranderlijke dichtheid is het namelijk niet mogelijk, een isotherm met één piëzometer te meten, maar zijn er twee noodig. De twee daarmede bepaalde stukken moeten aansluiten; uit den aard der zaak komt dit echter alleen voor bij de lagere temperaturen. Door de grootere kromming der isothermen in dat gebied is de aansluiting echter veel moeielijker te beoordeelen dan bij 20° C. en ten einde hieromtrent zekerheid te verschaffen — een contrôle, die tot dusverre nog niet toegepast was — besloot ik, ook voor 20° C. en 0° C. de beide piëzometers te gebruiken.

Het resultaat was verrassend: er bestond ontwijfelbaar een afwijking. Deze afwijking, waarvoor eerst geen verklaring te vinden was, maakte het noodzakelijk, de proeven met op verschillende manieren gewijzigde piëzometers te herhalen, ten einde zoodoende voldoende materiaal te verzamelen om eene oplossing van de moeielijkheid te vinden. Het zal in den loop van dit proefschrift blijken, wat het resultaat geweest is.

De grootere nauwkeurigheid, die zoodoende door het groote aantal waarnemingen voor de isotherm van 20° C. verkregen is, komt — omdat deze isotherm voor de berekening van alle isothermen noodig is — óók de andere isothermen ten goede.

De isotherm van 15° C., die ook in dit proefschrift opgenomen is, is alleen bepaald, omdat het gedurende de felle koude, die in Maart 1917 heerschte, niet mogelijk was, bij een temperatuur van 20° C. te meten en daarvoor toen 15° C. genomen moest worden.

Van verscheidene gassen zijn de isothermen nog niet bepaald, zoodat onderzoekingen als deze nog meer voor zullen komen. Met het oog daarop heb ik een aantal gegevens, gedurende het onderzoek verkregen, en van practische waarde voor hen, die zich met dat onderzoek zullen hebben bezig te houden, bij de toestellen en de metingen vermeld.

HOOFDSTUK I.

DE TOESTELLEN.

A. DE PIËZOMETERS.

§ 1. *De twee piëzometers.*

Het meten geschiedde met behulp van twee piëzometers. De kleine piëzometer is afgebeeld in fig. 1 [1]). In hoofdzaak bestaat hij uit het „groote reservoir'', een glazen buis van ruim 100 cm lengte, met een wanddikte van 0,2 cm en 500 cm³ inhoud. Dit is geplaatst in de stalen persbus A, die tegen een druk van 500 atm. bestand is. Aan dit groote reservoir is vastgeblazen de steel, een dikwandige glazen buis van ongeveer 70 cm. lengte. Aan het uiteinde van den steel is met behulp van een schroefkoppeling een dunne stalen capillair bevestigd, waarvan het andere uiteinde op dezelfde manier verbonden is aan een glazen capillaire buis, die in een dikwandig „klein reservoir'' van omstreeks 10 cm³ eindigt.

Het groote reservoir eindigt aan het ondereinde in een U-vormige buis, waarvan de beide beenen met het oog op de capillaire depressie van het kwik even wijd moeten zijn en dus liefst uit dezelfde buis gemaakt. Het binnenste been

---

[1]) Deze fig. is dezelfde als die van Comm. N°. 69, Pl. I; alleen zijn enkele sindsdien ingevoerde verbeteringen aangebracht. Zie § 2, p. 8.

is van een verdeeling voorzien (het 0-punt aan den bovenkant te nemen), die zoo aangebracht is, dat de middens van de verdeelstrepen juist tegenover het buitenste been zijn gelegen. Het deksel van de persbus (of „staalstuk'') wordt met Mendelejeff-kit aan den steel vastgekit; om te voorkomen, dat de steel er te vèr doorschuift, is aan het ondereinde van den steel een verdikking geblazen, die van boven bolvormig, maar niet conisch, moet zijn om te maken dat ze goed steunt in de daarvoor in het staalstuk uitgedraaide holte. Eventueele scheuren in de harde Mendelejeff-kit worden afgesloten door deze te bedekken met een laagje zachtere Cailletet-kit of piceïne. Al wordt de middellijn van het groote reservoir niet te groot genomen (3,4 cm is geschikt), toch moet de uiterste zorg aan het centreeren worden besteed, omdat anders het groote reservoir afbreekt, òf bij het

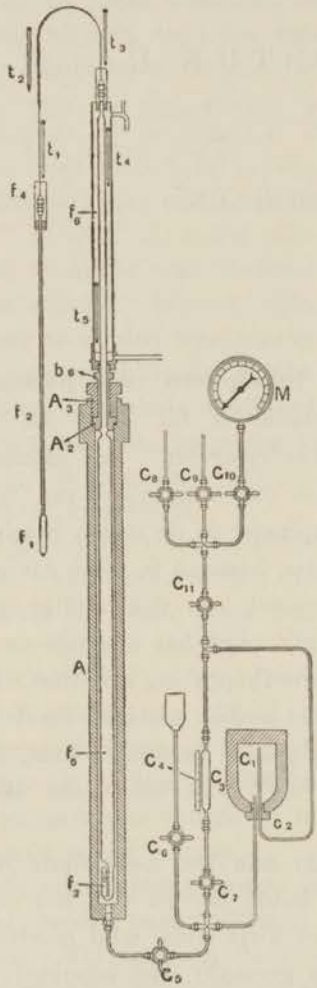

Fig 1

met de moer a_3 vastschroeven van het deksel, òf door de opwaartsche druk van het kwik in de persbus, die dan niet in de richting van de as van het groote reservoir werkt. Voor dit centreeren liet ik een koperen buis, van een flens voorzien, maken, inwendig even wijd als de persbus. Het staalstuk past precies in een verdieping van de flens en wordt er met een ring tegen aan geschroefd; het groote reservoir wordt net zoo lang aan het uiteinde met strooken papier omwikkeld, totdat het precies in de buis van het centreertoestel past. Bij het inkitten wordt de piëzometer omgekeerd opgesteld en nadat het staalstuk (om roesten te voorkomen dit van te voren met machineolie insmeren) en de steel langzaam met een groote Bunsensche brander verwarmd zijn, de dikvloeibare kit tusschen het staalstuk en den steel geschonken. Loopt ze er van onderen flink uit, dan wordt er een lapje om gebonden, zoodat dit de ruimte afsluit en daarna wordt het staalstuk met natte lappen van onderen af afgekoeld, zoodat bij het inkrimpen geen holten kunnen ontstaan. Is de kit te dun, d.w.z. te warm, en loopt ze langs den steel, dan kan ze daarin spanningen veroorzaken, die springen ten gevolge hebben.

Voor den steel wordt een buis gebruikt met een inwendigen diameter van 6 à 7 mm. Van boven wordt er een dunnere buis, de „topbuis'', aangeblazen. Deze dient om het koppelstuk aan vast te soldeeren. De inwendige diameter moet groot genoeg zijn om de stalen capillair er veilig in te kunnen steken en toch zoo klein, dat hij met een kwikdraad te calibreeren is en de menisci daarbij bolvormig blijven. Omdat de topbuis het zwakke punt van den piëzometer is, moet de wand daarvan zoo dik genomen worden, als met het oog op het koppelstuk mogelijk is. Het uiteinde van de topbuis moet loodrecht op de as afgeslepen worden, òf zuiver vlak òf iets bolvormig. Van de goede afwerking van dit koppel-

stuk hangt veel af. Men zie dus nauwlettend toe, dat de doorboring gecentreerd is (het beste te zien aan het uiteinde, waar geen schroefdraad is) en niet scheef geboord. Het eindvlak met de pakkinggroeven moet loodrecht op de as staan. Voordat een koppelstuk aan het glas gesoldeerd wordt, overtuige men zich eerst er van, dat de moer van den capillair er op past.

De staalcapillair heeft een lengte van 1.3 à 1.5 m. Is deze korter, dan levert dit, als de piëzometer in de persbus staat, bij het monteeren van den cryostaat moeielijkheden op. Ook wordt de capillair gewoonlijk gedurende de metingen korter, omdat er dikwijls stukjes afbreken. De uiteinden moeten 1 à 2 mm buiten de overpijpjes, die er aan gesoldeerd worden, uitsteken.

De glazen capillair heeft een lengte van ongeveer 60 cm en een inwendige doorsnede van 0.1 mm^2 of minder. Het uiteinde van de doorboring is zooveel verwijd, dat het uiteinde van den staalcapillair er in kan. De dikte van de pakking komt hierbij niet in aanmerking voor de volumencorrectie, want hiervoor wordt fibre van 0.5 mm dikte gebruikt.

De koppelstukken moeten passen in een schroefsleutel van 17 mm. Dit dient voor het soldeeren gecontroleerd te worden.

Met het oog op het constateeren van lekken in de koppelingen, werden deze omgeven door olieglaasjes met petroleum[1]). (Zie fig. 3: g_1 en g_2). Daartoe werd om de topbuis en om den glazen capillair een doorboorde kurk bevestigd, die daartoe in de lengte half werd door-

---

1) Voor dit doel is beenderolie de aangewezen vloeistof daar deze een zeer geringe dampspanning heeft; omdat deze in den oorlog niet te krijgen was, werd gebruik gemaakt van petroleum, die met behulp van natrium van zuur bevrijd was.

gesneden. Vóór het bevestigen werd deze een paar minuten in kokend water gelegd; daardoor wordt de kurk heel zacht en sluit beter af, wat nog bevorderd wordt door de doorboring en de snede met kranenvet te bestrijken.

De groote piëzometer verschilt van den kleinen, die in fig. 1 is afgebeeld, alleen wat betreft vorm en afmetingen. De lengte bedraagt ongeveer 70 cm, de inhoud 2000 cm^3. De uitwendige diameter moet 6.4 cm genomen worden (de inwendige diameter van de persbuis is 6.8 cm). Het omgebogen einde van het buitenste been van de U-buis mag niet verder reiken dan het midden van het buitenste been; wordt het langer genomen, dan werkt het als een hevel en het kwik loopt uit de U-buis. De topbuis moet niet te kort zijn. Bij zoo'n korte topbuis is het herstellen, als de top er af breekt, gevaarlijker voor het beschadigen van den steel en is de calibratie veel moeilijker.

§ 2. *De persbus en de drukinrichting.*

Van de persbus, waarin de groote piëzometer gedurende de proeven staat, is in fig. 2 een afbeelding gegeven van het vooraanzicht; in fig. 3 is daarvan eene schematische voorstelling gegeven (vanaf A tot en met c_{11} zijn het dezelfde toestellen als in de vorige figuur). De piëzometer bevindt zich daarop in de persbus A. De steel is omgeven door een wijde glazen buis, iets wijder dan een lampeglas, van onderen

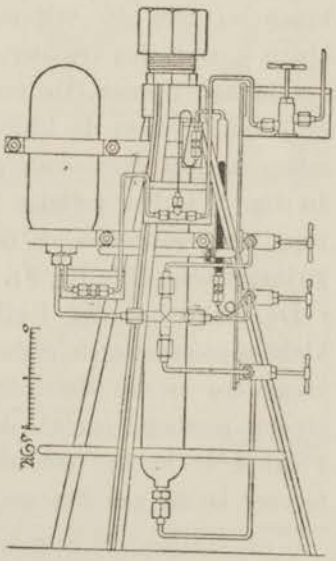

Fig. 2.

voorzien van een toevoerbuis, van boven van een afvoerbuis; deze buis doet dienst als watermantel om den steel van den piëzometer op constante temperatuur (in den regel 20° C.) te houden. De vier kranen, die in fig. 2 onder elkaar geteekend zijn, zijn, van boven af, in fig. 3 resp. aangegeven met c_{11}, c_6, c_2 en c_3. De bij de persbus behoorende toestellen zijn door een stippellijn begrensd. Het kwik, dat van onderen in de persbus geperst moet worden om dan door de U-buis in het groote reservoir te komen en de zuurstof in den steel en de rest van den piëzometer te drijven, wordt in het dikwandige stalen reservoir, naast A geteekend, bewaard. Met behulp van samengeperste lucht, die uit een luchtcylinder door kraan c_1 in de leiding (de druk daarvan kan op den metaalmanometer gecontroleerd worden) en zoo boven het kwik komt, wordt dit uit het reservoir geperst. De stand van het kwik in het reservoir kan afgelezen worden op de schaal c_4 van het peilglas c_3, dat er met behulp van de kraan c_2 mee in verbinding gebracht kan worden. De kraan c_6 sluit den trechter af, waarmede zoo noodig kwik bijgevuld kan worden. De manometer E is niet gebruikt. Door de kraan c_9 staat de leiding met de buitenlucht in gemeenschap en geeft zoodoende gelegenheid, den druk te verlagen. In fig. 2 is het peilglas te kort geteekend; de bovenkant moet even hoog zijn als de toevoerbuis van de lucht in het kwikreservoir. (Zie fig. 3).

De inrichting der leidingen van de persbus voor den kleinen piëzometer is gedurende den loop van het onderzoek veranderd en op dezelfde wijze gemaakt als die van de groote persbus, omdat deze, zooals die is afgebeeld op Plaat I [1]), in het gebruik niet practisch was. De kwiktoevoer is nu aan het ondereinde van de persbus gemaakt.

[1]) Communication N°. 69 from the Physical Laboratory of the University of Leiden.

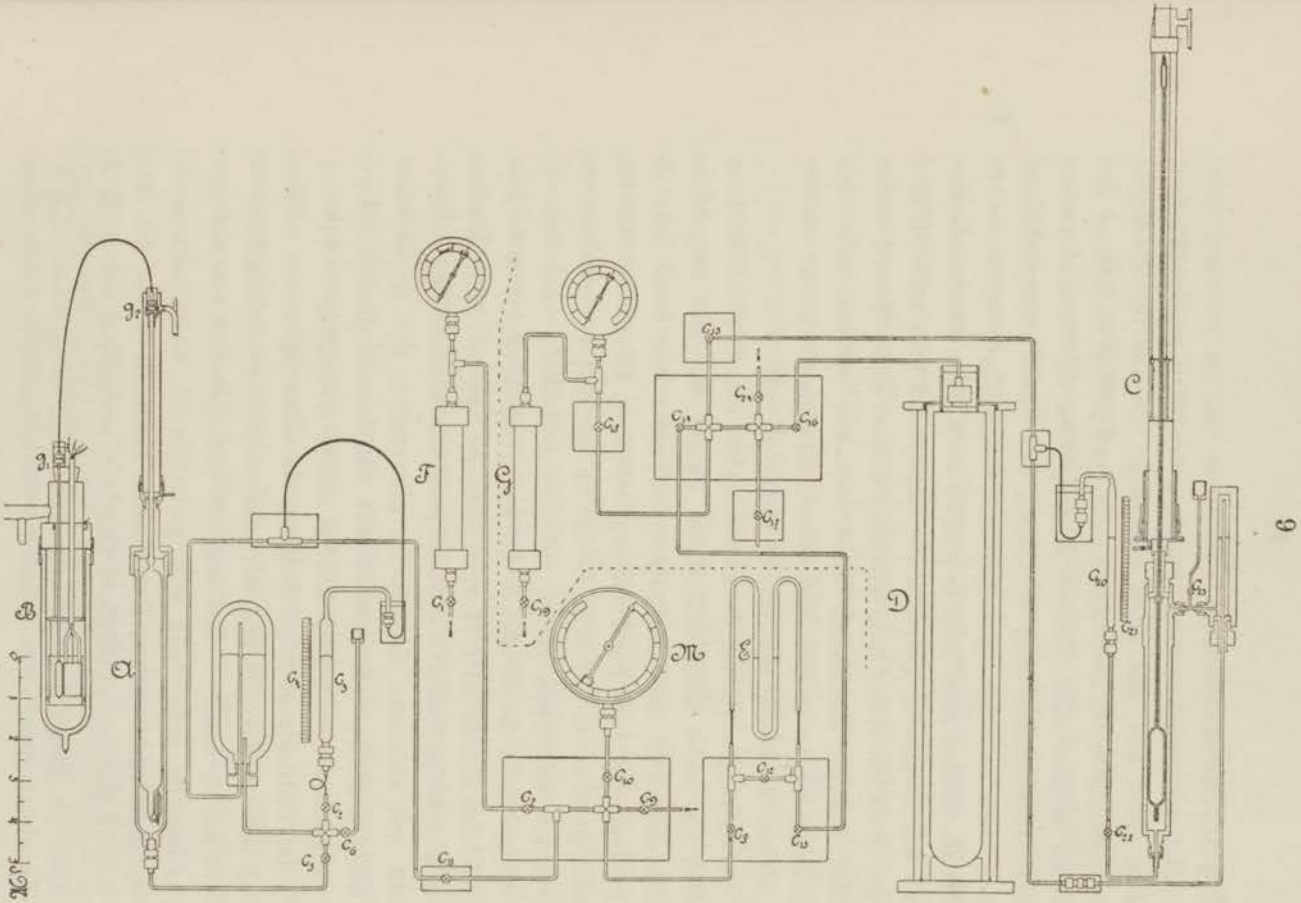

Fig. 3.

§ 3. *Het schoonmaken.*

Het schoonmaken van de glazen toestellen geschiedde door deze eerst met een 10 % oplossing van natriumhydroxyde te behandelen om eventueel vet te verwijderen en daarna met sterk salpeterzuur, zooveel mogelijk warm, om alle andere verontreinigingen weg te nemen. Dit werd nagespoeld met een zeer zwakke oplossing van natriumhydroxyde om de laatste resten zuur weg te nemen en hierna werden de toestellen langdurig geschud en nagespoeld met gedestilleerd water en ten slotte nog eens met dubbel gedestilleerd water. Het drogen geschiedde door met een waterstraalpompje lucht door te zuigen, die in een droogbatterij met chloorcalcium en sterk zwavelzuur gedroogd was.

Meer zorg vereischt het schoonmaken van de persinrichting. Ook dit moet men zelf doen, omdat het zoo zorgvuldig schoonmaken van den piëzometer geen zin heeft, als de persbus niet even goed schoongemaakt is. Door de inrichting der proeven is het niet te vermijden, dat de persbus van binnen vet wordt, omdat voor het luchtdicht vastschroeven vet gebruikt moet worden bij het praepareeren van de leerpakking en het niet te vermijden is, dat het kwik hiermee in aanraking komt. Wordt de persbus nu niet volkomen van dit vet ontdaan, dan is de piëzometer, die er in staat, dadelijk vuil en de steel wordt van binnen door het kwik vuilgemaakt, wat nauwkeurig meten onmogelijk maakt.

De leidingen moeten daartoe uit elkaar genomen worden en met zuivere benzol of benzine zoo goed mogelijk van het vet ontdaan en dan nog met een oplossing van natriumhydroxyde behandeld, met gedestilleerd water uitgespoeld en gedroogd worden. Doordat het metalen buizen zijn, gaat het drogen gemakkelijker. Dezelfde bewerking wordt op de persbus toegepast, maar is veel moeielijker uit te voeren. Tenslotte wordt het geheele toestel in elkaar gezet, lucht-

ledig gepompt en dan verbonden met een droogbatterij [1]) om te drogen.

§ 4. *Het calibreeren.*

Aan de bespreking van het calibreeren van de verschillende deelen van den piëzometer mogen een paar opmerkingen van algemeenen aard voorafgaan.

Het glaswerk, dat gecalibreerd moet worden, moet op de zorgvuldige manier, die in de vorige § beschreven is, worden schoongemaakt. Het kwik, dat voor de calibraties wordt gebruikt, moet dubbel gedestilleerd zijn en mag slechts eenmaal voor een calibratie gebruikt worden, zelfs al lijkt het na het gebruik ook heelemaal schoon. Bij het gaan door de glazen kraan, die bij calibraties onmisbaar is, wordt het altijd min of meer vet en dit is voldoende om te maken, dat bij de tweede calibratie de meniscus, die voor het calibreeren noodig is, geen vlakke rand meer heeft en daardoor eene nauwkeurige calibratie onmogelijk is. De kraan, die met het oog op het afsluiten bij het luchtledig pompen altijd ingevet moet worden, en ook bij het vullen met kwik gebruikt wordt, moet dan ook zeer zorgvuldig van kraanvet worden voorzien, zoodat daarvan zoo weinig mogelijk wordt gebruikt.

Het water, dat voor de calibraties wordt gebruikt, moet gedestilleerd zijn en van te voren uitgekookt.

Elke calibratie moet tweemaal geschieden. Is de overeenstemming niet voldoende, dan moet nog een derde calibratie verricht worden. Bij de berekening der volumina is steeds

---

[1]) Hiervoor wordt gebruik gemaakt van een vochtvanger en van een koolbuis, die in vloeibare lucht geplaatst worden. De laatste is gevuld met kokosnootkool, die het beste van alle stoffen bij die lage temperatuur de lucht absorbeert en door het zoo ontstane hooge vacuum het condenseeren van de waterdamp in den vochtvanger zeer bespoedigt.

gebruik gemaakt van de betreffende tabellen van LANDOLT—BÖRNSTEIN.

De verschillende deelen van den piëzometer, die gecalibreerd moeten worden, zijn:

a. Het groote reservoir,
b. De U-buis,
c. De steel,
d. De topbuis met lasch,
e. De staalcapillair,
f. De glazen capillair,
g. Het kleine reservoir.

Het is aan te bevelen, deze vóór het calibreeren van een letter en nummer te voorzien, dat, voor zoover het de glazen onderdeelen betreft, er op geëtst wordt.

a. De calibratie van het groote reservoir geschiedt met water en dient om het volumen te bepalen vanaf de 0-streep op de U-buis tot de dichtsbij gelegen streep op den steel. Hiertoe wordt aan de tap van de U-buis een nauwe glazen kraanbuis, die van een slijpstuk voorzien is, aangebracht. Met het oog op het groote gewicht van het staalstuk geschiedt de calibratie bij voorkeur voordat dit aan den steel is gekit. In den gewonen verticalen stand wordt nu het groote reservoir (de steel is er reeds aan bevestigd) tot aan een verdeelstreep op de U-buis met water gevuld, door het boveneinde van den steel met een waterstraalpompje te verbinden. De stand van den watermeniscus wordt afgelezen. De piëzometer wordt nu met behulp van een dikke koperdraad (ijzer moet altijd vermeden worden, omdat dit microscopische krassen maakt, die onherroepelijk het springen van dikke glazen buiten ten gevolge hebben), die om den steel (respect. om het staalstuk) en om het boveneinde van de U-buis bevestigd is, aan een balans opgehangen en gewogen. Daarna

wordt hij in denzelfden stand met behulp van een waterstraalpompje tot een van de onderste (dit dient om de hydrostatische druk zoo klein mogelijk te houden met het oog op het lekken van de kraanbuis, waaraan geen kraanvet gebruikt mag worden) strepen op den steel met water gevuld. De stand in den steel wordt afgelezen, nadat het waterstraalpompje is losgemaakt; gedurende het volzuigen is het inwendige volumen, door het tijdelijke verschil tusschen den in- en uitwendigen druk, te klein.

De temperatuur van het water wordt bepaald door dadelijk na de weging het water in een groot bekerglas te laten loopen en daarin een thermometer te zetten. Om de fout zoo gering mogelijk te doen zijn, wordt het water van te voren op kamertemperatuur gebracht en de calibratie verricht op een tijdstip, dat de temperatuur van het vertrek constant te houden is.

b. Van het binnenste been van de U-buis moet de doorsnede bekend zijn, zoowel voor de berekening van het volumen van het gas als voor die van de capillaire depressie van het kwik. De calibratie geschiedt tegelijk met die van het groote reservoir, op overeenkomstige wijze. In verband met het doel behoeft deze calibratie slechts weinig nauwkeurig te zijn. Aflezen van den stand van den watermeniscus met het bloote oog is voldoende.

c. Voor het calibreeren van den steel (waarvan het verdeelde gedeelte gewoonlijk 50 cm lang is), wordt deze aan het uiteinde, waar zich de 0-streep van de verdeeling bevindt en dat dus de top moet worden, voorzien van een buis, die geschikt is als topbuis; deze buis is van te voren op de hieronder voor een topbuis beschreven wijze gecalibreerd. Dicht bij den top wordt op deze buis een merkstreep geëtst. Aan deze buis wordt een capillaire kraanbuis met fijne opening vastgeblazen.

De steel wordt met een kwikluchtpomp luchtledig gepompt, daarna laat men het kwik er langzaam in opstijgen. Bij het calibreeren tapt men telkens ongeveer 5 cm kwik af, wat op een nauwkeurige balans gewogen wordt. Daarna wordt nog afgetapt de hoeveelheid, die zich bevindt tusschen de 0-streep en de zooeven genoemde merkstreep; dit dient voor het calibreeren van den top. Voor en na het aftappen wordt met een kathetometer, die tot op 0.01 mm kan worden afgelezen, de stand van het kwik bepaald door in te stellen op den top en den rand van den meniscus en op de dichtstbijgelegen streep van de verdeeling. Bij de laatste hoeveelheid kwik, die voor het calibreeren van den top dient, wordt de stand van den meniscus natuurlijk afgelezen ten opzichte van de merkstreep. Om de metingen met den kathetometer (met het oog op het constant blijven van de temperatuur) achter elkaar te kunnen laten verloopen, werd voor elke hoeveelheid kwik een ander cylindervormig weegglaasje gebruikt, waarvan het gewicht nauwkeurig bekend was.

Van de stukken van den steel werd de gemiddelde doorsnede (oppervlakte) berekend, voor den top kan de inhoud volstaan. Bij de berekening werd gebruik gemaakt van de tabellen van SCHALKWIJK [1]) voor de volumina der kwikmenisci.

Met behulp van de gevonden gemiddelde doorsnede voor telkens 5 cm lengte van den steel wordt eene grafische voorstelling geteekend; de lengte van de verdeeling op den steel wordt op de X-as uitgezet, de gemiddelde doorsnede op de Y-as. Het oppervlak, begrensd door de kromme en twee ordinaten, geeft dan het volume van den steel. Uit de rechthoekig gebroken lijn wordt nu eene vloeiende kromme afgeleid, waarbij zorg wordt gedragen, dat voor elk stuk

1) Comm. N°. 67.

van den steel, waarvoor de gemiddelde doorsnede gemeten is, het oppervlak even groot blijft. Met behulp van de kromme is nu voor elk gedeelte van den steel het volumen te vinden, waarbij als basis de stukken van 5 cm gebruikt worden.

Met het oog op de onzekerheid van de verdeeling moeten de afstanden van alle strepen van de verdeeling worden nagemeten. Dit kan echter ook geschieden, na afloop van de metingen, voor de werkelijk gebruikte strepen, waarvan het aantal uit den aard der zaak natuurlijk veel kleiner is.

Om de temperatuur zooveel mogelijk constant te houden en stralingsinvloeden tegen te gaan, wordt de steel vóór het calibreeren met pakkingwol ingepakt; de thermometer wordt tusschen de wol gestoken. Omdat het echter met het oog op den dikken glaswand kwestieus was of de thermometer werkelijk de temperatuur van het kwik zou aangeven, en het mogelijk zou kunnen zijn, dat deze laatste bij dien van den thermometer achterbleef, onderzocht ik dit eerst. Daartoe liet ik een proefbuis maken van hetzelfde glas, met kwik gevuld, waarin een thermometer gestoken kon worden. Deze bleek voor het kwik dezelfde temperatuur aan te geven als de thermometer, die in de pakking gestoken was.

Moet de top gecalibreerd worden, als de steel reeds aan het groote reservoir gezet is, dan wordt de kraanbuis niet vastgeblazen, maar wordt deze aan het uiteinde vlak afgeslepen en vastgekit in een overpijpje, dat vervolgens vastgeschroefd wordt aan het koppelstuk. De piëzometer moet dan in omgekeerden stand opgesteld worden, wat met het oog op zijn lengte en gewicht niet zoo eenvoudig is. Deze methode heeft bovendien het bezwaar, dat er kwik op de soldeerplaatsen komen kan en zoodoende het soldeer amalgameeren, hetgeen bij de proeven gewoonlijk pas blijkt, zoodat deze er door onderbroken moeten worden, omdat de piëzometer dan lekken vertoont.

d. De topbuis is gecalibreerd, voordat deze aan den top gelascht wordt. Daartoe wordt er kwik in gebracht. De lengte van de kwikdraad wordt gemeten door de buis te leggen op een glazen schaal van HARTMANN & BRAUN en daaronder een stuk verfoelied spiegelglas om parallaxefouten bij het aflezen te voorkomen. Is de buis inwendig zoo nauw, dat de kwikmeniscus er op 't oog als een deel van een bol uitziet, dan is het voldoende, met het bloote oog den pijl van het bolsegment tot op 0.1 mm te schatten. Van beide menisci worden nu rand en top op de schaal afgelezen. Het kwik wordt vervolgens gewogen en de doorsnede berekend.

Is de topbuis aangelascht, dan wordt dicht bij de lasch, aan den kant van het open uiteinde, een merkstreep geëtst en nu het volumen van de lasch tusschen de twee merkstrepen op dezelfde wijze gecalibreerd.

Deze methode heeft het voordeel, dat ze heel eenvoudig is en bovendien, dat bij het afbreken van het koppelstuk (wat altijd vlak bij het metaal geschiedt) de dan moeielijke calibratie van den top vermeden wordt.

e. De staalcapillair is gecalibreerd op de door W. J. DE HAAS in zijn proefschrift beschreven wijze, waarbij de capillair met kwik gevuld wordt en dit daarna gewogen. De lengte van den capillair moet gemeten worden, omdat daarvan gedurende de proefnemingen telkens stukjes afgaan.

f. De glazen capillair wordt met behulp van een kwikdraad gecalibreerd. Hierbij moet de doorsnede bepaald worden en omdat deze gewoonlijk niet overal even groot is, is het geschikt de kwikdraad te verschuiven, zoodat de opeenvolgende standen elkaar dakpansgewijze bedekken. Dit geschiedt met een kwikdraad van ± 15 cm lengte. Het is aan te bevelen om ook nog een kwikdraad voor de geheele lengte ineens te nemen, omdat het volumen van de eerste kwikdraad maar klein is.

De verwijding in het uiteinde van den capillair wordt gecalibreerd met eene zoodanige hoeveelheid kwik, dat dit als een bolsegment uit de buis steekt en in den capillair een kwikdraad van eenige cm lengte vormt. Met een micrometermicroscoop wordt de middellijn van de opening gemeten en daarmede den inhoud van het bolsegment, die in mindering komt, berekend. Op een afstand van 7 à 8 cm van het uiteinde wordt een merkstreep geëtst en tot daartoe het volumen berekend. (Aan het andere uiteinde van den capillair, 1 à 2 cm vanaf het kleine reservoir, wordt ook een merkstreep geëtst. Deze dient voor de calibratie van het kleine reservoir. De afstand van deze twee merkstrepen moet gemeten worden als contrôle op eventueel breken).

Het calibreeren van den glazen capillair moet vóór of gelijktijdig met dat van het kleine reservoir geschieden. Is dit eenmaal dicht gesmolten, dan leveren de temperatuurverandering van de lucht en de capillaire werking van de kwikmenisci groote moeielijkheden op.

g. De calibratie van het kleine reservoir geschiedt als de glazen capillair er aan bevestigd is. Het andere uiteinde wordt in een buis uitgetrokken, die vanaf het reservoir eerst heel nauw toeloopt en daarna sterk verwijd wordt. Ongeveer 0.5 cm vanaf de vernauwing wordt de buis afgesneden, zoodat het mogelijk is, den diameter op de nauwste plaats te meten met een micrometermicroscoop, indien de as daarvan samenvalt met de as van het kleine reservoir. 3 à 4 mm vanaf de vernauwing, aan den kant van het kleine reservoir, wordt een merkstreep geëtst, die alleen voor het calibreeren dient. Daarna wordt aan de open buis een capillaire kraanbuis geblazen en wordt het geheele toestel in verticalen stand geplaatst, wordt het luchtledig gepompt en wordt het kwik er in opgezogen; dit komt 76 cm (barometer stand) hoog te staan, omdat de capillair te nauw is om den stand te

kunnen regelen, vandaar dat de buis verticaal staat (anders zou het kwik in de pomp komen). Het reservoir wordt nu met een thermometer in watten gepakt en in een vacuumglas gestoken (het kwik gedraagt zich n.l. als in een thermometer). Nadat de temperatuur bepaald is en de stand van het kwik in den capillair afgelezen, wordt het kwik afgetapt. Daarbij moet — en dit vereischt groote voorzichtigheid — het kwik juist bij de vernauwing blijven staan. De plaats wordt dan precies bepaald ten opzichte van het merk en de pijl van den meniscus tot op 0.1 mm geschat. Wordt later de buis afgesmolten, dan moet dit op precies dezelfde plaats ten opzichte van de merkstreep gebeuren. Met de verkregen gegevens is eene eventueele correctie te bepalen. Is de doorsnede ter plaatse gering, dan blijft de onnauwkeurigheid binnen de toegelaten grenzen.

Als het reservoir klaar is, wordt het ingepakt in een lapje om krassen te voorkomen: een klein reservoir is een kostbaar bezit.

B. DE MANOMETER.

De gesloten waterstofmanometer is afgebeeld in fig. 3, C p. 9. De inrichting daarvan gelijkt veel op die van den piëzometer met persbus, alleen de steel is voorzien van een aangeblazen reservoir en de afmetingen zijn anders. In beginsel is de inrichting der leidingen hetzelfde, maar in de uitvoering bestaan er kleine verschillen. Voor verdere bijzonderheden meen ik te mogen verwijzen naar C. Braak, Proefschrift.

C. DE THERMOSTAAT.

Voor het constant houden van de temperatuur in den watermantel om den steel, werd gebruik gemaakt van een

thermostaat (fig. 4). De inrichting daarvan is in het kort als volgt [1]). Het water van de waterleiding stroomt, na eerst een turbine in beweging gebracht te hebben, in het eerste van drie

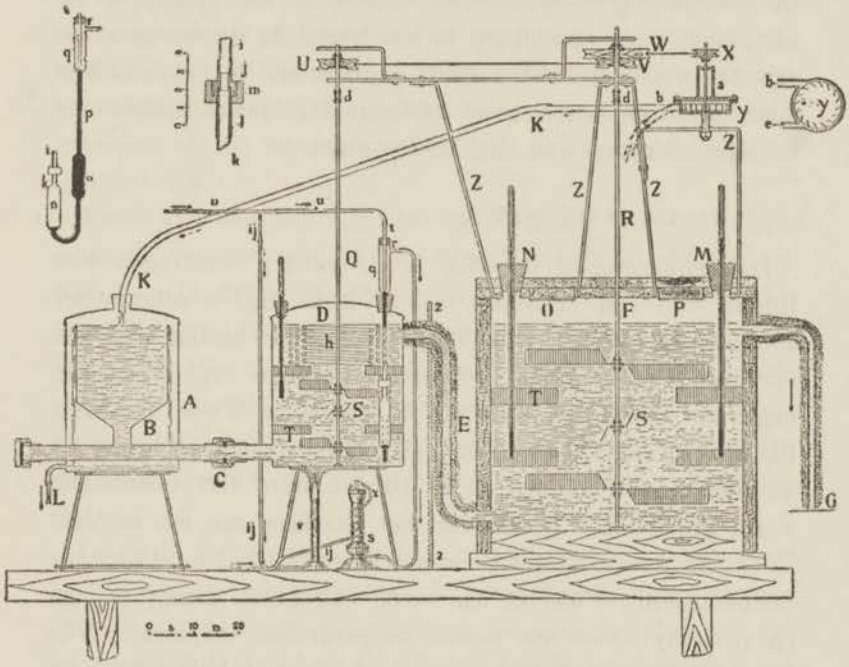

Fig. 4.

naast elkaar geplaatste vaten. Dit is er op ingericht om de stroomsnelheid constant te houden. In het tweede vat wordt het water verwarmd; de temperatuur wordt geregeld door een automatische regulateur, berustende op de uitzetting van xylol, dat bij stijging der temperatuur met behulp van kwik den gastoevoer vermindert. Het zoo verwarmde water komt in het veel grootere mengvat (inhoud 84 l.), dat dient om de temperatuurschommelingen van het tweede vat te ver-

1) Zie overigens Comm. N°. 70.

kleinen. Nadat dit gebeurd is, stroomt het water door de leiding naar de watermantels. In elk van de laatste twee vaten is een roerder, die door de zooeven genoemde turbine in beweging gebracht wordt. Indien de kamertemperatuur niet al te veel verandert, is het mogelijk, de temperatuur van het water op 0.01 à 0°.02 C. constant te houden. Men moet zich dan echter goed vertrouwd gemaakt hebben met de eigenschappen van den thermostaat.

D. DE CRYOSTAAT.

De temperaturen beneden 0° C. worden verkregen met behulp van een cryostaat, op p. 9 in fig. 3 schematisch voorgesteld en met B aangegeven. Deze bestaat uit een verzilverd vacuumglas met een inwendige middellijn van ongeveer 8 cm en ongeveer 40 cm lang. Twee strooken, diametraal tegenover elkaar, zijn onverzilverd gebleven om de toestellen er binnen in te kunnen zien. Dit vacuumglas wordt grootendeels gevuld met het vloeibare gas, dat bestemd is om de constante temperatuur te onderhouden. (Voor de temperaturen —40° C. en —80° C. heeft dienst gedaan chloormethyl, voor de lagere temperaturen ethyleen). Van boven is het luchtdicht afgesloten met behulp van een speciaal geconstrueerde kap.

Door de opening boven in de kap wordt het kleine reservoir in den cryostaat gestoken, waarna de opening gesloten wordt met een cylindervormigen, doorboorden geelkoperen stop, die in de lengte doorgezaagd is en daardoor gemakkelijk met z'n twee helften om den glazen capillair vastgekit kon worden. Verder bevindt zich in den cryostaat een metalen roerder, die dienen moet om de vloeistof van het bad te roeren, zoodat de temperatuur overal gelijkmatig dezelfde blijft. Deze roerder bestaat uit een van boven en van onderen open bus, waarin een zuiger, voornamelijk uit

twee groote (naar binnen open gaande) kleppen bestaande, op en neer bewogen kan worden. De zuiger wordt bewogen met behulp van een draad, die door een metalen buis in de kap naar boven gaat en bevestigd is aan een stukje week ijzer, dat zich bevindt in een glazen, van boven gesloten, buis, die de metalen buis afsluit. Een ringvormige electromagneet, die met behulp van een motor op en neer bewogen wordt, neemt het stuk ijzer mede en beweegt zoo den roerder.

Voor het bepalen van de temperatuur van het kleine reservoir worden door de kap heen gebracht de draden van een weerstandthermometer, waarvan, in afwijking van het schema, vorm en grootte ongeveer overeenstemden met die van het kleine reservoir. Ook wordt door de kap het buisvormige reservoir van een heliumthermometer [1]), de zoogenaamde hulpcapillair, gestoken, dat naast de glazen capillair geplaatst wordt om de temperatuur daarvan te kunnen meten.

De in de figuur geteekende zijbuis dient om den cryostaat in verbinding te brengen met de pompen, die dienen moeten om den druk boven de vloeistof van het bad te verlagen en constant te houden, als bij een lagere temperatuur dan die van het kookpunt van de vloeistof van het bad gewerkt moet worden. Omdat de temperatuur van het bad tot op 0°.01 C. nauwkeurig constant gehouden moet worden, wordt de druk ongeveer geregeld met behulp van een kraan in deze wijde leiding en dan nauwkeurig met een regelkraan, die in een nauwe parallelleiding geplaatst is.

---

[1]) Comm. N°. 152*a*. In fig. 1 afgebeeld naast den capillair van den gasthermometer.

HOOFDSTUK II.

DE ZUURSTOF.

A. DE BEREIDING.

De bij de proeven gebruikte zuurstof werd bij iedere vulling versch bereid door verhitting van kaliumpermanganaat ($KMnO_4$) in vacuo. Het hiervoor gebruikte toestel, dat geheel van glas gemaakt is, is afgebeeld op fig. 5. In hoofdzaak is het toestel van voren gezien geteekend, gedeeltelijk in horizontale projectie, gedeeltelijk in verticale. Een uitzondering daarop maken de buizen bij A en, vanaf kraan O, de buis die van de zijbuizen met kraan P, Q en R is voorzien, welke in bovenzicht geteekend zijn.

Het kaliumpermanganaat bevindt zich in de drie wijde buizen A, die in een een weinig hellenden stand geplaatst zijn om te voorkomen, dat de vaste stof bij het leegpompen of bij de gasontwikkeling „meegeblazen'' wordt. In elke buis wordt ongeveer 100 g. kaliumpermanganaat gedaan, dat van te voren in een droogstoof zoo goed mogelijk gedroogd is. Met de hoeveelheid in één buis kan de kleine piëzometer dan tweemaal gevuld worden of twee piëzometers tegelijk. De buizen mogen hoogstens voor $^2/_3$ gevuld zijn, omdat het poeder bij het ontleden sterk in volumen toeneemt. De vernauwde gedeelten van de buis rechts dienen om de buizen te ondersteunen; omdat het kaliumpermanganaat, dat er in komt, niet verhit kan worden, zijn ze nauw gemaakt. In de

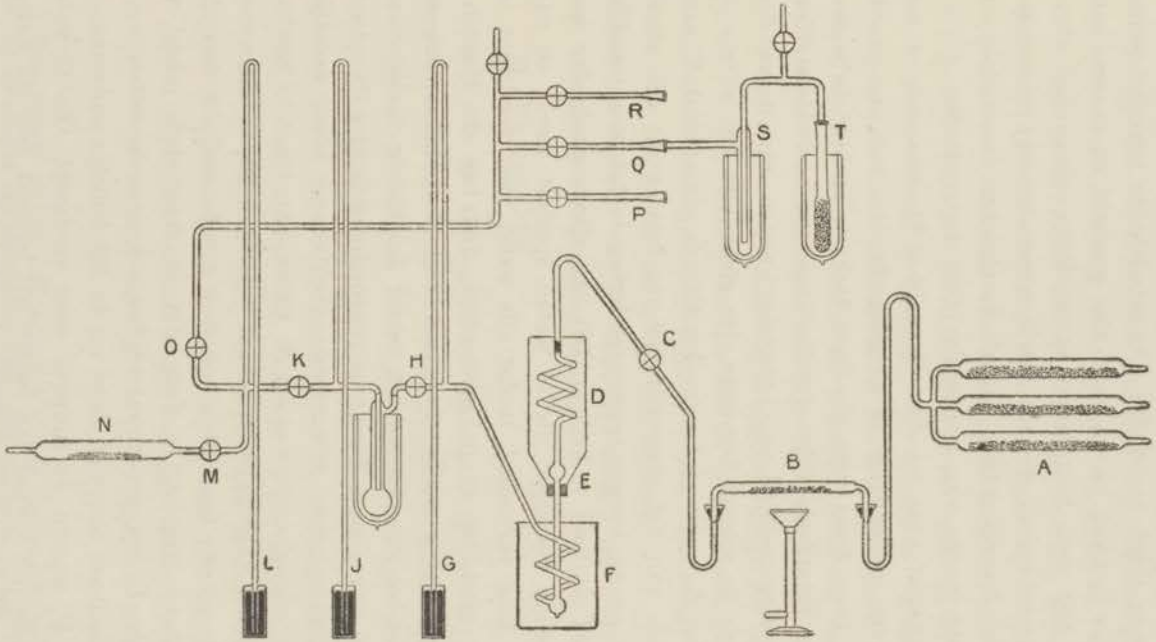

Fig. 5.

afvoerbuizen is een prop glaswol aangebracht om het uiterst fijne residu tegen te houden. De ontwikkelde zuurstof wordt in de buis B (deze is van hard glas gemaakt en daarom niet aan de rest van het toestel vastgeblazen, maar met slijpstukken verbonden, die met kwik afgesloten zijn) over geplatineerd kwarts geleid, dat als katalysator dienst doet om eventueele sporen van kooloxyde (CO) te oxydeeren.

De zuurstof gaat nu door de spiraal D, waaromheen een mantel van nieuwzilver is aangebracht, die met wol wordt bekleed. Deze dient voor vloeibare lucht, waardoor de waterdamp en eventueele stikstofverbindingen en koolwaterstoffen, die als verontreinigingen aanwezig kunnen zijn, tegen den wand van de spiraal bevriezen. De glaswol in het bolletje E belet, dat de vaste stof naar beneden in de spiraal F valt. De bodem van het nieuwzilveren vat bestaat uit een kurk: door de groote temperatuursverandering is het zeer moeilijk, deze goed sluitend te krijgen. Dit kan alleen geschieden met een speciale vischlijm, die in water opgelost wordt en dan net zoo lang verwarmd, totdat alle water weer verdampt is. Is deze vischlijm er in geschonken, dan kan de vloeibare lucht er dadelijk worden ingedaan. Het is raadzaam, iederen keer voor het gebruik van het toestel den bodem opnieuw van vischlijm te voorzien. Toen men eenvoudigheidshalve de spiraal vervangen had door een gewone vochtvanger bleek dadelijk, dat deze onvoldoende was om de waterdamp tegen te houden. Doordat het kaliumpermanganaat vochtig blijft en de waterdamp in groote hoeveelheid en met groote snelheid door de vochtvanger stroomt, is deze niet in staat deze geheel te bevriezen. Ik liet de spiraal er dan ook weer in zetten.

De vloeibare zuurstof komt nu in het bolletje onderaan de spiraal F, waarin de zuurstof weer verdampt. Om te voorkomen, dat de spiraal van buiten wit bevriest door de waterdamp uit de lucht, en de inhoud onzichtbaar zou worden, is

om deze spiraal een bekerglas met alcohol gezet. In het bolletje I, dat zich in een onverzilverd vacuumglas met vloeibare lucht bevindt, condenseert de zuurstof weer en wordt daarin bewaard. De glazen buis vertakt zich na dit bolletje in tweeën: de eene buis gaat naar de Töpler-luchtpomp met een reservoir van ongeveer 3 liter (in die leiding bevindt zich een wijde buis N met phosphorpentoxyde (P_2O_5) om de pomp droog te houden); de andere is voorzien van drie spruiten. Aan deze spruiten en aan het einde van de buis zijn slijpstukken, zoodat de toestellen met een tap daaraan bevestigd kunnen worden. Met het oog op het gebruik is het toestel van verschillende kranen voorzien; in elk stuk, waarin de mogelijkheid bestaat, dat de zuurstof een grooteren druk dan de atmosferische krijgt, is een manometer aangebracht, die tevens als veiligheid dienst doet.

Door het bepalen van de dampspanning [1]) werd de zuiverheid van de zuurstof gecontroleerd.

B. DE VULLING.

Terwijl aan de zijbuis Q een droogbatterij [2]) gezet wordt, dienen de zijbuizen P en R om de piëzometers aan te sluiten. Eerst wordt de U-buis van den piëzometer in verticalen stand half met kwik gevuld, dat na de vulling dienen moet om de zuurstof in den piëzometer af te sluiten, als deze in verticalen stand gebracht is. Daarna wordt aan de tap van de U-buis de „kraanbuis'' bevestigd. Dit is een buis van ongeveer 15 cm lengte, in het midden van een kraan, aan het eene uiteinde van een tap, aan het andere van een slijpstuk voorzien. Aan de tap van de kraanbuis wordt een

---

1) Comm. N°. 145*b*.

2) Deze bestaat uit een vochtvanger S en een koolbuis T, gevuld met kool, uit de schalen van kokosnoten verkregen, die beide in een verzilverd vacuumglas met vloeibare lucht worden gezet.

slijpstuk met een buisje van ongeveer 5 cm gestoken en in het slijpstuk van de buis P een tap met dito buisje. Nu wordt de piëzometer met twee statieven in horizontalen stand zóó in het verlengde van de buis P gezet, dat deze buisjes tegen elkaar passen. Vervolgens worden ze aan elkaar geblazen, omdat dit de eenige manier is, waarbij men zeker kan zijn, dat het kranevet in de slijpstukken en tappen goed afsluit en de kans op breken door spanningen buitengesloten is.

Nu wordt de piëzometer met de Töpler-pomp leeggepompt. Om alle lucht er uit te krijgen is het noodig, dat de piëzometer een paar dagen aan de pomp staat, omdat voortdurend gas van de wanden loslaat. Dit kan bespoedigd worden door, als de piëzometer grootendeels leeg is, de droogbatterij aan te sluiten. Dan is de piëzometer in een dag leeg.

Als de verklikker geen druk in het systeem meer aanwijst, wordt als maat van het leegpompen gebruikt de grootte van de gasbellen in de afvoerbuis. Deze afvoerbuis is een dikwandige buis met een inwendige middellijn van omstreeks 2 mm. Zij is van onderen U-vormig omgebogen en met een wijde buis verlengd. Als nu een gasbel afgevoerd wordt, wordt de lengte daarvan gemeten op het oogenblik, dat de onderkant van de gasbel op gelijke hoogte is met het kwikoppervlak in de wijde buis.

Hieronder volgt een overzicht van een vulling (op 30 Juni 1917), die als voorbeeld genomen is, omdat daarbij het constateeren en localiseeren van een lek voorkomt.

Den vorigen dag was de piëzometer leeggepompt; daarna was deze, ook des nachts, aan de koolbuis (droogbatterij) blijven staan.

Zaterdag 30 Juni 1917.

Nadat er paar malen gepompt was, werd waargenomen:
tijd 9 u 22 m lengte van de gasbel 0.4 cm.

Dit is te veel, vermoedelijk is er een lek, daarom worden de kranen O en K gesloten. Na een slag met de pomp, waarbij dus alleen de pomp leeggepompt wordt:

9 u 47 m	0.2[5] cm.

Nu wordt de kraan K geopend om de stookbuizen A te onderzoeken:

9 u 52 m	0.3 cm
57	0.2

Kraan K wordt gesloten en nu, om 9 u 58 m, kraan O geopend, waarmede de piëzometer weer aangesloten wordt:

10 u 3 m	4 cm
8	5

Het lek is blijkbaar achter kraan O. Daarom wordt om 10 u 10 m de piëzometer met de kraan van de kraanbuis afgesloten:

10 u 15 m	1.8 cm
20	0.4

Om 10 u 21 m wordt de piëzometer aangesloten:

10 u 26 m	5 cm.

Een soldeerplaats van den staalcapillair, die er slecht uitziet, wordt met lak bedekt om te zien of hierin de oorzaak te zoeken is:

10 u 44 m	7 cm
49	3.5
54	2
59	1.5

Nadat het lak er afgeschrapt was:

11 u 19 m	1.5 cm.

De piëzometer wordt met lucht gevuld en het lek in de soldeerplaats gemaakt. Om 12 u wordt weer begonnen met leegpompen:

12 u 44 m	20 cm
53	13
58	6
1 u 3 m	4.5
9	3

De koolbuis wordt aangezet:

1 u 14 m	1 cm
20	0.3^5

De stookbuizen worden ook aangesloten:

1 u 32 m	0.3 cm
44	0.1^5
2 u 5 m	0.4
15	0.0^5
30	nihil.

Nu wordt de zuurstof bereid en verzameld in het bolletje I. Nadat eerst een paar slagen met de pomp zijn gedaan om de eerste hoeveelheid zuurstof af te pompen (alleen het middelste gedeelte van de zuurstof wordt gebruikt) wordt de piëzometer om 4 u 50 m gevuld met zuurstof onder 5 cm kwikdruk om daarmede te spoelen. Om 5 u begonnen met leegpompen:

5 u 32 m	8 cm
37	8

Hierna wordt de koolbuis aangezet:

5 u 43 m	4.5 cm
9 u 12 m	0.1
28	0.1

Om 9 u 38 m gevuld tot 7 cm kwikdruk om te spoelen; om 9 u 51 m begonnen met pompen:

10 u 40 m	7 cm.

De koolbuis wordt aangezet:

10 u 48 m	4 cm
11 u 2 m	0.8
14	0.4
25	0.3
47	0.1

Hierna voor de derde maal gevuld om te spoelen, onder 6 cm kwikdruk:

12 u 20 m	6 cm
26	3.7
30	1.3
37	0.9
52	0.5

Om 12 u 55 m begonnen met de definitieve vulling; deze is klaar om 1 u 22 m.

Ter beoordeeling van de hoeveelheid lucht, die werd weggepompt met een slag van de luchtpomp, diene dat gevuld werd de piëzometer met groot reservoir van 2 l., zoodat het geheele systeem een inhoud had van 5 à 6 l. Tusschen twee opgegeven tijden is er niet gepompt, zoodat niet alleen op de lengte van de gasbel, maar ook op het tijdsverloop gelet moet worden. Het spoelen met zuurstof geschiedt om eventueele lucht, die zich nog aan den glazen wand mocht bevinden, los te krijgen.

Na de vulling wordt de kraanbuis afgesloten en de piëzometer, met de kraanbuis er aan, van het vultoestel losgemaakt. De kraanbuis sluit nu de zuurstof in den piëzometer van de buitenlucht af. Wordt nu de piëzometer verticaal gezet, dan sluit het kwik in de U-buis de zuurstof af en de kraanbuis kan er af genomen worden.

HOOFDSTUK III.

DE METINGEN.

A. VOORBEREIDING. AFMETINGEN VAN DE PIEZOMETERS.

Om den piëzometer gemakkelijk in de persbus te kunnen zetten, wordt hij met een speciaal daarvoor bestemden beugel opgehangen aan een koord, dat over een katrol geslagen is, aan het plafond boven de persbus bevestigd. Aan de tap van de U-buis wordt een glazen buisje met slijpstuk bevestigd, dat met behulp van een gummi slang aan een glazen trechter verbonden is. Hiermede wordt er zooveel kwik bijgeschonken, dat de U-buis bijna geheel gevuld is. Het kwik in de persbus is tot aan den rand omhooggeperst en nu laat men den piëzometer zoover zakken, dat het uiteinde van de U-buis vlak boven het oppervlak van het kwik in de persbus is. Verwarmt men nu met een Bunsenschen brander het groote reservoir totdat de druk van de zuurstof het kwik uit de U-buis drijft, dan kan men met één handbeweging den piëzometer zoover in het kwik in de persbus dompelen, dat de overdruk van het kwik het ontsnappen van de zuurstof belet. Zoodoende blijft er geen lucht in de U-buis, die bij de metingen op de een of andere manier in het groote reservoir zou kunnen komen.

Nadat het kwik in de persbus in de hoogte gedreven is, wordt de verbindingskraan gesloten en het kwikreservoir luchtledig gepompt. Als dan de piëzometer in het kwik is

gedompeld, wordt de verbindingskraan weer geopend, het kwik wordt in het reservoir gezogen en de piëzometer zakt langzaam in de persbus. Is het staalstuk op de persbus gekomen, dan wordt de lucht weer toegelaten en de persbus dichtgeschroefd. Nu moet de lucht, die zich om den piëzometer in de persbus bevindt, nog worden verwijderd [1]). Daartoe wordt de piëzometer op een druk van enkele atm. gebracht en dan de moer, waarmede het staalstuk is vastgeschroefd, een beetje losgeschroefd. Zoodra er kwik te voorschijn komt, is de lucht er uit en wordt de moer weer aangezet.

Het deel van den piëzometer, dat eigenlijk voor de meting van de isothermen dient, is het kleine reservoir, dat daarom ook wel piëzometer genoemd wordt. Daarin bevindt zich gedurende de meting de hoeveelheid gas, waarvan druk, volume en temperatuur gemeten worden. Het groote reservoir dient om de totale hoeveelheid gas, waarvan een deel (bij elk „isothermpunt'' — hieronder wordt verstaan de waarnemingen bij telkens één toestand met bepaalde druk, volumen en temperatuur — is dit een andere gewichtshoeveelheid) bij de metingen gebruikt wordt, te bevatten. Met behulp van een cylinder met samengeperste lucht wordt het kwik uit het reservoir van de persbus in de persbus zelf geperst en komt dan tegelijkertijd door de U-buis in het groote reservoir. De zuurstof, die zich daarin bevindt, gaat er uit

---

1) Dit geschiedt voor het geval, dat er, terwijl de toestellen onder druk staan, een lek ontstaat in dat gedeelte van den piëzometer, waarin zich de zuurstof bevindt. In dat geval wordt de toevoer van het kwik in de persbus afgesloten, zoodat tegelijk de lucht in de luchtbus, die voor het op druk brengen dient, is afgesloten. Dan zou echter de bovenbedoelde lucht het kwik, dat zich in de persbus om den piëzometer bevindt, in den piëzometer persen (waar het bij de soldeerplaatsen van de koppelstukken kan komen en deze bederven) zoodat het door het lek naar buiten geperst werd.

en wordt samengeperst in den steel, den staalcapillair, den glazen capillair en het kleine reservoir. Er wordt dus voortdurend gewerkt met eene veranderlijke gewichtshoeveelheid gas. (Dit is onvermijdelijk doordat de metingen bij lage temperatuur geschieden; werd met een standvastige hoeveelheid gewerkt, dan zou het geheele toestel of in ieder geval toch het grootste gedeelte van het toestel, waaronder het verplaatsbare kwikoppervlak, dat het gas afsluit, op lage temperatuur gehouden moeten kunnen worden). Om de hoeveelheid, waarmede gewerkt is, te kunnen bepalen, moet het volumen van de rest, herleid tot een druk van één atmosfeer, afgetrokken worden van het geheele volumen, óók bij 1 atmosfeer (dit is het zoogenaamde normaalvolumen, dat hieronder besproken zal worden). Dat volumen van de rest kan gemeten worden als het kwik zoover omhoog geperst wordt, dat het in het verdeelde stuk van den steel staat. Voor de berekening dient de nauwkeurige calibratie van de verschillende gedeelten. De steel werd bij de metingen, behoudens een enkele uitzondering, die te wijten was aan de lage kamertemperatuur tengevolge van de strenge vorst, op een temperatuur van 20° C. gehouden en in verband daarmede moet voor de herleiding van het volumen tot dat bij een druk van een atmosfeer de isotherm van 20° C. bekend zijn. Vandaar dat deze eerst bepaald wordt. Voor het uitzonderingsgeval moest de isotherm van 15° C. bepaald worden.

Hoe grooter nu het volumen van den steel enz. is ten opzichte van het volumen van het kleine reservoir, des te meer kan de gewichtshoeveelheid veranderd worden en des te meer isothermpunten kunnen met één vulling worden gemeten. Vandaar dat de steel ongeveer 50 cm lang genomen werd, langer dan gebruikelijk was. Bij het bepalen van de afmetingen moet echter de nauwkeurigheid van de

proef niet uit het oog verloren worden. Daarbij moet worden uitgegaan van het volumen van het kleine reservoir. Vaststellende, dat de calibratie tot op $\frac{1}{4000}$ nauwkeurig moet zijn en dat het mogelijk is, deze tot op 1 mm^3 nauwkeurig te verrichten, kan het volumen daarvan op minstens 5 cm^3 worden bepaald. De calibratie van den steel is echter het moeielijkste en doordat het volumen van het daarin aanwezige gas (hoe minder dit is, des te kleiner is natuurlijk de fout) afgetrokken wordt van het normaalvolumen, gaat de fout met dezelfde absolute grootte over op het volumen in het kleine reservoir, als de temperaturen van beide gelijk zijn. (Bij lage temperaturen is dit veel gunstiger omdat dan bij dezelfde druk de dichtheid met het dalen van de temperatuur sterk toeneemt en de op het volumen van het gas in het kleine reservoir overgebrachte fout in dezelfde mate afneemt). Omdat het niet mogelijk is de absolute fout van de steelcalibratie niet boven 1 mm^3 te laten komen, volgt daar dus uit dat, zal aan de nauwkeurigheid van de proeven geen afbreuk gedaan worden, de inhoud van het kleine reservoir grooter genomen moet worden. Aan den anderen kant mogen de afmetingen niet te groot genomen worden met het oog op de afmetingen van den cryostaat, waardoor de nauwkeurige temperatuurmeting in gevaar gebracht zou worden en zoodoende werd het meest geschikte volumen van het kleine reservoir vastgesteld op 10 cm^3. Voor zoover het mogelijk was, werd dit dan ook steeds gebruikt.

Uitgaande van het volumen van hetzelfde kleine reservoir volgt, dat wanneer de isothermen bij lage temperatuur gemeten worden, dat dan door de zooveel grootere dichtheid van de zuurstof bij overeenkomstigen druk meer gas noodig is dan bij de gewone temperatuur. Om aan deze voorwaarde te kunnen voldoen, is het noodig over een groot reservoir van grooteren inhoud te kunnen beschikken, vandaar dat

twee piëzometers gebruikt werden; van den eenen had het groote reservoir een inhoud van ca. 500 cm^3, van den anderen een inhoud van ca. 2000 cm^3. Dit laatste volumen zelfs zou echter bij de hoogste drukken, gecombineerd met de laagste temperaturen, niet voldoende gas voor de metingen kunnen bevatten en omdat deze afmetingen van de groote reservoirs samenhangen met die van de twee aanwezige persbussen, is het dan ook alleen maar mogelijk onder die omstandigheden metingen te doen, door de afmetingen van het kleine reservoir te verkleinen. Vandaar dat voor deze metingen een klein reservoir van 5 cm^3 gebruikt werd. In verband met hetgeen zooeven over de dichtheid gezegd is, is hiertegen, wat de nauwkeurigheid betreft, geen bezwaar.

B. UITBREIDING VAN HET ONDERZOEK.

Zooals reeds in het vorige Art. gezegd is, is de bepaling van de isotherm van 20° C. noodig voor het berekenen van alle overige metingen; bovendien is ze bestemd om, in verband met de isotherm van 0° C., den uitzettingscoëfficiënt tusschen 0° C. en 20° C. te bepalen, die noodig is voor de berekening van het normaalvolumen. In verband met de bij 20° C. nog normale dichtheid is de nauwkeurigheid, zooals in art. A is uiteengezet, bij deze isotherm het kleinste, terwijl het juist gewenscht is, deze zoo groot mogelijk te hebben, omdat de fouten ook overgaan in de overige isothermen.

De verschillende stukken, waaruit de isothermen bij de lage temperaturen bestaan, moeten natuurlijk goed aansluiten. Is dit niet het geval, dan wijst dit op onnauwkeurigheden, ontstaan door het gebruik van verschillende piëzometers en moeten deze worden opgespoord. Bij de lage temperaturen is het door de grootere kromming echter moeielijk te zien of de aansluiting goed is, daarentegen bij 20° C. en 0° C. is de kromming gering en is het dus beter te zien. De

isotherm van 20° C. kan ineens bepaald worden, zonder dat een tweede groot of klein reservoir noodig is. Dit is natuurlijk veel minder bewerkelijk, maar heeft het nadeel, dat de contrôle, die in het bij elkaar aansluiten van de verschillende gedeelten gelegen is, gemist wordt. Om dat bezwaar te ondervangen, werden — bij dit onderzoek voor het eerst — ook met den anderen piëzometer punten van de isotherm van 20° C. bepaald, al was het in verband met den hoogen druk niet doenlijk, deze ver uit elkaar te nemen. Toch waren deze punten voldoende ver uit elkaar gelegen om een oordeel over de isotherm te kunnen vellen. De pv_A-waarden, bepaald met den piëzometer van ca. 500 cm³ gaven een aaneengesloten isotherm, de pv_A-waarden bepaald met den piëzometer van ca. 2000 cm³ eveneens, maar beide isothermen stemden niet met elkaar overeen. Omdat de afwijking tusschen de beide isothermen te groot en te systematisch was, kon moeielijk aan een waarnemingsfout gedacht worden. Het stuk, bepaald met den grooten piëzometer, was echter te kort, dan dat met zekerheid gezegd kon worden of het evenwijdig liep, dan wel een andere helling vertoonde. Een stelselmatige fout bij een van de twee piëzometers of bij beide zou dus in het eerste geval een constanten, in het tweede geval een veranderlijken invloed moeten hebben.

Tot de eerste groep van fouten, die betrekking hebben op het normaalvolume van het gas (bij 20° C. wordt bij uitzondering voortdurend met dezelfde gewichtshoeveelheid gas gewerkt) zou gerekend kunnen worden een calibratiefout van de groote reservoirs [1]) of het achterblijven van een deel van de zuurstof tusschen het kwik en den wand

---

[1]) Alleen bij het groote reservoir was een calibratiefout te verwachten omdat de waarde daarvan zoo groot zou moeten zijn, dat deze bij de andere onderdeelen, door de zooveel kleinere afmetingen, reeds bij de ruwste bepaling zou moeten blijken.

van het groote reservoir. Een contrôlecalibratie van de groote reservoirs gaf dezelfde uitkomst als de oorspronkelijke en deed de eerste mogelijkheid vervallen. Eene berekening van den invloed van een absorbtie op de oppervlakte van het glas, uitgevoerd voor de inwendige oppervlakken van de twee piëzometers, deed de tweede mogelijkheid zeer onwaarschijnlijk worden, terwijl een practisch onderzoek [1]) niet den minsten grond voor deze onderstelling opleverde.

Tot de fouten met veranderlijken invloed zouden in hoofdzaak gerekend moeten worden volumenfouten in dat deel van den piëzometer, dat de zuurstof in samengedrukten toestand bevat. Door het veranderlijk volumen van de zuurstof verandert dan de invloed van de fout. In de eerste plaats zou dan gedacht moeten worden aan holten tusschen het glas en de daaraan gesoldeerde koppelstukken, maar rechtstreeks was daarvan niets te vinden.

In de tweede plaats kwamen de calibraties van het kleine reservoir in aanmerking, maar ook hierbij was niets onregelmatigs op te merken. Om zeker te zijn, dat er geen waarnemingsfouten zouden kunnen zijn, werden de metingen herhaald; ze leverden hetzelfde resultaat op. Ten einde de kwestie tot oplossing te kunnen brengen, was het nu noodig het materiaal uit te breiden, met behulp van zooveel mogelijk gewijzigde toestellen en daarom deed ik waarnemingen met den piëzometer met groot reservoir van 500 cm^3, waarvan de top dichtgeschroefd was en eveneens met den piëzometer

---

[1]) Hierbij werd de piëzometer voorzien van een korte capillair, die met een kraantje afgesloten werd, de piëzometer in de persbus onder een druk ongeveer van 60 atm. gebracht en, terwijl het kwik in den steel onder druk stond en de kwiktoevoer afgesloten was, het kraantje geopend en weer gesloten. Nadat het kwik in het groote reservoir omlaag gebracht was, was volumenometrisch geen volumenverandering van de zuurstof aan te toonen.

met groot reservoir van 2000 cm^3, maar voorzien van een klein reservoir van 36 cm^3, dat even wijd was als dat van 10 cm^3, doch veel langer. Dat zich hiertegen geen bezwaren van practischen aard verzetten, was te danken aan het feit, dat bij 20° C. het kleine reservoir op dezelfde manier op standvastige temperatuur gehouden wordt als de steel.

De metingen met den grooten piëzometer gaven hetzelfde resultaat als bij de vorige metingen, maar die met den kleinen, dichtgeschroefden piëzometer gaven de verrassende uitkomst, dat het daarmede verkregen resultaat tusschen die van de twee vorige metingen inlag. Dat de verschillende isothermen bij grootere dichtheid divergeeren, zou kunnen wijzen op een calibratiefout in den steel of in het kleine reservoir, maar ook bij latere calibraties bleek daarvan niets.

De eenige verklaring, die voor deze uitkomsten overblijft, is dan slechts te vinden door aan te nemen, dat er bij de koppelingen kleine volumina voorkomen, die een systematische fout teweegbrengen. De grootste invloed heeft deze bij den piëzometer met groot reservoir van 500 cm^3 met klein reservoir, omdat daarbij twee koppelingen zijn, een kleineren invloed bij denzelfden piëzometer zonder klein reservoir, omdat er dan één koppeling is, en den kleinsten invloed bij den piëzometer met groot reservoir van 2000 cm^3, ondanks de twee koppelingen, omdat het volumen daarvan zooveel grooter is. Die koppelingcorrectie is zeer klein en dus ligt het voor de hand, dat zij bij den piëzometer van 2000 cm^3 binnen de waarnemingsfouten zal liggen en de isotherm, daarmee bepaald, de juiste zal zijn. Door mijn vertrek uit Leiden ontbrak mij de gelegenheid, daaromtrent nader onderzoek te doen en moest dit door anderen worden voortgezet. Vermoedens in deze richting werden opgewekt door een bepaling van Boks met waterstof in een piëzometer met een groot reservoir van 600 cm^3 en door be-

palingen van PENNING met lucht in twee piëzometers, maar eerst nadat ook VAN URK en NIJHOFF met een piëzometer volgens het model van den gesloten waterstofmanometer overeenkomstige resultaten gekregen hadden, was er voldoende reden om deze verklaring als de goede te beschouwen.

Wordt volgens deze uitkomst te werk gegaan, dan moet aan de volumina van het kleine reservoir (dit is alleen het geval bij de isothermen van 20° C. en 15° C.; bij de isothermen bij andere temperaturen moet deze koppelingcorrectie bij den inhoud van den staalcapillair aangebracht worden) en van den steel een correctie voor de koppeling aangebracht worden. Daardoor vallen alle isothermen geheel samen. Die koppelingcorrectie heeft voor elke koppelplaats een bepaalde waarde, zoodat ze, wanneer ze eenmaal bekend is, onveranderd kan worden toegepast. De correctie varieert van 8 tot 10 mm^3.

C. HET NORMAALVOLUMEN.

Van de hoeveelheid gas, waarmede gewerkt wordt, moet het normaalvolumen — hieronder wordt verstaan het volumen, dat het gas inneemt bij een druk van 76 cm kwik en 0° C. — bekend zijn. Ten einde dit zoo nauwkeurig mogelijk te kennen en tevens om eene noodzakelijke contrôle op eventueel lekken bij de koppelingen te hebben (dit lekken kan zoo langzaam gebeuren, dat het aan de waarneming ontsnapt, al worden daar — zie Hoofdstuk I A, § 1, p. 6 — zooveel mogelijk voorzorgen tegen genomen) wordt bij iedere vulling van den piëzometer zooveel mogelijk het normaalvolumen vóór en nà de metingen bepaald.

De meting geschiedt ongeveer bij kamertemperatuur en atmosferische druk. De berekening van de normaalvolumina is uitgevoerd met behulp van de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC met gebruikmaking van

$$\alpha_N = \frac{1}{v_0}\left[\left(\frac{dv}{dt}\right)_p\right]_0^{20} = 0.0036746\ ^{1)} \quad \text{voor } p = 1.$$

De door deze isothermbepalingen opgeleverde waarde $\alpha_N = 0{,}0036757$ wijkt hiervan te weinig af, dan dat het noodig was, de berekeningen te herhalen.

§ 1. *Het toestel.*

Bij het bepalen van het normaalvolumen wordt gebruik gemaakt van een waterbad, bestaande uit twee cylindrische koperen vaten, waarvan de middellijnen ongeveer 10 cm verschillen. Het eene staat in het andere, zoodat de assen samenvallen. De tusschenruimte is met een ringvormig deksel afgesloten en het buitenste vat is met dik vilt bekleed. Het waterbad is zoo hoog, dat slechts een gedeelte van den steel van den piëzometer er buiten uit steekt. Aan voor- en achterzijde zijn op dezelfde hoogte drie vensters boven elkander aangebracht.

Bij vorige bepalingen waren de vensters met kit of piceïne in de sponningen vastgekit, maar deze methode had het groote bezwaar, dat er altijd lekken waren, het waterbad van binnen vochtig was en de vensters daardoor van binnen besloegen. Hiertegen was niets anders te doen, dan te wachten, tot het water weer verdampte. Ook in andere opzichten voldeed het toestel niet en daarom werd de constructie geheel veranderd.

Beide vaten werden van flenzen voorzien, zoodat de vensters met gummi pakking tusschen een ring konden worden vastgeschroefd. Bij het bevestigen van de flenzen kon er ook voldoende op worden gelet, dat de correspondeerende flenzen evenwijdig aan elkaar gemaakt werden.

---

[1]) Comm. N°. 117.

Ten einde het waterbad verticaal te kunnen stellen, werd het van drie voetschroeven voorzien, terwijl het bovendien nog voorzien werd van een ringvormig kogellager, zoodat het ten behoeve van de opstelling gemakkelijk om zijn as kan draaien. Om de vensters van beide vaten zoo goed mogelijk evenwijdig te kunnen stellen, staat het binnenste vat op twee pootjes, wier verbindingslijn de normalen der vensters loodrecht kruist, terwijl de stand van boven met een schroef geregeld kan worden.

Zooals in de volgende § nader besproken zal worden, moeten speciaal de onderste vensters van binnen- en buitenbak evenwijdig zijn. Met een kathetometer moet n.l., door de vensters en de waterlaag heen, een lengte gemeten worden. Om na te gaan of de vensters voldoende nauwkeurig evenwijdig waren, werd een schaalverdeeling in het waterbad geplaatst en nagemeten. Er bleek toen, dat de nauwkeurigheid voor het beoogde doel voldoende was, als de lengte beneden de 2 cm bleef; was de lengte grooter, dan moest een correctie van $+ 0.002$ cm per 1 cm lengte worden aangebracht.

§ 2. *De opstelling.*

Om het volumen van het gas onder de gegeven omstandigheden te kunnen meten, moeten temperatuur en druk zoo nauwkeurig mogelijk constant gehouden worden. Wat de temperatuur betreft, geschiedt dit door gebruik te maken van den vroeger beschreven thermostaat, waarvan het water van onderen in het waterbad stroomt en dit van boven verlaat. De temperatuur van het water wordt zooveel mogelijk gelijk genomen aan de kamertemperatuur, omdat dan de temperatuur onder en boven zooveel mogelijk gelijk is.

Reeds geruimen tijd vóór de meting van het normaal

volumen moet de temperatuur van het waterbad constant zijn, omdat de piëzometer in het binnenste vat in lucht hangt en daardoor niet spoedig de temperatuur aanneemt. Omdat het bovendien vrij lang duurt, voordat de temperatuur constant wordt, moet de thermostaat den vorigen dag zijn ingesteld en reeds 's morgens vroeg aan den gang worden gebracht. Toen het noodig was, op één dag twee normaalvolumina, van twee verschillende piëzometers, te bepalen, was dit dan ook alleen door zorgvuldige voorbereiding mogelijk.

Om de temperatuur te bepalen, worden aan het groote reservoir drie thermometers bevestigd, een onderaan (deze moet in verband met de plaats der vensters omgekeerd [1]) geplaatst worden), een in het midden en een bovenaan. Hiervoor werd gebruik gemaakt van in 0°.1 C. verdeelde thermometers, die werden afgelezen tot op 0°.01 C. De correcties van deze thermometers waren nagenoeg van graad tot graad bepaald ten opzichte van een in $^1/_{50}$ C. verdeelde kwikthermometer, die op de Phys. Techn. Reichsanstalt met een waterstofthermometer geijkt was, en daarna in een grafische voorstelling uitgezet. De piëzometer wordt opgehangen aan het deksel van het waterbad en dan daarin neergelaten; met wol worden daarna de openingen afgesloten. Een stuk van den steel steekt buiten het waterbad uit. Aan het gedeelte in het waterbad en aan het gedeelte er buiten, bij den staalcapillair en bij het kleine reservoir, dat in een vacuumglas met water staat, hangen eveneens in 0°.1 C. verdeelde thermometers. Deze nauwkeurigheid is hierbij niet noodig, maar bespoedigt het aflezen.

---

[1]) Hiermede moet bij het aanbrengen van de correctie rekening worden gehouden; door de lengte van de kwikdraad verandert de correctie in de richting van positief naar negatief. Bij de metingen werd daarom steeds van denzelfden thermometer gebruik gemaakt.

De thermometers moeten zoo bevestigd zijn, dat zij door de vensters heen zijn af te lezen; een lat waarop de vensters zijn aangeteekend en die naast den piëzometer gezet wordt, maakt dit gemakkelijk. De bevestiging geschiedde, in afwijking van de vroeger gevolgde methode (waarbij gummi ringen gebruikt werden, die op de meest ongeschikte oogenblikken konden breken), met behulp van cirkelvormig gebogen platte veeren[1]; bij elken piëzometer hoort een stel van zes stuks. Deze zijn zekerder in het gebruik en bovendien gaat het daarmede vlugger.

De zuurstof in den piëzometer is afgesloten door het kwik, dat zich in beide beenen van de U-buis bevindt. Het buitenste- of open been wordt door een daarvoor geconstrueerde buis (die er met een gummislang en een slijpstuk aan bevestigd is en buiten het waterbad uitsteekt) verbonden, zoowel met een barometer als met een glazen luchtreservoir, dat in ijs is geplaatst. Alles samen vormt een afgesloten systeem en door nu den inhoud van het reservoir groot genoeg te nemen ten opzichte van het gedeelte van het systeem, dat zich in de kamer bevindt, kan de invloed van de schommelingen van de kamertemperatuur op den druk voldoende worden opgeheven.

Met behulp van een nauwkeurigen kathetometer wordt nu het hoogteverschil van de kwikmenisci in de U-buis en dat van de menisci in den barometer gemeten. Het eerste moet gebeuren door de onderste vensters van het waterbad heen en daarom moeten deze goed evenwijdig zijn. Door het achterste venster worden de menisci verlicht. De kijker van den kathetometer moet daartoe op alle vier de menisci zijn

---

1) Een groote en een kleine veer zijn in het midden van de bocht plat tegen elkaar geklonken, zoodat de cirkels in hetzelfde platte vlak liggen; de groote veer sluit om den piëzometer, (die ter plaatse in een papier gewikkeld is), de kleine om den thermometer.

ingesteld; door de draaibare opstelling van het waterbad wordt de moeielijke instelling op de U-buis zeer vergemakkelijkt. Indien het mogelijk is, de hoogten der menisci in de U-buis ongeveer gelijk te maken, is dit met het oog op de capillaire depressie aan te bevelen; in het algemeen mag men tevreden zijn, als top en rand goed waar te nemen zijn, want de U-buis is gewoonlijk al vuil, nadat de piëzometer één keer in de persbus gestaan heeft.

§ 3. *De meting.*

De waarnemingen van de U-buis dienen zoowel voor de bepaling van het volumen als van den druk en daarom werden zij ingesloten tusschen twee waarnemingen van den barometer, met dien verstande, dat in het geheel vijf waarnemingen van de U-buis en zes van den barometer gedaan werden. Vóór en na elk van deze waarnemingen werden de betreffende thermometers[1]) in tegengestelde volgorde afgelezen. Om een overzicht van de meting te krijgen, volgen hier de waarnemingsgetallen van één barometerwaarneming en één U-buiswaarneming, ontleend aan de normaalvolumenbepaling N°. 12*a*.

BAROMETER II.

onderste thermometer 19°.22
bovenste „ 20°.32

bovenste meniscus, top	89.0$\underline{22}$	— 2.7	3 u. 45 m.
„ „ rand	88.9$\underline{18}$	— 3.0	
onderste „ top	12.7$\underline{10}$	— 4.8	
„ „ rand	12.5$\underline{36}$	— 3.2	

onderste thermometer 19°.22
bovenste „ 20°.30

1) Bij den barometer zijn twee thermometers geplaatst, een onder en een boven. Hierbij behoeft de volgorde niet omgekeerd te worden bij het aflezen, omdat het er slechts twee zijn.

Het middelste tabelletje heeft betrekking op den kathetometer; in de eerste kolom staan de aflezingen van den nonius van den kathetometer, in de tweede kolom de aflezingen van het waterpas van den kijker van den kathetometer. De nonius geeft $^1/_{50}$ mm aan; deze zijn niet herleid tot 0.01 mm, maar het waarnemingsgetal is opgegeven en om aan te geven, dat het $^1/_{50}$ mm zijn is er een streep onder gezet. Als de kijker van den kathetometer is ingesteld op 50 cm, is de waarde van één schaaldeel van het gebruikte waterpas 0.008 cm.

PIËZOMETER II.

Thermometers.

onder aan het groote reservoir	t_1	18°.05
midden „ „ „ „	t_2	18°.05
boven „ „ „ „	t_3	18°.10
bij den steel in het waterbad	t_4	18°.32
„ „ „ buiten „ „	t_5	19°.55
bij den staalcapillair	t_6	19°.50
bij het kleine reservoir . . .	t_7	18°.17

U-buis.

	streep 2.2	20.4$\underline{20}^5$	— 5.5	
meniscus in het buitenste been	top	20.3$\underline{48}$	— 6.0	
	rand	20.2$\underline{10}$	— 5.2	3 u. 56 m.
	streep 1.2	19.4$\underline{20}$	— 4.6	
meniscus in het binnenste been	top	19.3$\underline{30}$	— 4.6	
	rand	19.2$\underline{18}$	— 5.0	

Thermometers.

t_7	18°.20
t_6	19°.55
t_5	19°.60
t_4	18°.34
t_3	18°.10
t_2	18°.04⁵
t_1	18°.04⁵

Voor deze kathetometerwaarnemingen geldt hetzelfde als voor die van de U-buiswaarnemingen.

§ 4. *De Berekening en de Uitkomsten.*

Voor de berekening is de methode gevolgd, zooals deze beschreven staat in § 8 van Comm. N°. 78. Ten einde zooveel mogelijk eenheid te krijgen, werd een schema in tabelvorm ontworpen, volgens hetwelk de berekening systematisch kan gebeuren. Dit schema werd hectografisch vermenigvuldigd en zoo gebruikt. Het wordt tegenwoordig nog gebruikt. Sedert is deze methode van schema's in tabelvorm verder uitgebreid en omvat ook de later volgende isotherm-berekeningen.

Bij het meerendeel der isothermmetingen werd het normaal-volumen vóór en nà de metingen bepaald. In dat geval stemden de twee uitkomsten tot op minder dan $\frac{1}{10.000}$ met het gemiddelde overeen. De resultaten, voor zoover zij in dit proefschrift gebruikt zijn, zijn in de volgende tabel I vereenigd.

TABEL I.

Normaalvolumen vóór de meting.	Series met temp. tusschen ( ).	Normaalvolumen na de metingen.	Opmerkingen.
1*a*. 523.80	I (20), II (0)	1*b*. 525.12 *	* na $2^1/_2$ maand.
2*a*. 1832.8	III (0), IV (20)	2*b* niet bepaald *	* het kleine reservoir gesprongen.
7*a*. 567.77	VII (15)	7*b*. id. *	* top lek.
8*a*. 566.35	VIII, IX (20)	8*b*. id. *	* top lek, deze dichtgeschroefd en gemeten; daardoor ontbreekt 9*a*'.
9*a*'. ontbreekt	X (20)	9*a*''. 566.30	
9*a*''. 566.30	XI, XII (20)	9*b*. 566.54	
10*a*. = 9*b*. 566.54	XIII (15), XIV (0)	10*b*. niet bepaald *	* klein reservoir des nachts gesprongen.
	XV (−40), XVI (−80)		
11*a*. 539.17	XVII (— 102,5)	11*b*. 539.18	
	XVIII (— 110)		
	XIX (— 114),		
	XX (— 116)		
	XXI (— 117)		

12*a*. 1880.9 *	XXII (— 102,5) XXIII (— 110) XXIV, XXV (—114) XXVI, XXVII (— 116) XVIII (— 117)	12*b*. 1880.6	* na No. 12*a* en vóór de meting de top lek.
13*a*. 1880.6	XXIX (— 40) XXX (— 80) XXXI (20)	13*b*. 1880.4	
14*a*. 1820.6	XXXIII (— 114) XXXIV (— 117) XXXV (— 116)	14*b*. 1820.3	
15*a*. 1882.36	XXXVI (— 116) XXXVII (— 117) XXXVIII (— 110) XXXIX (— 114)	15*b*. 1882.58	
16*a*. 521.94	XL (— 116) XLI (— 110) XLII (— 116) XLIII (— 117) XLIV (— 102.5) XLV (— 117) XLVI (— 80)	16*b*. 521.91	
19*a*. 513.01	LI (20) *	19*b*. 512.94	* top dichtgeschroefd.

Bij het eerste normaalvolumen is een volumenvermeerdering geconstateerd, die buiten de nauwkeurigheid van waarneming valt. Ik heb gemeend, deze in verband te moeten brengen met den langen tijd, die tusschen de twee bepalingen verloopen is. In dien tijd kan de petroleum, waarmede de olieglaasjes om de koppelingen gevuld waren, in de fibre pakking, of tusschen de pakking en het glas opgezogen zijn en in den piëzometer verdampt.

PENNING (Proefschrift, Leiden) schrijft de volumenvermeerdering toe aan vocht, dat zich in de fibre pakking zou bevinden en daaruit verdampen, en baseert deze meening op proeven, die hij daarover genomen heeft. Hoewel er een en ander aan te voeren is, dat tegen deze meening pleit, één ding volgt genoegzaam uit bovenstaande tabel: indien de metingen vlug verloopen, zoodat de tweede bepaling spoedig [1]) op de eerste volgt, dan treedt het verschijnsel niet op.

D. DE TEMPERATUUR.

De temperaturen van de isothermen van 15° C. en 20° C. werden verkregen en constant gehouden door den thermostaat, die in Hoofdstuk I, C beschreven is. Daarbij splitst de buis, die het water aanvoert, zich in tweeën en stroomt dit door de watermantels, die om den steel en om het kleine reservoir gezet zijn. Indien de kamertemperatuur niet te veel verandert, is het mogelijk, de temperatuur tot op enkele honderdste graden constant te houden.

Voor de temperatuur van 0° C. werd gebruik gemaakt van geschaafd ijs [2]), dat in een groote bloempot (middellijn ongeveer 60 cm) gedaan werd en telkens aangestampt. Het

---

1) Gemiddeld was bij de metingen de tusschenruimte een week.

2) Zie Comm. N°. 27, Pl. II, fig. 8.

smeltwater kon daarbij van onderen wegloopen, zoodat het ijs droog bleef. De bloempot was omgeven door een bordpapieren mantel, die van onderen goed afsloot, zoodat daardoor de bloempot in een koude luchtmantel stond.

De temperaturen van —40° C. en —80° C. werden verkregen door vloeibaar chloormethyl, dat zich in den vroeger beschreven cryostaat (Hoofdstuk I, D.) bevond, onder lagen druk te brengen. Om daarmede van de eerste temperatuur op de andere over te gaan, moet de druk verlaagd worden en de vloeistof door het verkoken afkoelen. Hierdoor daalt de vloeistofoppervlakte in den cryostaat sterk, zoodat daarmede van te voren rekening dient gehouden te worden, omdat gedurende de proeven het vloeibare gas in den cryostaat (met het oog op den tijd, dien het kost) moeielijk kan worden bijgevuld.

De temperaturen van —102°.5 C., —110° C., —114° C., —116° C. en —117° C. werden verkregen door gebruik te maken van vloeibaar ethyleen, dat zich bij de eerste temperatuur onder atmosferischen druk, bij de andere onder telkens lageren druk bevindt.

De lage temperaturen werden gemeten met behulp van een weerstandthermometer. Het was mogelijk, ze tot op 0°.01 C. constant te houden, door met de regelkraan de druk heel weinig te veranderen, zoodra de temperatuur veranderde.

Op de glazen capillair, die het kleine reservoir met het andere gedeelte van den piëzometer verbindt, is dicht bij het reservoirtje een merkstreep geëtst. Het volumen van het kleine reservoir is tot daar toe gerekend. Dit gedeelte moet altijd in de vloeistof van den cryostaat zijn. Het verdere — en grootste — gedeelte van den glazen capillair is voor een klein gedeelte in het vloeibare gas en verder in den damp er boven. Hierin stijgt de temperatuur snel met de

hoogte, zoodat ze voor den capillair moeielijk te bepalen is. Om daaraan tegemoet te komen, wordt gebruik gemaakt van een heliumthermometertje, waarvan het reservoir een glazen buis van ongeveer 0,7 cm middellijn is. Deze is ongeveer zoo lang gemaakt als de glazen capillair en wordt met het ondereinde op dezelfde hoogte gezet met het merkteeken op den glazen capillair.

E. DE DRUK.

De drukken worden gemeten met den gesloten waterstofmanometer, beschreven in Hoofdstuk I, B. In het ongunstigste geval, nl. als het kwik boven in den steel staat, is het nog mogelijk, een nauwkeurigheid van $\frac{1}{4000}$ te bereiken, mits de afleesfout niet meer dan 0.1 mm bedraagt.

De moeielijkheid van het werken met hoogen druk is om het geheele systeem van toestellen, leidingen, kranen enz. vrij van lekken te houden; om deze zoo gemakkelijk mogelijk te vinden, zijn alle verbindingen en kranen in oliebakken geplaatst.

De kamertemperatuur is van grooten invloed op den druk, door de verandering, die de druk ondergaat van de temperatuurverandering van het dikwandige stalen vat (Hoofdstuk I, A, § 2), waarin het kwik bewaard wordt. Vandaar dan ook, dat hierbij een thermometer gehangen wordt om voortdurend de temperatuur te kunnen controleeren.

Het op druk brengen moet langzaam gebeuren met het oog op het stroomen van het kwik door de U-buis; gaat dit langzamer dan het binnenstroomen in de persbus, dan kan de piëzometer door de groote opwaartsche druk breken. Ook stijgt bij snel opvoeren van den druk de temperatuur van het toestel te veel, zoodat het erg lang duurt, voordat het temperatuurevenwicht zich heeft hersteld. Het vlugste bleek

dit te gaan bij verlagen van den druk, vandaar dat bij de metingen gewoonlijk de punten met den hoogsten druk het eerst gemeten zijn.

F. DE ISOTHERMMETING.

De twee thermostaten, die rechtstreeks voor de isothermmetingen dienen, moeten den dag van te voren in werking zijn; zijn ze dien dag niet in gebruik, dan moeten ze worden ingesteld op de temperatuur van 20° C. De steel van den piëzometer heeft namelijk bij alle metingen de temperatuur van 20° C., omdat bij die temperatuur de isotherm bekend is, die noodig is voor het herleiden van de volumina. De metingen doen bij een andere steeltemperatuur dan 20° C., beteekent dan ook het bepalen van de isotherm bij die temperatuur. Is, wat in den regel het geval is, de kamertemperatuur veranderd en dus het temperatuurverschil met den steel, dan moet de thermostaat opnieuw geregeld worden.

Den dag van de isothermmeting worden 's morgens vroeg de thermostaten in werking gezet en, zoo noodig door kokend water in het groote vat te schenken, op ongeveer de juiste temperatuur gebracht. Hoewel zij zich verder automatisch zelf instellen, moet men toch goed met de eigenaardigheden van de thermostaten bekend zijn om een goed constante temperatuur te krijgen en moet er voortdurend aandacht aan gewijd worden. Terwijl zij zich instellen, worden de toestellen op druk gebracht. Wordt van den cryostaat gebruik gemaakt, dan herstelt het temperatuurevenwicht zich vlugger dan bij de andere temperaturen. Men moet evenwel zorgen, dat bij gebruik van een cryostaat de temperatuurverandering niet te vlug gaat, omdat deze anders met den weerstandthermometer niet te volgen is.

Met het oog op de grootere nauwkeurigheid is zooveel mogelijk van een klein reservoir van 10 cm^3 gebruik gemaakt,

omdat dit in verband met de afmetingen van den cryostaat zoo groot mogelijk is. De inwendige middellijn van de dikwandige buis, waar uit het gemaakt is, kan met het oog op den grooten druk niet grooter genomen worden, omdat een al te groote wanddikte met het oog op de temperatuursveranderingen [1]) waaraan het is blootgesteld, niet wenschelijk is. Voor het vergrooten van den inhoud blijft dus alleen de lengte over en deze kan niet te groot worden in verband met de hoogte van de vloeistof in den cryostaat, die gedurende de proeven steeds kleiner wordt. Daarbij zou het kleine reservoir spoedig boven de oppervlakte van het bad komen, zoodat de metingen zouden moeten worden onderbroken. Ook voor de temperatuurmeting mag de lengte van het kleine reservoir niet veel grooter zijn dan die van den weerstandthermometer, die er aan bevestigd wordt.

De keuze van het groote reservoir hing dan vervolgens af van de dichtheid van de zuurstof, die bereikt moest worden. Bij gewone temperatuur en bij de lagere temperaturen (in dit geval alleen bij de lagere drukken) was de dichtheid nog te klein dan dat van het groote reservoir van 2000 cm^3 [2]) gebruik gemaakt kon worden. Bij de lage temperaturen en dan bij grooteren druk kan dit groote reservoir wel gebruikt worden, maar tusschen die twee gebieden in is het noodig het groote reservoir van 500 cm^3, voorzien van een klein

---

1) Voordat het vloeibare gas van het bad in den cryostaat gedaan wordt, moet deze worden „koud'' geblazen. Dit gebeurt door er gas door te blazen, dat eerst in een spiraal, die in vloeibare lucht geplaatst is, wordt afgekoeld. Dit moet geruimen tijd gebeuren, zoodat men de zekerheid heeft dat het dikwandige reservoir voldoende is afgekoeld. Is dit niet het geval, dan is de kans op springen bij het inschenken van het vloeibare gas heel groot.

2) Volgens gewoonte wordt dit aangegeven met een inhoud van 2000 cm^3, maar uit Tabel II blijkt, dat dit getal in werkelijkheid te groot is.

reservoir van 5 cm^3, te gebruiken. Bij de laagste temperaturen en de hoogste drukken is het groote reservoir van 2000 cm^3 niet groot genoeg, zoodat het kleine reservoir vervangen moet worden door een van 5 cm^3. Om tot den druk van 60 atm. te kunnen gaan zou zelfs een klein reservoir van nog kleineren inhoud noodig geweest zijn. Daarbij wordt de nauwkeurigheid echter te klein, zoodat dit niet gedaan is.

Bij het kiezen van de verschillende isothermpunten is zooveel mogelijk gelet op een regelmatige verandering van de dichtheid, omdat deze bij de lagere temperaturen veel sterker toeneemt dan de druk en in de grafische voorstelling niet de druk, maar de dichtheid als abscis genomen wordt. Met het oog op de aansluiting van de verschillende stukken, waaruit, in verband met de toestellen, de isotherm moet worden gevormd, is hiervan wel afgeweken en zijn de punten dichter bij elkaar genomen. Ook is het niet mogelijk, van te voren bij het vullen van den piëzometer de dichtheid vast te stellen, waarbij de meting kan beginnen. Dit zou trouwens ook maar alleen voor één temperatuur kunnen gebeuren, terwijl met een vulling bij verschillende temperaturen gemeten wordt.

In Tabel II is een overzicht gegeven van de verschillende drukgebieden, die met de verschillende vullingen bereikt zijn.

De watermantel van den steel is niet zoo lang, dat er een roerder in moet zijn om de temperatuur constant te houden. Met een thermometer boven en een onder bij den steel, voor zoover er zuurstof in is, is de temperatuur voldoende nauwkeurig bekend. Verder worden er twee thermometers bij den staalcapillair gehangen en een bij het kwikreservoir van de persbus. Bij de gesloten waterstofmanometer worden twee thermometers gebruikt, de eene is bevestigd bij het reservoirtje boven aan den steel, de andere bevindt zich aan den roerder.

De stand van het kwik in den steel van den manometer

TABEL II.

Serie.	Temp. (° C.)	Druk (atm.)	Groot res. (cm^3)	Klein res. (cm^3)
XV	— 40	21.1 — 41.8	500	10
XXIX	— 40	49.3 — 61.0	2000	10
XVI	— 80	21.0 — 33.5	500	10
XLVI	— 80	34.2 — 43.2	500	5
XXX	— 80	44.6 — 61.9	2000	10
XVII	— 102.5	20.1 — 26.9	500	10
XLIV	— 102.5	31.6 — 37.6	500	5
XXII	— 102.5	42.5 — 54.6	2000	10
XVIII	— 110	20.0 — 25.3	500	10
XLI	— 110	30.0 — 35.4	500	5
XXIII	— 110	39.0 — 56.7	2000	10
XXXVIII	— 110	56.2 — 60.9	2000	5
XIX	— 114	20.0 — 24.5	500	10
XXXIX	— 114	28.9 — 33.6	500	5
XXIV, XXV	— 114	38.0 — 52.5	2000	10
XXXIII	— 114	51.1 — 58.5	2000	5
XX	— 116	23.6	500	10
XL, XLII	— 116	22.3 — 32.6	500	5
XXVI, XXVII	— 116	37.5 — 50.4	2000	10
XXXV, XXXVI	— 116	50.5 — 55.1	2000	5
XXI	— 117	20.3	500	10
XLIII, XLV	— 117	22.3 — 34.1	500	5
XXVIII	— 117	37.2 — 49.5	2000	10
XXXIV, XXXVII	— 117	48.3 — 53.0	2000	5

wordt met het bloote oog tot op 0.1 mm afgelezen op de schaal, die op den steel geëtst is. Om het optreden van parallaxe te vermijden wordt van een stuk verfoelied spiegelglas gebruik gemaakt. De stand van het kwik in het peilglas van den manometer wordt ook afgelezen.

Bij de waarnemingen van den piëzometer wordt met een nauwkeurige kathetometer, van een oculairmicrometer voorzien (de trommelwaarde is voor denzelfden afstand bepaald), de plaats van top en rand van den meniscus bepaald ten opzichte van de aangrenzende strepen van de verdeeling, die op den steel geëtst is. Vóór en na de steelaflezing worden de thermometers in tegengestelde volgorde afgelezen. Voor elk punt van de isotherm wordt de steelaflezing tweemaal verricht, afgewisseld door een aflezing van den manometer, zoodat de steelaflezingen daartusschen ingesloten zijn. Ook wordt de stand van het kwik in het peilglas afgelezen, de overdruk van den heliumthermometer en, voor de berekening van den heliumthermometer, de aneroide barometer.

De waarnemingen [1]) vertoonen het volgende beeld.

12 Juli 1917.

metaalmanometer 61.64 atm.
kamertemp. manometervertrek 19°.27 C.
begintijd 4 u 11 m.

MANOMETER I.

aflezing op den steel	93.55
„ van het peilglas . . .	--

1) Ontleend aan Serie XXXVIII N°. 1.

PIËZOMETER I.

Thermometers.

aan den capillair	t_1	17°.80
	t_2	18°.04
boven bij den steel	t_3	20°.11
onder „ „ „	t_4	20°.15[5]
bij de persbus	t_5	17°.80

aneroide barometer 77.02 cm
heliumthermometer 7.9 „
peilglas persbus 23.5 „

streep 24.8	15.99
top	17.79
streep 24.9	19.66
rand	20.84
streep 25.0	23.22

Thermometers.

t_4	20°.16
t_3	20°.13
t_2	18°.20
t_1	17°.90

MANOMETER II.

enz.

geëindigd 4 u 25 m.

HOOFDSTUK IV[1].

DE UITKOMSTEN DER METINGEN.

In de volgende Tabel IV zijn de uitkomsten der isothermmetingen, waarover dit proefschrift handelt, vereenigd. De isothermen bij temperaturen beneden 0° C. bestaan uit verschillende stukken, die met de twee piëzometers, soms met meer dan twee vullingen, gemeten zijn. Zooveel mogelijk is daarbij zorg gedragen, dat deze stukken bij dezelfde temperatuur gemeten werden. In hoeverre dit gelukt is, blijkt uit Tabel III.

TABEL III.

— 40° C.	— 80 C.	—102° 5 C.	— 110° C.	— 114° C.	— 116° C.	— 117° C.
40.07	80.01^5	102.46	109.97	114.01	116.02	116.98^5
.03	.03	.45	.96	113.97^5	.00^5	.99
.04	.02^5	.47		.99^5	.01	.99^5
.01	.06				.03	.98
.02	.08				.01^5	117.00
	.09				115.99^5	

[1]) In dit Hoofdstuk is opgenomen de mededeeling uit het Nat. Lab. te Leiden aan het Internationale Koude-congres te houden te Londen, in Juni a.s., welke gepubliceerd wordt als n°. 169*a* van de *Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden.*

De verschillende stukken zijn nu tot één temperatuur herleid; hiervoor is, in verband met de methode van herleiding, zooveel mogelijk de temperatuur gekozen van de punten met grootste dichtheid, zoodat deze in den regel niet herleid behoefden te worden.

Deze herleiding geschiedde langs grafischen weg. De isothermpunten werden in een $pv_A - d_A$ diagram uitgezet en daardoor krommen gelegd, die voor zoover dit noodig was werden geëxtrapoleerd. Volgens isopyknen werden nu de pv_A's afgelezen en uit hun verschillen de correcties berekend. Omdat bij de grootste dichtheden geëxtrapoleerd zou moeten worden en dientengevolge de correcties daarbij het minst nauwkeurig zouden zijn, werden zooveel mogelijk de temperaturen tot die van de punten met grootste dichtheid herleid, zoodat daarbij geen correctie noodig was.

In het algemeen bleef de grootte van deze temperatuurcorrectie binnen de grenzen van de nauwkeurigheid der metingen; de nauwkeurigheid van de gevolgde methode was dus voldoende.

Boven de tabel van elke isotherm is de temperatuur aangegeven in graden van de temperatuurschaal van KELVIN, verminderd met 273.09.

In de eerste kolom is aangegeven de datum, waarop het isothermpunt is gemeten. In de tweede kolom is aangegeven het nummer van de serie (in een serie zijn samengevat de isothermpunten, die met dezelfde vulling, op denzelfden dag, bij dezelfde temperatuur gemeten zijn). De derde kolom bevat het nummer van de punten, waarmede die van dezelfde serie onderscheiden worden. In de vierde kolom staat de druk, aangegeven in atmosferen; de vijfde bevat de dichtheid, uitgedrukt in de dichtheid onder normale omstandigheden en de zesde kolom bevat het product van den druk en het volumen, het laatste uitgedrukt in het normaalvolumen.

Het volumen is niet in een afzonderlijke kolom opgegeven, omdat bij ontwikkeling volgens de reeks van AMAGAT de dichtheid gebruikt wordt, terwijl $d_A \times v_A = 1$ is.

De series, gemeten met den piëzometer met een groot reservoir van 500 cm zijn met een * aangegeven.

Om een overzicht van de isothermen te krijgen, zijn deze gezamenlijk in een $\frac{pv}{T} - d_A$ diagram uitgezet, dat in fig. 6 is afgebeeld.

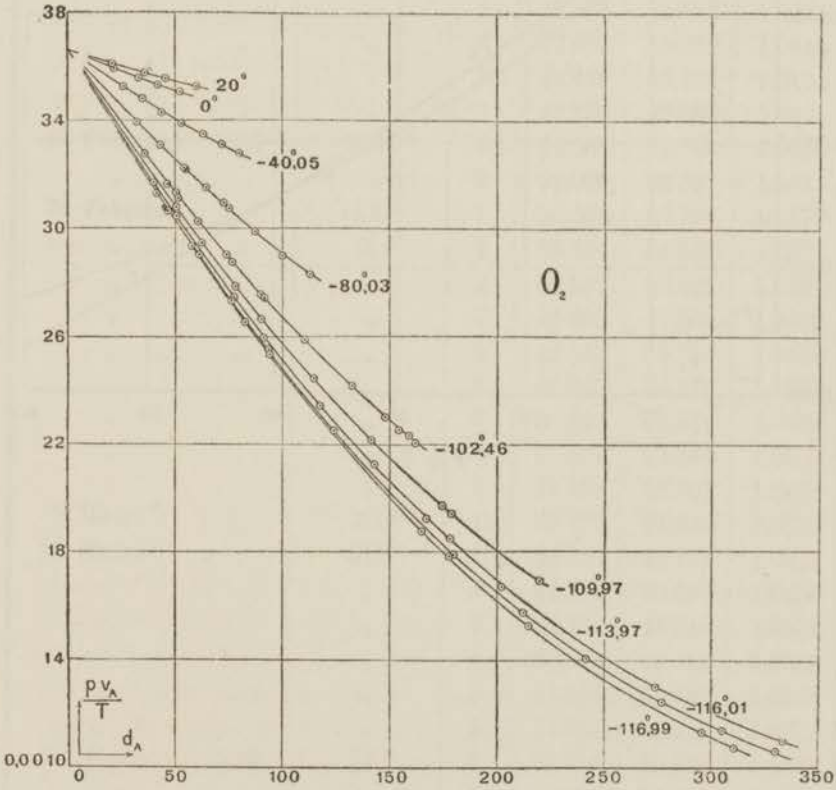

Fig. 6.

Ter vergelijking van de nu verkregen waarnemingen van de isotherm van 20° C. met die van HYNDMAN, zijn beide isothermen tezamen in een $pv_A - d_A$ diagram uitgezet, afgebeeld in fig. 7.

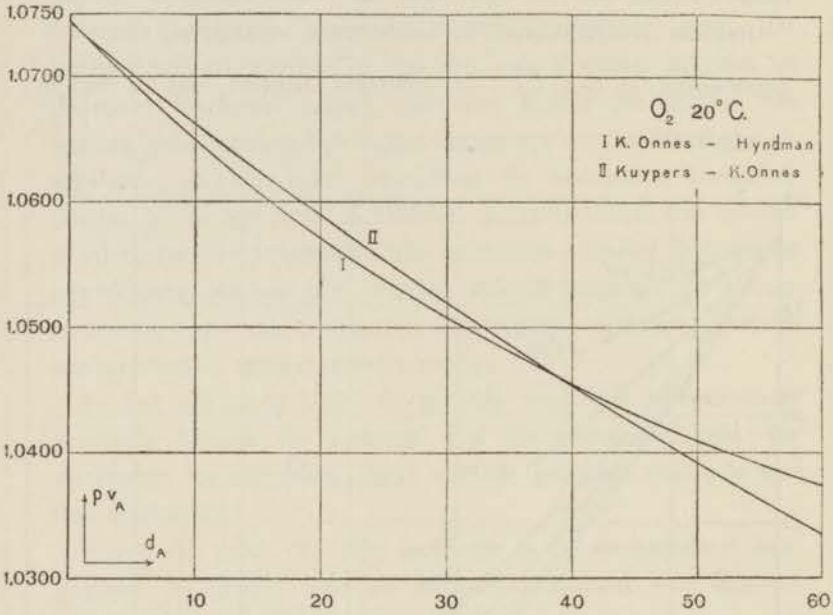

Fig. 7.

TABEL IV*a*.

Datum.		Serie.	N°.	p	d_A	pv_A
		20° C.				
16 Juli	1915	I *	1	21.949	20.736	1.0585
"	"	"	2	24.674	23.348	1.0568
"	"	"	3	27.611	26.174	1.0549
"	"	"	4	32.703	31.103	1.0515
"	"	"	5	37.537	35.813	1.0481
"	"	"	6	42.694	40.861	1.0449
"	"	"	7	44.856	42.991	1.0434
"	"	"	8	47.298	45.386	1.0421
23 Februari	1917	VIII *	1	24.068	22.766	1.0572
"	"	"	2	24.056	22.757	1.0571
24 Februari	"	IX *	1	24.088	22.791	1.0570
"	"	X *	1	53.584	51.637	1.0377
"	"	"	2	52.582	50.621	1.0387
"	"	"	3	49.690	47.765	1.0403
"	"	"	5	41.527	39.710	1.0458
"	"	"	6	36.040	34.348	1.0493
"	"	"	7	30.354	28.831	1.0528
"	"	"	8	27.079	25.664	1.0552
"	"	"	9	23.583	22.301	1.0575
9 Maart	"	XI *	1	53.771	51.840	1.0373
10 Maart	"	XII *	1	53.710	51.773	1.0374
"	"	"	2	41.467	39.656	1.0457
"	"	"	3	23.584	22 310	1.0571
"	"	"	4	30.372	28.855	1.0526
"	"	"	5	47.408	45.527	1.0413
"	"	"	6	53.634	51.712	1.0372
27 Maart	1918	LI *	1	61.816	59.823	1.0333
"	"	"	2	56.082	54.129	1.0366
"	"	"	3	49.790	47.866	1.0402
"	"	"	4	43.391	41.533	1.0447
"	"	"	5	35.758	34.081	1.0492

TABEL IV*b*.

Datum.	Serie.	N°.	p	d_A	pv_A
20° C. *(Slot)*.					
20 November 1915	IV	1	58.904	56.864	1.0359
„ „	„	2	55.604	53.606	1.0370
„ „	„	3	52.154	50.167	1.0396
14 Juni 1917	XXXI	1	61.764	59.773	1.0333
„ „	„	2	57.194	55.233	1.0355
„ „	„	3	53.653	51.681	1.0382
15° C.					
17 Maart 1915	XIII *	5	23.351	22.539	1.0360
10 Februari „	VII *	1	23.709	22.841	1.0380
„ „	„	2	26.697	25.781	1.0355
„ „	„	2*a*	26.709	25.799	1.0353
17 Maart „	XIII	6	29.526	28.636	1.0311
10 Februari „	VII	3	29.941	29.052	1.0306
17 Maart „	XIII	4	33.608	32.670	1.0287
„ „	„	7	37.916	36.996	1.0249
10 Februari „	VII	4	40.916	39.945	1.0243
17 Maart „	XIII	3	44.097	43.196	1.0209
„ „	„	2	52.668	51.914	1.0145
0° C.					
17 Juli 1915	II *	1	20.919	21.318	0.9813
19 Maart 1917	XIV *	5	22.835	23 312	0.9795
17 Juli 1915	II	2	25.594	26.185	0.9774
19 Maart 1917	XIV	4	29.391	30.195	0.9734
17 Juli 1915	II	3	32.093	33.034	0.9715
„ „	„	4	35.179	36.312	0.9688
19 Maart „	XIV	3	36.346	37.554	0.9678
17 Juli „	II	5	40.396	41.854	0.9642
„ „	„	6	40.396	41.895	0.9652
„ „	„	7	41.976	43.597	0.9628
19 Maart 1917	XIV	2	42.173	43.827	0.9622
17 Juli 1915	II	8	44.857	46.721	0.9601
19 Maart 1917	XIV	1	49.789	52.010	0 9573

TABEL IVc.

Datum.		Serie.	N°.	p	d_A	pv_A
		— 40°.05 C.				
21 Maart	1917	XV *	4	21.142	25.722	0.82184
"	"	"	3	28.034	34.556	0.81115
"	"	"	2	34.794	43.530	0.79915
"	"	"	1	41.818	52.937	0.78979
12 Juni	"	XXIX	3	49.255	63.099	0.78056
"	"	"	2	55.425	71.851	0.77129
"	"	"	1	61.030	79.875	0.76416
		— 80°.03 C.				
21 Maart	1917	XVI *	3	21.010	32.088	0.65498
"	"	"	2	27.295	42.742	0.63880
"	"	"	1	33.475	53.882	0.62210
20 Juli	"	XLVI *	3	34.178	55.022	0.62130
"	"	"	2	39.240	64.492	0.60858
"	"	"	1	43.247	72.390	0.59755
13 Juni	"	XXX	4	44.613	75.168	0.59489
"	"	"	3	50.430	87.365	0.57723
"	"	"	1	61.880	113.23	0.54642
		— 102°.46 C.				
4 Mei	1917	XVII *	2	20.118	35.965	0.55942
"	"	"	1	26.932	50.395	0.53445
19 Juli	"	XLIV *	2	31.601	61.307	0.51549
"	"	"	1	37.564	76.518	0.49096
5 Juni	"	XXII	5	42.513	90.270	0.47095
"	"	"	4	48.720	110.20	0.44205
"	"	"	2	54.588	132.26	0.41273
"	"	"	3	60.474	158.68	0.38112

TABEL IV*d*.

Datum.		Serie.	N°.	p	d_A	pv_A
		— 109°.97 C.				
4 Mei	1917	XVIII *	2	20.010	38.154	0.52445
„	„	„	1	25.330	50.435	0.50222
18 Juli	„	XLI *	2	29.977	62.399	0.48035
„	„	„	1	35.427	77.956	0.45440
6 Juni	„	XXIII	4	38.979	89.272	0.43459
„	„	„	3	45.687	114.52	0.39893
„	„	„	2	51.130	141.30	0.36185
12 Juli	„	XXXVIII	2	56.200	174.52	0.32202
6 Juni	„	XXIII	1	56.655	178.51	0.31737
12 Juli	„	XXXVIII	1	60.867	219.71	0.27703
		— 113°.97⁵ C.				
4 Mei	1917	XIX *	2	20.149	39.955	0.50445
„	„	„	1	24.462	50.483	0.48471
17 Juli	„	XXXIX *	2	28.893	62.501	0.46238
„	„	„	1	33.731	77.198	0.43703
„	„	„	1*a*	33.758	77.290	0.43686
6 Juni	„	XXIV	1	37.979	91.918	0.41334
7 Juni	„	XXV	3	43.890	117.45	0.37386
„	„	„	2	48.304	142.77	0.33852
22 Juni	„	XXXIII	4	51.059	166.78	0.30614
7 Juni	„	XXV	1	52.543	178.19	0.29508
22 Juni	„	XXXIII	3	54.066	202.36	0.26717
„	„	„	2	56.761	273.85	0.20727
„	„	„	1	58.518	333.68	0.17538

TABEL IV*e*.

Datum.		Serie.	N°.	p	d_A	pv_A
		— 116°.01 C.				
18 Juli	1917	XVII *	2	22.300	46.121	0.48353
„	„	„	1	27.849	61.077	0.45599
17 Juli	„	XL *	1	32.648	75.969	0.42968
8 Juni	„	XXVII	2	37.468	93.404	0.40119
„	„	„	1	43.947	124.14	0.35408
7 Juni	„	XXVI	1	50.445	177.90	0.28362
11 Juli	„	XXXVI	6	50.506	179.33	0.28164
„	„	„	5	52.446	211.70	0.24774
„	„	„	4	53.469	241.61	0.22131
„	„	„	3	54.200	276.72	0.19587
25 Juni	„	XXXV	1	54.319	331.57	0.16379
11 Juli	„	XXXVI	2	54.635	305.36	0.17916
„	„	„	1	55.050	330.16	0.16674
		— 116°.99 C.				
4 Mei	1917	XXI *	1	20.264	41.443	0.48906
18 Juli	„	XLIII *	1	22.298	46.621	0.47826
19 Juli	„	XLV *	3	26.413	57.684	0.45787
„	„	„	2	30.248	69.196	0.43712
„	„	„	1	34.117	82.319	0.41443
8 Juni	„	XXVIII	3	37.210	94.008	0.39580
„	„	„	2	43.662	126.26	0.34582
12 Juli	„	XXXVII	5	48.344	164.67	0.29358
8 Juni	„	XXVIII	1	49.507	177.49	0.27896
12 Juli	„	XXXVII	4	51.297	214.79	0.23883
23 Juni	„	XXXIV	2	52.072	298.29	0.17449
„	„	„	1	52.218	311.21	0.16711
12 Juli	„	XXXVII	3	52.343	263.18	0.19890
„	„	„	2	52.649	296.36	0.17765
„	„	„	1	53.000	333.88	0.15874

HOOFDSTUK V[1]).

HET GEDRAG VAN ZUURSTOF TEN OPZICHTE VAN DE WET DER OVEREENSTEMMENDE TOESTANDEN.

De resultaten van de isothermmetingen zijn samengevat in Tabel IV en fig. 6. Een andere manier, waarop dit geschieden kan, zal in dit Hoofdstuk worden besproken.

De punten van de isothermen van 0° C. en 20° C. zijn gebruikt om van deze twee isothermen krommen te construeeren. Het was mogelijk, deze krommen met voldoende nauwkeurigheid voor te stellen door de vergelijking van een parabool van den vorm:

$$pv_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2.$$

Met behulp van deze vergelijking werden voor die temperaturen de individueele viriaalcoëfficiënten berekend, waarbij de waarden van de C_A's op de gewone manier vereffend werden door gebruik te maken van de gemiddelde C_A, berekend uit het stel vergelijkingen VII. 1[2]) voor de gereduceerde viriaalcoëfficiënten van de empirische toestandsvergelijking.

TABEL V.

θ	A_A	B_A	C_A
0°	1.000952	-0.95803×10^{-3}	2.0608×10^{-6}
20°	1.07426	-0.80379×10^{-3}	2.0591×10^{-6}

[1]) In dit Hoofdstuk is opgenomen de mededeeling uit het Nat. Lab. te Leiden aan het Internationale Koude-congres te houden te Londen, in Juni a.s., welke gepubliceerd wordt als n°. 169*b* van de *Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden.*

[2]) Comm. Suppl. N°. 19, p. 18. De vergelijkingen zijn opgenomen in Tabel VII.

Met deze individueele viriaalcoëfficiënten zijn berekend de pv_A-waarden voor de dichtheden van de gemeten punten. Het verschil van deze berekende en de gemeten pv_A-waarden is uitgedrukt in percenten van de berekende pv_A-waarden. De uitkomsten zijn met die van de andere isothermen vereenigd in Tabel XI.

Ook is met behulp van deze coëfficiënten berekend de uitzettingscoëfficiënt bij constanten druk α_N, die reeds vroeger (Hoofdstuk III, C) bij het normaalvolumen opgegeven is.

Hiertoe [1]) is de toestandsvergelijking van AMAGAT:

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^4},$$

waarin pv_A naar machten van de dichtheid d_A ontwikkeld is, gebracht in den vorm:

$$pv = A + B^{(p)}p + C^{(p)}p^2 + D^{(p)}p^3 + \ldots\ldots$$

waarin pv_A ontwikkeld is naar machten van den druk p. De coëfficiënten van deze reeks zijn gegeven door de vergelijkingen [2]):

$$B^{(p)} = \frac{B_A}{A_A};\ C^{(p)} = \frac{C_A A_A - B_A^2}{A_A^3};\ D^{(p)} = \frac{2B_A^3 - 3A_A B_A C_A}{A_A^5}$$

Van deze reeks mogen de termen met de tweede en hoogere machten van p bij benadering weggelaten worden. Wordt verder gebruik gemaakt van de betrekking:

$$A_A = A_{A_0}(1 + \alpha_N t)$$

dan geeft de reeks voor 20° C.:

$$pv_{A_{20}} = A_{A_0}(1 + 20\alpha_{AV}) + \frac{B_{A_{20}}}{A_{A_{20}}}p.$$

---

1) Comm. N°. 117, p. 19.

2) Zie ook Comm. N°. 109, p. 7.

De uitzettingscoëfficiënt bij constanten druk wordt nu:

$$\alpha_N = \frac{pv_A - pv_{A_0}}{20\, pv_{A_0}}.$$

Hierin is $pv_{A_0} = 1$ voor $p = 1$, zoodat

$$\alpha_N = \frac{A_{A_0} + A_{A_0} \cdot \alpha_{AV} \cdot 20 + \frac{B_{A_{20}}}{A_{A_{20}}} - 1}{20}$$

Hieruit volgt door berekening, waarbij $\alpha_{AV} = 0{,}0036618$ [1]):

$$\alpha_N = \mathbf{0.0036757.}$$

Ten slotte is berekend een stel waarden van den uitzettingscoëfficiënt bij hoogen druk, in de plaats van die, welke opgegeven zijn in Comm. N°. 78. Deze waarden zijn noodig voor de berekening van de volumina zuurstof, die zich bij de metingen van alle isothermen in den staalcapillair en in den steel bevinden.

Uit bovenstaande vergelijkingen volgt:

$$\left[\alpha_{t,p}\right]_0^{20} = \frac{pv_{A_{20}} - pv_{A_0}}{20 \cdot pv_{A_0}}$$

$$= \frac{A_{A_{20}} + \frac{B_{A_{20}}}{A_{A_{20}}} p - A_{A_0} - \frac{B_{A_0}}{A_{A_0}} p}{20 \left(A_{A_0} + \frac{B_{A_0}}{A_{A_0}} p\right)}$$

Berekening geeft:

$$= \frac{0.073306 + 0.0002089\, p}{20\,(1.000952 - 0.0007482\, p)}.$$

---

1) Zie noot 4 op p. 71.

Hierin wordt respectievelijk gesubstitueerd: $p = 20$, $p = 40$ en $p = 60$. De uitkomsten staan in Tabel VI.

TABEL VI.

p (atm.)	$\left[\alpha_{t,p}\right]_0^{20}$
20	0.00393
40	0.00425
60	0.00449

De verkregen pv_A-waarden van de isothermen beneden 0° C. worden vergeleken met theoretische waarden, voor dezelfde dichtheden berekend, door gebruik te maken van de wet van de overeenstemmende toestanden.

Wanneer nl. de gebruikte grootheden herleid worden tot gereduceerde grootheden [1]) kunnen we de reeksontwikkeling van KAMERLINGH ONNES [2]) gebruiken:

$$\lambda \mathfrak{p}\mathfrak{v} = \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda \mathfrak{v}} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^2 \mathfrak{v}^2} + \frac{\mathfrak{D}}{\lambda^4 \mathfrak{v}^4} + \frac{\mathfrak{E}}{\lambda^6 \mathfrak{v}^6} + \frac{\mathfrak{F}}{\lambda^8 \mathfrak{v}^8}$$

waarin $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{F}$, de gereduceerde viriaalcoëfficiënten, functies zijn van $\mathfrak{t}$, terwijl $\lambda = \frac{p_K v_K}{T_K}$.

---

1) De gereduceerde druk, volumen, en temperatuur worden gevonden door druk, volumen en temperatuur (uitgedrukt in graden KELVIN) te deelen door de overeenkomstige kritische grootheden, dus

$$\mathfrak{p} = \frac{p}{p_K}; \quad \mathfrak{v} = \frac{v}{v_K}; \quad \mathfrak{t} = \frac{T}{T_K}$$

(Comm. N°. 71 p. 12 verg. (8)).

2) Comm. N°. 71 p. 12 verg. (III).

Door gebruik te maken van de gegevens, verkregen uit de metingen van AMAGAT met waterstof, zuurstof, stikstof en ether, die van RAMSAY en YOUNG met ether en die van YOUNG met isopentaan zijn de gereduceerde viriaalcoëfficiënten berekend en ontwikkeld in reeksen, gerangschikt naar afdalende machten van $\mathfrak{t}$, zooals zij hieronder in Tabel VII volgen [1]:

TABEL VII.

Gereduceerde viriaalcoëfficiënten VII. 1.	
$10^{8}\,\mathfrak{B}$	$157.9500\,\mathfrak{t} - 305.7713 - 231.8247\,\frac{1}{\mathfrak{t}} - 97.5686\,\frac{1}{\mathfrak{t}^3} - 4.2530\,\frac{1}{\mathfrak{t}^5}$
$10^{11}\,\mathfrak{C}$	$66.5702\,\mathfrak{t} - 66.6723 + 145.2913\,\frac{1}{\mathfrak{t}} + 79.0260\,\frac{1}{\mathfrak{t}^3} + 25.0946\,\frac{1}{\mathfrak{t}^5}$
$10^{18}\,\mathfrak{D}$	$434.680\,\mathfrak{t} - 131.462 - 903.004\,\frac{1}{\mathfrak{t}} + 367.7055\,\frac{1}{\mathfrak{t}^3} - 178.5625\,\frac{1}{\mathfrak{t}^5}$
$10^{23}\,\mathfrak{E}$	$-1588.948\,\mathfrak{t} + 5725.652 - 4331.720\,\frac{1}{\mathfrak{t}} + 864.610\,\frac{1}{\mathfrak{t}^3} + 40.449\,\frac{1}{\mathfrak{t}^5}$
$10^{32}\,\mathfrak{F}$	$1685.000\,\mathfrak{t} - 6477.876 + 6019.629\,\frac{1}{\mathfrak{t}} - 1512.028\,\frac{1}{\mathfrak{t}^3} + 144.537\,\frac{1}{\mathfrak{t}^5}$

Nadat de temperaturen van de isothermen waren herleid tot gereduceerde temperaturen (zie Tabel VIII) werden met behulp van Tabel VII voor elke temperatuur de gereduceerde viriaalcoëfficiënten uitgerekend.

---

[1]) Comm. Suppl. N°. 19 p. 18.

TABEL VIII.

θ	t
— 40.05	1.51060
— 80.03	1.25144
— 102.46	1.10605
— 109.97	1.05736
— 113.97^5	1.03140
— 116.01	1.01821
— 116.99	1.01185

Deze zijn vereenigd in Tabel IX.

TABEL IX.

t	$10^8 . \mathfrak{B}$	$10^{11} . \mathfrak{C}$	$10^{28} . \mathfrak{D}$	$10^{25} . \mathfrak{E}$	$10^{32} . \mathfrak{F}$
1.01185	— 473.2481	+ 244.2166	— 397.4682	+ 709.6438	— 147.0343
1.01821	— 468.9390	+ 241.5954	— 390.5533	+ 709.3609	— 150.4971
1.03140	— 460.2002	+ 236.3834	— 376.5015	+ 709.6820	— 157.8586
1.05736	— 443.7647	+ 226.9639	— 349.9238	+ 710.8687	— 172.8485
1.10605	— 415.3466	+ 211.8835	— 303.2287	+ 715.2775	— 201.8749
1.25144	— 344.5202	+ 181.2329	— 179.6156	+ 730.1730	— 283.4367
1.51060	— 254.3497	+ 156.1858	+ 11.3575	+ 713.8610	— 367.8568

Met behulp van deze gereduceerde viriaalcoëfficiënten worden berekend de individueele viriaalcoëfficiënten B_A, C_A, D_A, E_A, F_A van de toestandsvergelijking van AMAGAT [1]):

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^4} + \frac{E_A}{v_A^6} + \frac{F_A}{v_A^8}.$$

[1]) Comm. N°. 71 p. 5 verg. (I).

Om deze viriaalcoëfficiënten te berekenen worden eerst uit de gereduceerde viriaalcoëfficiënten afgeleid de viriaalcoëfficiënten A, B, C, D, E, F, van de toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES [1]):

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}.$$

Het verschil tusschen deze twee reeksen bestaat daarin, dat AMAGAT het volumen v_A uitdrukt in het normaalvolumen, terwijl KAMERLINGH ONNES het volumen v uitdrukt in het theoretische normaalvolumen [2]).

De viriaalcoëfficiënten van KAMERLINGH ONNES worden berekend uit het stel vergelijkingen [3]):

$$B = \frac{T_K^2}{p_K}\mathfrak{B};\ C = \frac{T_K^3}{p_K^2}\mathfrak{C};\ D = \frac{T_K^4}{p_K^3}\mathfrak{D};\ E = \frac{T_K^5}{p_K^4}\mathfrak{E};\ F = \frac{T_K^6}{p_K^5}\mathfrak{F} \ldots (1)$$

Met behulp van het stel vergelijkingen [4]):

$$B_A = \frac{B}{v_N^2};\ C_A = \frac{C}{v_N^3};\ D_A = \frac{D}{v_N^5};\ E_A = \frac{E}{v_N^7};\ F_A = \frac{F}{v_N^9} \ldots (2)$$

worden uit deze viriaalcoëfficiënten die van AMAGAT berekend.

Om daarbij de v_N te elimineeren dient de vergelijking [5]):

$$\frac{1}{v_N} = A_{A_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Uit de stellen vergelijkingen (1) en (2) en de vergelijking (3) wordt dan afgeleid het stel vergelijkingen, waarmede uit de gereduceerde viriaalcoëfficiënten die van AMAGAT worden berekend, nl.:

---

1) Comm. N°. 71 p. 7 verg. (II).

2) Door vermenigvuldiging met 0,99931 gaat het normaalvolumen over in het theoretische normaalvolumen (Comm. N°. 47 cont. § 2).

3) Comm. Suppl. N°. 8, p. 7, r. 12 v. b.

4) Comm. N°. 71, p. 7 form. (3).

5) Comm. N°. 71, p. 8, form. (4).

$$B_A = A^2_{A_0}\, T_K \frac{T_K}{p_K} \mathfrak{B};\; C_A = A^3_{A_0}\, T_K \left(\frac{T_K}{p_K}\right)^2 \mathfrak{C};\; D_A = A^4_{A_0}\, T_K \left(\frac{T_K}{p_K}\right)^3 \mathfrak{D};$$

$$E_A = A^5_{A_0}\, T_K \left(\frac{T_K}{p_K}\right)^4 \mathfrak{E};\; F_A = A^6_{A_0}\, T_K \left(\frac{T_K}{p_K}\right)^5 \mathfrak{F}.$$

Voor de A_{A_0} is gebruikt de waarde, berekend uit deze zuurstofisothermen, nl. $A_{A_0} = 1{,}000952$.

De viriaalcoëfficiënt A_A wordt voor de verschillende temperaturen berekend met de formule [1]):

$$A_{A_T} = A_{A_0}\,(1 + 0.003618\, t).$$

De individueele viriaalcoëfficiënten zijn vereenigd in Tabel X.

TABEL X.

Viriaalcoëfficiënten van Zuurstof, berekend volgens VII. 1.						
θ	A_A	$10^3 . B_A$	$10^6 . C_A$	$10^{12} . D_A$	$10^{18} . E_A$	$10^{24} . F_A$
− 40.05	0.85416	− 1.21998	+ 2.32697	+ 0.16326	+ 9.9008	− 4.92252
− 80.03	0.70762	− 1.65249	+ 2.70014	− 2.58194	+10.1270	− 3.79284
− 102.46	0.62541	− 1.99220	+ 3.15680	− 4.35886	+ 9.9204	− 2.70141
− 109.97	0.59788	− 2.12851	+ 3.38148	− 5.03009	+ 9.8594	− 2.31299
−113.97^5	0.58301	− 2.20734	+ 3.52181	− 5.41214	+ 9.8428	− 2.11240
− 116.01	0.57575	− 2.24926	+ 3.59947	− 5.61413	+ 9.8384	− 2.01389
− 116.99	0.57215	− 2.26993	+ 3.63852	− 5.71353	+ 9.8423	− 1.96756

Volgens de toestandsvergelijking van AMAGAT

$$pv_A = A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^4} + \frac{E_A}{v_A^6} + \frac{F_A}{v_A^8}$$

worden nu voor alle temperaturen beneden 0° C. de pv_A-waarden berekend voor de dichtheden van de gemeten isothermpunten.

1) De formule (6) uit Comm. N°. 71, p. 8 is hier een beetje gewijzigd. In verband met het absolute nulpunt — 273.09 is het getal 0.0036625 vervangen door $\frac{1}{273.09} = 0.0036618$.

TABEL XI*a*.

d_A	$(pv_A)W-(pv_A)B$ in %	d_A	$(pv_A)W-(pv_A)B$ in %
20° C.		20° C. *(slot)*.	
20.736	0	34.081	− 0.01
23.348	+ 0.02	41.533	+ 0.03
26.174	+ 0.03	47.866	− 0.03
31.103	+ 0.02	54.129	− 0.02
35.813	0	59.823	− 0.02
40.861	0	50.167	+ 0.04
42.991	− 0.01	53.606	− 0.01
45.386	+ 0.01	56.864	+ 0.07
22.757	+ 0.01	51.681	0
22.766	+ 0.02	55.233	− 0.06
22.791	0	59.773	− 0.03
22.301	+ 0.01	0° C.	
25.664	+ 0.02		
28.831	0	21.318	− 0.02
34.348	+ 0.02	23.312	− 0.02
39.710	+ 0.02	26.185	+ 0 02
47.765	− 0.03	30.195	− 0.06
50.621	− 0.01	33.034	− 0.01
51.637	− 0.05	36.312	− 0.01
51.840	-- 0.08	37.554	− 0.01
22.310	− 0.03	41.854	− 0.03
28.855	− 0.02	41.895	+ 0.07
39.656	+ 0.01	43.597	− 0.03
45.527	− 0.06	43.827	− 0.07
51.712	− 0.10	46.721	− 0.06
51.773	− 0.08	52.010	+ 0.06

TABEL XI*b*.

d_A	$(pv_A)_W - (pv_A)_B$ in %	log $\lambda \mathfrak{y}$
	– 40°.05 C.	
25.722	— 0.31	— 1.9025
34.556	— 0.44 5	— 2.0308
43.530	— 0.78	— 2.1310
52.937	— 0.79	— 2.2160
63.099	— 0.75	— 2.2923
71.851	— 0.80	— 2.3487
79.875	— 0.96	— 2.3946
	– 80°.03 C.	
32.088	— 0.36	— 1.9986
42.742	— 0.49	— 2.1231
53.882	— 0.68	— 2.2237
55.022	— 0.57	— 2.2328
64.492	— 0.60	— 2.3017
72.390	— 0.73	— 2.3519
75.168	— 0.62	— 2.3683
87.365	— 1.11	— 2.4336
113.23	— 1.50	— 2.5462
	– 102°.46 C.	
35.965	+ 0.28	— 2.0481
50.395	+ 0.28	— 2.1946
61.307	+ 0.08	— 2.2797
76.518	— 0.07	— 2.3760
90.270	— 0.01	— 2.4478
110.20	— 0.34	— 2.5344
132.26	— 0.75	— 2.6137
158.68	— 1.26	— 2.6237

TABEL XI*c*.

d_A	$(pv_A)_W - (pv_A)_B$ in %	log λ 𝔟
	− 109°.97 C.	
38.154	+ 0.55	− 2.0738
50.435	+ 0.62⁵	− 2.1950
62.399	+ 0.46	− 2.2874
77.956	+ 0.46	− 2.3841
89.272	+ 0.02	− 2.4429
114.52	+ 0.32	− 2.5511
141.30	− 0.24	− 2.6424
174.52	− 0.92	− 2.7341
178.51	− 1.10	− 2.7439
219.71	− 1.25	− 2.8341
	− 113°.97⁵ C.	
39.955	+ 0.80	− 2.1938
50.483	+ 0.87	− 2.1954
62.501	+ 0.80	− 2.2881
77.198	+ 0.84	− 2.3798
77.290	+ 0.79	− 2.3804
91.918	+ 0.94	− 2.4556
117.45	+ 0.68	− 2.5621
142.77	+ 0.30⁵	− 2.6469
166.78	− 0.85	− 2.7144
178.19	− 0.43	− 2.7431
202.36	− 1.83	− 2.7984
273.85	− 4.16	− 2.9297
333.68	− 4.89	− 3.0156

TABEL XI*d*.

d_A	$(pv_A)_W - (pv_A)_B$ in %	log λ 𝔲
	— 116°.01 C.	
46.121	+ 0.81	— 2.1561
61.077	+ 0.945	— 2.2781
75.969	+ 0.99	— 2.3729
93.404	+ 1.15	— 2.4626
124.14	+ 0.96	— 2.5861
177.90	— 0.21	— 2.7424
179.33	— 0.36	— 2.7459
211.70	— 1.10	— 2.8180
241.61	— 1.74	— 2.8753
276.72	— 2.26	— 2.9343
331.57	— 3.82	— 3.0128
305.36	— 2.40	— 2.9770
330.16	— 2.63	— 3.0110
	— 116°.99 C.	
41.443	+ 0.97	— 2.1097
46.621	+ 0.85	— 2.1608
57.684	+ 1.02	— 2.2533
69.196	+ 1.10	— 2.3323
82.319	+ 1.11	— 2.4077
94.008	+ 1.36	— 2.4654
126.26	+ 1.08	— 2.5935
164.67	+ 0.19	— 2.7088
177.49	+ 0.16	— 2.7414
214.79	— 1.00	— 2.8242
298.29	— 3.23	— 2.9669
311.21	— 3.23	— 2.9853
263.18	— 1.72	— 2.9125
296.36	— 2.11	— 2.9641
333.88	— 2.14	— 3.0158

De verschillen van de pv_A-waarden, die uit de metingen volgen, met deze theoretisch berekende pv_A-waarden zijn in % van de berekende waarden uitgedrukt. Deze percentische afwijkingen zijn gegeven in Tabel XI. In het diagram (fig. 8) zijn deze afwijkingen als ordinaten uitgezet, terwijl de waarden van log $\lambda\mathfrak{t}$ als abscissen uitgezet zijn. Lijnen evenwijdig aan de log $\lambda\mathfrak{t}$-as geven dus de toestandsvergelijking, zooals deze door de vergelijking VII. 1 is bepaald. Afwijkingen van 1 % van de toestandsvergelijking zijn in het diagram (fig. 8) voorgesteld door 1.67 mm. In dit diagram

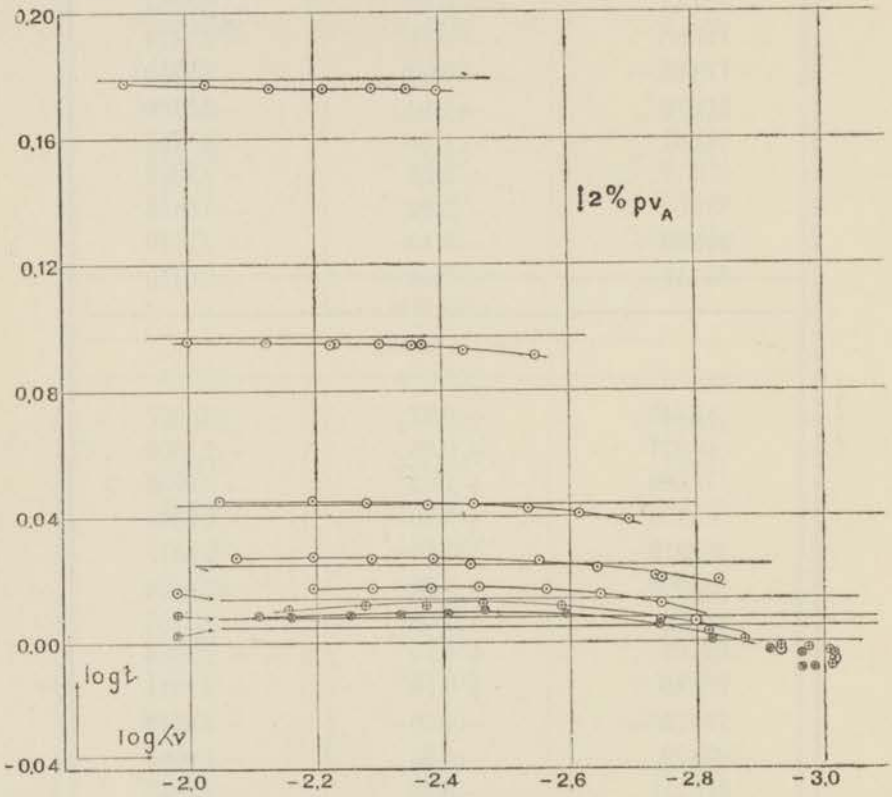

Fig. 8.

is het dus mogelijk het gedrag van zuurstof ten opzichte van de wet van de overeenstemmende toestanden na te gaan. Het ligt in de bedoeling, later de twee-atomige zuurstof met het één-atomige argon, waarvan een dergelijk diagram reeds gepubliceerd is [1]) te vergelijken.

Ten einde deze vergelijking voor andere gassen gemakkelijker te kunnen uitvoeren, is het gewenscht, daarmede reeds bij het vaststellen van de temperaturen, waarbij de isothermen gemeten zullen worden, rekening te houden. Een vast stel gereduceerde temperaturen, zooveel mogelijk gelegen in de nabijheid van die, welke bij deze metingen gebruikt zijn, is daartoe aan te bevelen.

---

1) Comm. N°. 120*a*.

STELLINGEN.

I.

Indien de methode der capillaire opstijging gebruikt wordt ter bepaling van de capillariteitsconstante van waterstof of helium, zal het niet mogelijk zijn, een grootere nauwkeurigheid dan van $\frac{1}{500}$ te bereiken.

(Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. 27. VI. '14).
(Comm. Phys. Lab. of Leiden N°. 142*d*).

II.

Het vlak van Möbius wordt door WEBER en WELLSTEIN bij een door hen onvoldoende geachte definitie van een vlak (nl. als het oppervlak van een lichaam) ten onrechte als een voorbeeld genoemd.

(Encyklopädie der Elementar-Mathematik II: I. § 2. 2).

III.

De groote afwijking van de door CARDOSO gevonden waarde van de kritische temperatuur van zuurstof moet toegeschreven worden aan de primitieve temperatuurmeting.

(Journ. de Chem. et Phys. T. 13 N°. 3, 15 Nov. 1915).

IV.

Bij het gebruik van in $\frac{1}{10}$° C. verdeelde thermometers, die tot op $\frac{1}{10}$ schaaldeel geschat moeten worden, is het noodzakelijk, de correctie van graad tot graad te bepalen en is het aanbevelenswaardig, deze grafisch voor te stellen.

V.

Metingen over den slingertijd van een cricketbat wijzen er op, dat het zoogenaamde „veeren'' te verklaren is als een botsing in het slingerpunt.

VI.

Het nadeel van den „korten slag'' ten opzichte van den „langen slag'' bij het raceroeien moet voornamelijk gezocht worden in het grootere verlies van arbeidsvermogen van beweging van den roeier.

VII.

Een onderzoek, ingesteld bij de leerlingen op de School van het Genootschap Mathesis Scientiarum Genitrix naar de wiskundecijfers over een tijdvak van 6 jaar, geeft alle reden te veronderstellen, dat het ambacht, door de leerlingen uitgeoefend, grooten invloed heeft op hun stereometrisch inzicht.

VIII.

De verklaring van een deskundige, dat een revolverkogel pas na 7 à 8 meter na het verlaten van den loop zijn grootste snelheid bereikt, is aan bedenking onderhevig.

(Zittingsverslag v. d. Rechtbank te 's-Hertogenbosch op 21 Maart 1923: Moordaanslag te Valkenswaard).

IX.

Als bij het beantwoorden van de vraag, of de differentiaalrekening op de H. B. S. ingevoerd moet worden, voldoende gelet wordt op het bevattingsvermogen van den gemiddelden leerling, dan moet het antwoord ontkennend luiden.
