



**SMELTLIJNEN VAN
GECONDENSEERDE GASSEN**



J. H. C. LISMAN

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

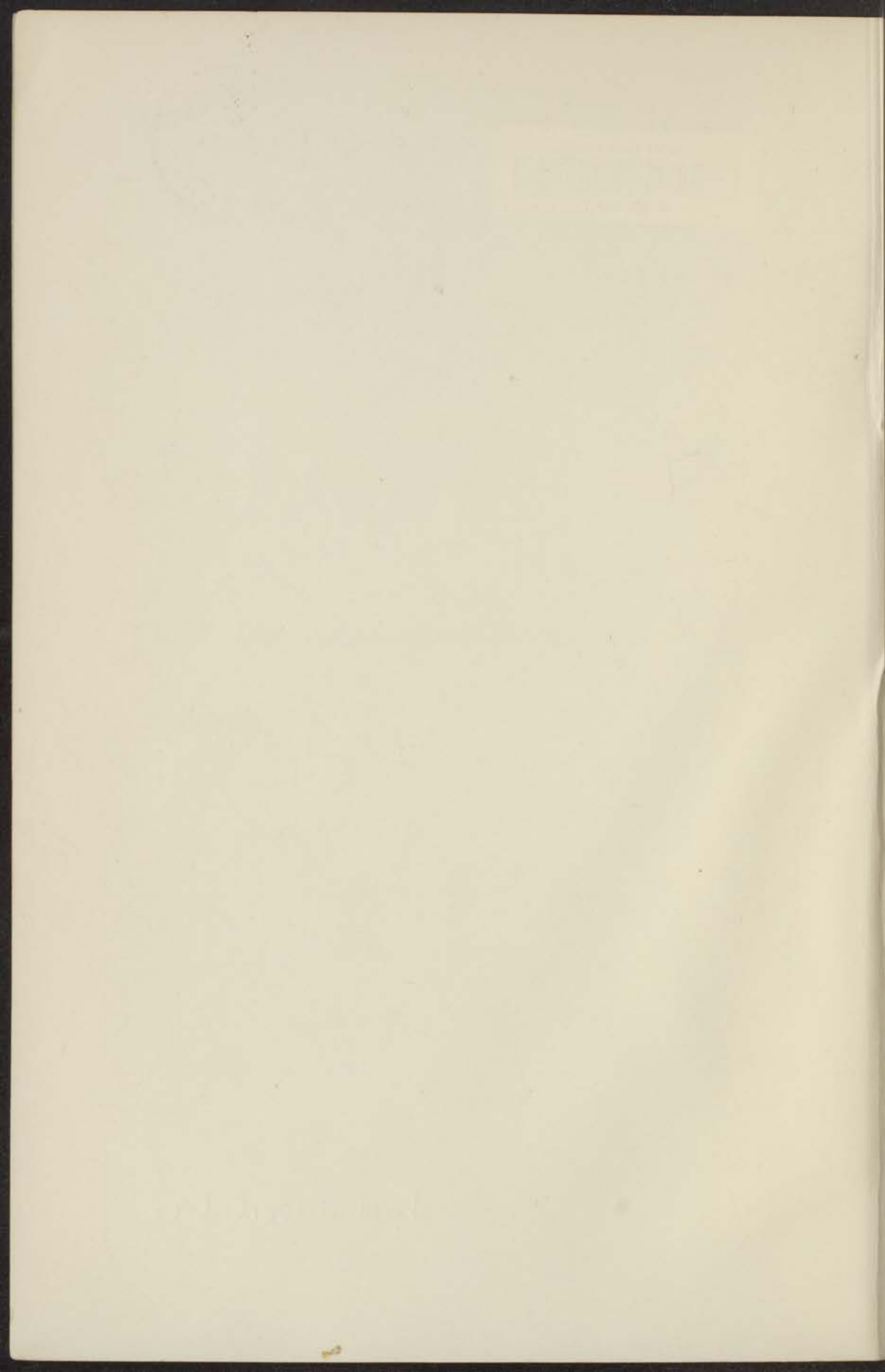
Universiteit Leiden



1 481 234 6



kast dissertaties





SMELTLIJNEN VAN GECONDENSEERDE GASSEN

SMELTLIJNEN VAN GECONDENSEERDE GASSEN

WILHELMUS HUBERTUS CORNELIUS LESMAN



N.V. Boek- en Steendrukkerij Eduard IJdo — Leiden

SMELTLIJNEN VAN GECONDENSEERDE GASSEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAG-
NIFICUS MR. D. VAN BLOM, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 7 MEI 1934,
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR,

DOOR

JOHANNES HUBERTUS CORNELIUS LISMAN

GEBOREN TE BRIELLE



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

Aan de nagedachtenis van mijn Moeder.

Aan mijn Vader.

Aan mijn aanstaande Vrouw.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

VOORWOORD.

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij gelegenheid U, oud-Hoogleraren en Hoogleraren der Groningsche Wis- en Natuurkundige Faculteit, onder wier leiding mijn academische studie de eerste jaren stond, in het bijzonder U, Hooggeleerden VAN RHJN, dank te zeggen voor hetgeen Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

Ook U, Hoogleraren der Leidsche Wis- en Natuurkundige Faculteit, onder wier leiding ik mijn studie tot heden mocht voortzetten, betuig ik mijn grooten dank.

Wat Gij, Hooggeleerde KEESOM, hooggeschatte Promotor, in de afgelopen jaren, gedurende welke ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, voor mij zijt geweest, laat zich niet in enkele woorden neerschrijven. Niet alleen in, doch ook buiten het Laboratorium hebt Gij mij Uw vriendschap en sterken steun gegeven. Uw schier onbegrensde werkkraft is mij steeds tot waardevol voorbeeld geweest, en ik hoop mij die ook in de toekomst steeds voor oogen te houden.

Voor dit alles, en voor nog zooveel meer, ben ik U hartelijk dankbaar en ik hoop dat ik immer op Uw vriendschap en bijstand zal mogen rekenen.

De nagedachtenis van Professor EHRENFEST zal mij in hooge eere blijven.

Hooggeleerde VAN DER WOUDE, U dank ik voor de heldere en aangename wijze, waarop Gij Uw college over de theoretische mechanica hebt willen geven.

Hooggeleerde DE HAAS, voor Uw vriendelijke belangstelling in mijn studie ben ik U zeer erkentelijk.

U, Hooggeleerde FOKKER, dank ik voor Uw groote welwillendheid jegens mij.

Zeergeleerde CROMMELIN, Uw interessante colleges over de geschiedenis der Natuurkunde heb ik met veel belangstelling gevolgd.

Mijn mede-assistenten, in het bijzonder den Heer MATTHIJS, en het personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, speciaal den Heeren FLIM, OUWERKERK, WISMEIER en vooral den Heer NEUTEBOOM, breng ik hier mijn dank voor hun groote bereidwilligheid en voor de technische hulp, welke mij bij zoo menig experiment werd verschaft.

I N H O U D.

HOOFDSTUK I.

	Blz.
§ 1. Inleiding	1
§ 2. Literatuuroverzicht	2

HOOFDSTUK II.

Theoretische Beschouwingen.

§ 3. Het verloop der smeltlijn	9
§ 4. Formules voor de smeltlijn	16
§ 5. Slotbeschouwingen	18

HOOFDSTUK III.

De smeltlijn van waterstof.

§ 6. Inleiding	19
§ 7. Methode en apparatuur	19
§ 8. De drukmeting	26
§ 9. De temperatuurmeting	31
§ 10. Resultaten	32

HOOFDSTUK IV.

De smeltlijn van neon.

§ 11. Inleiding	36
§ 12. Methode en apparatuur	36
§ 13. De drukmeting	38
§ 14. De temperatuurmeting	38
§ 15. Resultaten	38

HOOFDSTUK V.

Blz.

De smeltlijn van stikstof.

§ 16. Inleiding	42
§ 17. Methode en apparatuur	43
§ 18. De drukmeting	43
§ 19. De temperatuurmeting	44
§ 20. Resultaten	44

HOOFDSTUK VI.

De smeltlijnen van andere gecondenseerde gassen.

§ 21. Resultaten van andere onderzoekers	48
--	----

HOOFDSTUK VII.

Discussie der resultaten.

§ 22. Toepassing van de smeltlijnformules	53
§ 23. Berekeningen met de vergelijking van CLAPEYRON	55

HOOFDSTUK I.

§ 1. *Inleiding.*

De smeltlijn van een stof is de meetkundige plaats van punten in het p , T -vlak, welke de bij elkaar behorende waarden van den druk en de temperatuur aangeven, waarbij de vaste en de vloeibare phase van die stof met elkaar in evenwicht zijn.

Reeds van vele stoffen is een deel der smeltlijn gemeten. De oudste metingen daarover dateeren van 1850. Men is sindsdien tot steeds hooger drukken gegaan. Wanneer men de geschiedenis van de studie der smeltlijnen nagaat, blijkt de belangstelling daarvoor in drie perioden zeer groot te zijn geweest, n.l. het eerst omstreeks 1900 (theorie van TAMMANN), daarna in de jaren 1912—1914 (metingen van BRIDGMAN), en tenslotte in den tegenwoordigen tijd, nu het onderzoek van gecondenseerde gassen is aangevangen.

Voor dit laatste had men gegronde redenen: immers, om tot beter inzicht wat betreft het evenwicht tussehen de vaste en vloeibare stof te komen, is het van belang stoffen met eenvoudig samengestelde atomen (dus met lage atoomnummers) te onderzoeken; deze stoffen hebben veelal een laag kookpunt. Teneinde tot een antwoord te komen op de vraag naar het verloop der smeltlijn bij verschillende temperaturen en drukken, is het anderzijds juist gewenscht, stoffen met een laag kookpunt te onderzoeken, en wel omdat deze stoffen in het algemeen een relatief lagen kritischen druk (vloeistof-damp) bezitten, en men met deze stoffen derhalve een zoo groot mogelijk interval van gereduceerde drukken bereikt. Het onderzoek van de smeltlijnen van gecondenseerde gassen werd dan ook in het Leidsche laboratorium ter hand genomen.

De metingen van de smeltlijn van *waterstof*, welke in Hoofdstuk III besproken worden, vormen een voortzetting van de door KAMERLINGH ONNES en VAN GULIK begonnen waarnemingen. Na de metingen met waterstof zetten wij de onderzoekingen voort met *neon* en *stikstof*, behandeld in de Hoofdstukken IV en V. Teneinde een volledig overzicht te krijgen over hetgeen betreffende smeltlijnen van gecondenseerde gassen bekend is, zijn in Hoofdstuk VI de resultaten van andere onderzoekers medegedeeld. De berekeningen, waartoe onze gegevens aanleiding gaven, vindt men in Hoofdstuk VII uitgevoerd.

Tenslotte zij nog opgemerkt, dat kennis van den loop der smeltlijn in het algemeen ook van belang is voor de beantwoording van de vraag of een continue overgang van den kristallijnen naar den amorphen toestand eener stof mogelijk is. Indien deze vraag bevestigend zou worden beantwoord, zou dit het bestaan van een kritisch punt vast—vloeibaar impliceeren, hetwelk tot heden nog niet is gevonden.

Huldigen vele physici de opvatting, dat een kritisch punt moet worden aangenomen, anderen zijn van meening dat de smeltlijn een temperatuurmaximum heeft, hetwelk dan volgens sommigen bij oneindig hoogen druk zou liggen. Voorts bestaat de opvatting, dat de smeltlijn tot onbepaald hooge drukken en temperaturen doorloopt. Op deze vraag naar het verloop der smeltlijn wordt in Hoofdstuk II nader ingegaan.

§ 2. *Literatuuroverzicht.*

Deze paragraaf bevat een zoo volledig mogelijke opsomming der literatuur betreffende smeltlijnen. In den tekst wordt verwezen naar de nummers van deze lijst.

De publicaties van deel A zijn voor elke stof chronologisch gerangschikt; voor deel B is de rangschikking alphabetisch volgens auteursnamen.

De „Communications from the KAMERLINGH ONNES Laboratory of the University of Leiden” zijn afgekort tot „Comm.”; de daarbij behorende Supplementen tot „Suppl.”.

A. Gecondenseerde gassen.

Helium.

1. W. H. KEESOM. Solid helium. Comm. N°. 184*b*. Zie ook: C. R. Paris 183, 26 en 189, 1926; Nature 118, 81, 1926.
2. J. J. VAN LAAR. On the course of the meltingpointline of helium at very low temperatures. Proc. Amsterdam 30, 244, 1927.
3. W. H. KEESOM. The melting-curve of helium and the heat-theorem of NERNST. Suppl. N°. 61*b*.
4. J. J. VAN LAAR. The meltingpointline of helium and NERNST's theorem of heat. Proc. Amsterdam 30, 957, 1927.
5. G. TAMMANN. Ueber die Schmelzkurve des Heliums. Ann. d. Phys. (4) 82, 240, 1927.
6. J. E. VERSCHAFFELT. Einige Betrachtungen zum Festwerden des Heliums. Natuurw. Tijdschrift 8, 77, 1927.
7. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS. Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. Z. f. phys. Chem. B 2, 340, 1929; 6, 62, 1929.
8. F. SIMON und FR. STECKEL. Vorläufige Bestimmung der Schmelzwärme und Dichte des Heliums zwischen 15° und 20° abs. Zs. f. phys. Chem. BODENSTEIN-Festband, 737, 1931.
9. J. J. VAN LAAR. Die Gleichung der Schmelzkurve. Proc. Amsterdam 35, p. 629, 1932.
10. W. H. KEESOM and Miss A. P. KEESOM. Isopycnals of liquid helium. I and II. Comm. Nos. 224*d* en *e*.

Waterstof.

11. H. KAMERLINGH ONNES and W. VAN GULIK. The melting-curve of hydrogen to 55 kg/cm². Comm. N°. 184*a*.
12. W. VAN GULIK and W. H. KEESOM. The melting-curve of hydrogen to 245 kg/cm². Comm. N°. 192*b*.
13. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS. Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. Zs. f. phys. Chem. B 6, 331, 1930.

14. W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN. The melting-curve of hydrogen to 450 kg/cm². Comm. N^o. 213e.
 15. — et — La courbe de fusion de l'hydrogène jusqu'à 610 kg/cm². Comm. N^o. 221a.

Neon.

16. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS. Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. Zs. f. phys. Chem. B. 6, 331, 1930.
 17. W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN. The melting-curve of neon to 200 kg/cm². Comm. N^o. 224b.

Stikstof.

18. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS. Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. Zs. f. phys. Chem. B. 6, 331, 1930.
 19. T. T. H. VERSCHOYLE. The ternary system carbon monoxide-nitrogen-hydrogen and the component binary systems between temperatures of —185° and —215° C., and between pressures of 0 and 225 atm. Phil. Trans. A. 230, p. 200, 1931.

Argon.

20. F. SIMON, M. RUHEMANN und W. A. M. EDWARDS. Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. Zs. f. phys. Chem. B. 6, 331, 1930.

Koolmonoxyde.

21. T. T. H. VERSCHOYLE. The ternary system carbon monoxide-nitrogen-hydrogen and the component binary systems between temperatures of —185° and —215° C., and between pressures of 0 and 225 atm. Phil. Trans. A. 230, p. 200, 1931.

Koolzuur.

22. P. W. BRIDGMAN. Change of phase under pressure. Phys. Rev. (2) 3, p. 161, 1914.

Van de gassen:

Zuurstof, methaan, ethyleen, krypton, xenon, chloormethyl, chloor zijn, voor zoover mij bekend is, geen smeltlijnen gemeten.

B. *Overige stoffen en theorie.*

23. E. H. AMAGAT. Solidification des liquides par la pression. C. R. Paris 105, 165, 1887.
24. — Sur la cristallisation de l'eau par décompression au-dessous de zéro. C. R. Paris 117, 507, 1893.
25. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. Die heterogene Gleichgewichte I, p. 69, 1901.
26. C. BARUS. The volume thermodynamics of liquids. Bull. U. S. Geol. Survey N^o. 96, p. 92, 1892.
27. — The continuity of solid and liquid. Silliman Journ. 3 (42), 125, 1891.
28. A. BATTELLI. Influence de la pression sur la température de fusion de quelques substances. Atti d. R. Inst. Ven. (3) 3, 1886; Journ. d. phys. 6, 90, 1887.
29. E. A. BLOCK. Ueber die Schmelzkurven einiger Stoffe. Dissertation Göttingen, 1912; Zs. f. phys. Chem. 82, 429, 1913.
30. H. BLOCK. Ueber die Volumenänderung beim Schmelzen. Dissertation Göttingen, 1911; Zs. f. phys. Chem. 78, 385, 1911.
31. P. W. BRIDGMAN. Mercury, liquid and solid, under pressure. Proc. Am. Acad. 47, p. 387, 1911.
32. — Water, in the liquid and five solid forms under pressure. Proc. Am. Acad. 47, 462 en 553, 1912.
33. — Change of phase under pressure. Phys. Rev. (2) 3, 126 en 153, 1914; (2) 6, 1 en 94, 1915.
34. — On the effect of general mechanical stress on the temperature of transition of two phases, with a discussion of plasticity. Phys. Rev. (2) 7, 215, 1916.
35. — Proc. Am. Acad. 51, p. 69, 111 en 118, 1915; 52, p. 73, 93 en 98, 1916; 56, p. 71, 86, 107, 1921; 61, p. 88, 1926.
36. — International Critical Tables, Vol. IV, p. 9.
37. — The physics of high pressure, p. 1 en p. 189, 1931.
38. R. BUNSEN. Einfluss des Druckes auf die Natur der plutonischen Gesteine. Pogg. Ann. 81, 562, 1850.
39. R. CLAUSIUS. Die Mechanische Wärmetheorie I, p. 168, 1876.
40. B. C. DAMIEN. Appareil pour la détermination du point de fusion dans les conditions ordinaires et sous pressions variables. C. R. Paris 108, 1159, 1889.
41. — Sur la variation du point de fusion avec la pression. C. R. Paris 112, 785, 1891.
42. R. DEMERLIAC. Sur l'application de la formule de CLAPEYRON à la température de fusion de la benzène. C. R. Paris 122, 1117, 1896.
43. — Sur la variation de la température de fusion avec la pression. C. R. Paris 124, 75, 1897.

44. J. DEWAR. On the lowering of the freezing point of water by pressure. Proc. Roy. Soc. 30, 533, 1880.
45. A. EUCKEN. Die Schmelzkurve. MÜLLER-POUILLET Lehrb. d. Phys. III, p. 492, 1926.
46. J. FERCHE. Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols. Dissertation Halle, 1890.
47. — Aenderung des Schmelzpunktes des Benzols mit dem Druck. Wied. Ann. 44, p. 279, 1891.
48. SIMONE FRANCHETTI. Per una teoria della fusione in rapporto con la struttura reticolare dei solidi. Rend. Lomb. (2) 65, 773, 1932.
49. A. GELLER. Einfluss der Druckes auf die Schmelztemperaturen verschiedener Salzminerale. Zs. f. Krist. 60, p. 441, 1924.
50. J. W. GIBBS. The scientific papers 1, p. 199, 1906.
51. J. B. GOOSSENS. Sur le point de fusion de la glace sous des pressions inférieures à celle de l'atmosphère. Arch. Néerl. 20, 449, 1886.
52. E. GRÜNEISEN. Zur Theorie einatomiger fester Körper. Phys. Zs. 12, p. 1027, 1911.
53. — Sublimieren, Verdampfen und Schmelzen einatomiger Elemente. Verh. d. D. phys. Ges. 14, 322, 1912.
54. A. HEYDWEILLER. Ueber Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand. Ann. d. Phys. u. Chem. 64, 725, 1898.
55. — Erwiderung auf Herrn G. TAMMANN's Bemerkung. Ann. d. Phys. u. Chem. 66, 1194, 1898.
56. G. A. HULETT. Der statige Uebergang Fest—Flüssig. Z. f. phys. Chem. 28, 629, 1899.
57. E. JÄNECKE. Ueber das Schmelzen unter Druck, zugleich ein Beitrag über den Wert von Interpolationsformeln. Zs. f. phys. Chem. A 156, 161, 1931.
58. — Ueber das Schmelzen unter Druck. II. Zs. f. phys. Chem. A 162, 286, 1932.
59. J. JOHNSTON. Correlation of the electric behavior of metals. Journ. Am. Chem. Soc. 34, p. 788, 1912.
60. J. JOHNSTON und L. H. ADAMS. Der Einfluss des Druckes auf dem Schmelzpunkt einiger Metalle. Zs. f. anorg. Chem. 72, 11, 1911.
61. H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM. Die Zustandsgleichung. Suppl. N^o. 23, p. 875.
62. F. KÖRBER. Schmelzkurven stabiler und instabiler Kristallformen. Zs. f. phys. Chem. 82, 45, 1913.
63. — Schmelzkurven. Handbuch der Physik X, p. 70.
64. J. J. VAN LAAR. On the solid state. Proc. Amsterdam 12, p. 137, 1909; 13, p. 475, 1910; 13, p. 636, 1911.
65. — On the equation of state of solid substances. IV. Proc. Amsterdam 30, p. 394, 1927.
66. — Die Gleichung der Schmelzkurve. Proc. Amsterdam 35, 624, 1932.

67. A. LAMPA. Der Gefrierpunkt von Wasser und einiger wässerigen Lösungen unter Druck. Wien. Ber. 111, 2 A, 316, 1902.
68. E. MACK. Températures de fusion de quelques corps à des pressions élevées. C. R. Paris 127, 361, 1898.
69. A. MOUSSON. Einige Thatsachen betreffend das Schmelzen und Gefrieren des Wassers. Wied. Ann. 105, 161, 1858.
70. A. D. NATHANS. Invloed van drukking op het smeltpunt. Faraday 4, 73, 1934.
71. W. H. OSTWALD. Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, 389, 1902.
72. W. PEDDIE. Note on the variation by pressure of the melting-point of Paraffin, etc. Proc. Roy. Soc. Edinb. 13, 155, 1885.
73. — On continuous, and stable, isothermal change of state. Proc. Roy. Soc. Edinb. 30, 466, 1910.
74. M. PLANCK. Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren. Wied. Ann. 15, 446, 1882.
75. R. W. POHL. Drei physikalische Versuche. Naturw. 20, p. 932, 1932.
76. J. H. POYNTING. Change of state: solid-liquid. Phil. Mag. (5), 12, 32 en 232, 1881.
77. J. H. POYNTING and J. J. THOMSON. A textbook of physics, p. 200, 1904.
78. N. A. PUSCHKIN und J. V. GREBENSCHTSCHIKOW. Ueber die Anwendung der pyrometrische Methode zur Untersuchung von Gleichgewichte bei hohen Drucken. Zs. f. phys. Chem. 113, 57, 1924.
79. — Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. I. Zs. f. phys. Chem. 118, 276, 1925.
80. N. A. PUSCHKIN. Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. II, III. Zs. f. phys. Chem. 118, 447, 1925; 119, 400, 1926.
81. N. A. PUSCHKIN und J. V. GREBENSCHTSCHIKOW. Der Einfluss des Druckes auf die Kristallisationstemperatur des Para-azoxyanisols und des -Naphtylamins. Zs. f. phys. Chem. 124, 270, 1926.
82. N. A. PUSCHKIN. Arch. Serb. Roy. Acad. p. 161, 1927.
83. M. ROLOFF. Beiträge zur Kenntnis der Kryohydrate. Zs. f. phys. Chem. 17, p. 435, 1895.
84. H. ROSE und O. MÜGGE. Ueber das Verhalten des rhombischen Schwefels bei hohen Temperaturen und Drucken. N. Jahrb. f. Min. 40, 250, 1923.
85. L. SCHAMES. Zustandsgleichung, Zustandsdiagramm und Assoziationshypothese. Verh. d. D. phys. Ges. 15, p. 1023, 1913; 16, p. 132, 1914.
86. — Zur Theorie der Zustandsgleichung und des NERNSTschen Theorems. Verh. d. D. phys. Ges. 16, p. 524, 1914.
87. F. SIMON und G. GLATZEL. Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve. Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 178, 309, 1929.
88. G. TAMMANN. Ueber die Lage des thermodynamischen Flächen eines Stoffes in festen und flüssigen Zustand. Zs. f. phys. Chem. 21, p. 31, 1896.

89. — Ueber die Grenzen des festen Zustandes. I, II, III, IV, V. Wied. Ann. 62, 280, 1897; 66, 473, 1898; 68, 553, 1899; Ann. d. Phys. (4) 2, 1, 1900; 3, 161, 1900.
90. — Ueber die Aenderung der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve. Wied. Ann. 67, 871, 1899.
91. — Ueber adiabatische Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze. Ann. d. Phys. (14) 1, 275, 1900.
92. — Kristallisieren und Schmelzen, 1903.
93. — Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz vom Druck. Zs. f. phys. Chem. 46, 818, 1903.
94. — Ueber den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts. Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 40, 54, 1904.
95. — Zur Ueberhitzung von Kristallen. Zs. f. phys. Chem. 68, 257, 1909.
96. — Ueber das Verhalten des Wassers bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen. Zs. f. phys. Chem. 72, 609, 1910.
97. — Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. I, II. Ann. d. Phys. (4) 36, 1027, 1911.
98. — Die Bestimmung der Schmelzkurven einiger bei tiefen Temperaturen schmelzenden Stoffe. Zs. f. phys. Chem. 81, 187, 1912.
99. — Die Methode der Bestimmung von p - T Linien zur Feststellung von Zustandsdiagramme. Zs. f. phys. Chem. 80, 743, 1912.
100. — Die Krümmung der Gleichgewichtskurven von Einstoffsystemen. Nachr. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1915.
101. — Aggregatzustände, p. 25 en 76, 1923.
102. — Heterogene Gleichgewichte, p. 18 en 313, 1924.
103. G. TAMMANN und G. KRIGE. Die Gleichgewichtsdrucke von Gashydraten. Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 146, 179, 1925.
104. G. TAMMANN und G. BÄTZ. Schmelzkurven des As_2O_3 . Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 156, 94, 1926.
105. J. THOMSON. Theoretical considerations of the effect of pressure in lowering the freezing point of water. Trans. Roy. Soc. Edinburgh 16, 575, 1849.
106. W. THOMSON. The effect of pressure in lowering the freezing point of water, experimentally demonstrated. Proc. Roy. Soc. Edinburgh 2, 267, 1850.
107. L. S. O. DE VISSER. Proeven met den manokryometer. Dissertatie Utrecht p. 5, 60 en 83, 1891.
108. W. WAHL. Physico-Chemical Determinations at high pressures by optical methods. Phil. Trans. A 212, 117, 1912.

HOOFDSTUK II.
THEORETISCHE BESCHOUWINGEN.

§ 3. *Het verloop der smeltlijn.*

A. Lagere temperaturen en drukken.

Alle smeltlijnen, behalve die van helium, ontmoeten aan den kant der lage drukken en temperaturen de dampspanningskromme in een tripelpunt. In dit gebied (dat natuurlijk voor verschillende stoffen bij ver uiteenliggende temperaturen gelegen kan zijn) levert het experiment geen ernstige moeilijkheden op, zoodat voor een groot aantal stoffen het verloop der smeltlijn aldaar bekend is.

Helium vormt een uitzondering doordat het tripelpunt ontbreekt ¹⁾).

B. Hoogere temperaturen en drukken.

Zooals reeds in § 1 werd opgemerkt heeft men bij het verloop der smeltlijn naar hoogere temperaturen en drukken te doen met vier mogelijkheden:

- I. de smeltlijn gaat door een temperatuurmaximum,
- II. zij loopt steeds door naar onbepaald hooge temperaturen en drukken,
- III. zij nadert asymptotisch tot een bepaalde grenstemperatuur,
- IV. zij eindigt in een kritisch punt.

Een korte bespreking van deze vier mogelijkheden volgt hieronder.

¹⁾ Zie: Hoofdstuk VI, § 21.

I. Deze opvatting volgt direct uit de hypothese van TAMMANN (92, 101, 102), volgens welke de kristallijne phase van een stof in het p, T -vlak door een gesloten kromme begrensd zou zijn. Hoofdzaken van deze theorie zijn de volgende:

In het p, T -vlak eindigt de evenwichtskromme vloeibaar-gasvormig in een kritisch punt; de moleculen zijn in beide fasen ongeordend; als de specifieke volumina gelijk worden, zijn de fasen identiek. De evenwichtskromme vast—vloeibaar kan echter niet in een kritisch punt eindigen omdat de moleculen in de kristallijne phase aan een rooster gebonden zijn, en in de vloeistof ongeordend, zoodat bij $\Delta v = 0$ de fasen niet identiek worden. Hetzelfde geldt voor twee anisotrope fasen.

Men kan in het p, T -vlak de kromme teekenen waarvoor $\Delta v = 0$ geldt, de z.g. *neutrale kromme van het specifiek volume*. In het snijpunt van deze neutrale kromme met de smeltlijn heeft deze laatste dus een temperatuurmaximum, immers $\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{r}$, hetgeen 0 wordt als $\Delta v = 0$ en $r \neq 0$.

Evenzoo zal de smeltlijn in zijn snijpunt met de z.g. *neutrale kromme van de enthalpie* (dus $r = 0$) een drukmaximum hebben, daar $\frac{dT}{dp} = \infty$ wordt.

TAMMANN ontwikkelt zijn theorie dus, daarbij aannemend dat de smeltlijn met stijgenden druk niet tot willekeurig hoge temperaturen kan doorloopen, daar zulks met de moleculair-kinetische voorstellingen niet goed te vereenigen is; want men mag volgens hem verwachten, dat de kinetische energie der trillende moleculen bij voldoende temperatuursverhooging de krachten in het rooster zal overwinnen.

Fig. 1 stelt (zeer schematisch) het toestandsdiagram voor, zooals dit er in theorie zou uitzien; P_1 en P_2 zijn dus tripelpunten; in werkelijkheid bestaat slechts één tripelpunt: de figuur valt n.l. gedeeltelijk in andere kwadranten.

TAMMANN (93) heeft in de smeltlijn van glauberzout een tempe-

ratuurmaximum gevonden, hetgeen later door BLOCK (29) bevestigd werd. Ook voor zwaveldioxyde werd door TAMMANN en KRIGE (102) een maximum gevonden. GELLER (49) constateert bij carnalliet na het maximum een minimum, gevolgd door een tweede maximum. DAMIEN (41) constateerde in 1891 een maximum bij naphtylamine, doch latere metingen van DEMERLIAC (43) en MACK (68) hebben deze waarnemingen niet bevestigd.

Tot de weinige aanhangers van de opvatting dat een temperatuurmaximum bestaat, behoorde ook BAKHUIS ROOZEBOOM (25).

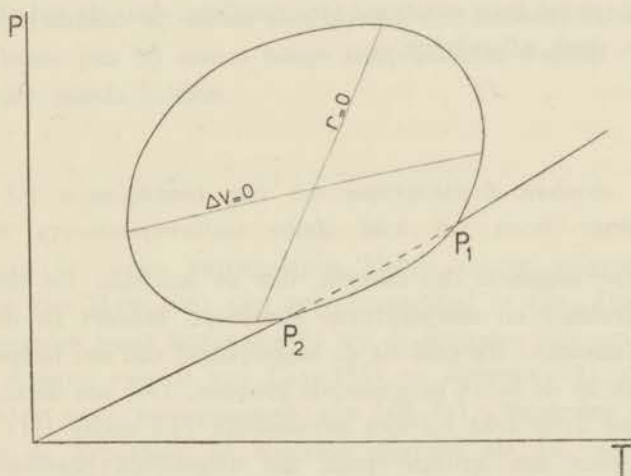


Fig. 1. p, T -diagram volgens TAMMANN.

Aan critiek op deze opvatting heeft het niet ontbroken; men leze b.v. wat BRIDGMAN (33) er tegen aanvoert:

Om een maximum plausibel te maken, gebruikt TAMMANN als eerste argument het concaaf t.o.v. de p -as loopen der smeltlijn. Echter neemt de hellingstoename steeds af, en zelfs bij drukken, veel hooger dan die, behoorende bij het door TAMMANN voorspelde temperatuurmaximum, is er nog niet de minste neiging tot een dergelijk maximum waar te nemen.

Een tweede argument van TAMMANN is het 0 worden van Δv , onder aanname dat Δv lineair van den druk afhangt. Dit laatste is nu echter heelemaal niet in overeenstemming met de werkelijkheid: Δv wordt bij hoogere drukken weliswaar kleiner, maar heeft geen neiging om 0 te worden.

Wat betreft de door TAMMANN gemeten maxima in de smeltlijnen van enkele hydraten merkt BRIDGMAN (37) op, dat b.v. het glauberzout ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) smelt tot watervrij Na_2SO_4 + een verzadigde oplossing; dit proces is dus niet analoog aan het smeltingsproces van gewone zuivere stoffen, want de vloeistofphase heeft in het eerste geval geen constante samenstelling, daar de oplosbaarheid van den druk afhankelijk is.

II. Tot diegenen die meenen, dat de smeltlijn tot onbepaald hooge drukken en temperaturen doorloopt, behoort in de eerste plaats BRIDGMAN. Hij ontkent de mogelijkheid van een temperatuurmaximum op de boven aangevoerde gronden. Ook een maximum bij ∞ hoogen druk acht hij niet aannemelijk (zie onder III), terwijl hij eveneens een kritisch punt als uitgesloten beschouwt (zie onder IV). Op min of meer indirecte wijze dus komt hij tot de eerstgenoemde onderstelling. Hij geeft echter ook meer directe argumenten daarvoor (37); zoo verwacht hij n.l. dat bij elke temperatuur, hoe hoog ook, een zoodanig hooge druk kan worden uitgeoefend, dat de moleculen gedwongen worden het kleinst mogelijke volume in te nemen (d.w.z. de stof kristalliseert) ondanks de desoriëterende krachten tengevolge van de warmtebeweging. Indien de druk toeneemt, zal de ongebruikte ruimte, welke voor de vrije beweging der moleculen van de vloeistof over is, kleiner worden, zoodat de volumeverandering bij het vast worden ook kleiner wordt. Bij lage drukken is echter niet de noodzakelijkheid van het kleinste

volume overheerschend, zoodat andere kristallijne vormen mogelijk zijn; vandaar allotropie.

VAN LAAR (66) is sinds 1932 dezelfde meening toegedaan als BRIDGMAN, in verband met de door hem theoretisch afgeleide smeltlijnformule.

SIMON (87) bestrijdt BRIDGMAN; bij zeer hoge smelttemperaturen zullen de moleculen tenslotte dissociëren, en de atomen electronen afsplitsen; het is dan nauwelijks denkbaar dat bij deze enorm groote energieveranderingen (groot t. o. v. de smeltwarmte) een verschil tusschen de kristallijne en amorphe phase nog bestaanbaar zou zijn. Daarmee zij echter niet gezegd, dat het verschil tusschen beide fasen pas bij enorm hoge temperaturen wegvalt; dit kan ook eerder plaats hebben.

III. De mogelijkheid van een asymptotisch naderen tot een bepaalde grenstemperatuur vindt men het eerst vermeld bij DEMERLIAC (43); zijn extrapolaties bleken echter volgens latere metingen van MACK (68) niet gerechtvaardigd te zijn. Op theoretische gronden komt SCHAMES (86) tot de aanname van een asymptotisch verloop, evenals VAN LAAR (65) en JÄNECKE (57), die hiervan echter weer teruggekomen zijn (66, 58). BRIDGMAN (33, 37) bestrijdt de hypothese op dezelfde gronden als die, waarop hij TAMMANN's bewering weerlegt, terwijl volgens SIMON (87) de experimentele gegevens heelemaal niet op een maximum wijzen.

IV. Een van de eersten, die meende dat de smeltlijn in een kritisch punt eindigt, was POYNTING (76). Ook PLANCK (74) aanvaardde deze mogelijkheid, evenals PEDDIE (73). AMAGAT (23) en BARUS (27) vonden een kritisch punt waarschijnlijk. HEYDWEILLER (54) meende het zelfs bij menthol geconstateerd te hebben, doch zijn waarnemingen schijnen niet betrouwbaar; TAMMANN kon, met zeer zuivere menthol, het verschijnsel niet reproduceeren.

HULETT (56) geloofde aan een kritisch punt en onderzocht vloeï-

bare kristallen, doch tusschen deze en de vloeistof bleven verschillen bestaan, die nog met den druk toenamen.

OSTWALD (71) meende, naar aanleiding van het gedrag van kolloïden, een kritisch punt te moeten aannemen; bij elken druk, hoe hoog ook, kan de temperatuur zoo opgevoerd worden, dat de desorienteerende krachten tengevolge van de moleculaire beweging grooter zijn dan de orienteerende krachten, zoodat de stof alleen in den vorm van fijn gedispergeerde kristallen kan bestaan. Als de kristallen echter in afmetingen moleculair worden, beteekent dit dat de stof in de buurt van een kritisch punt is.

PUSCHKIN en GREBENSCHTSCHIKOW (81) meenen, naar aanleiding van hun onderzoekingen over vloeibare kristallen, dat een eventueel kritisch punt bij zeer hooge drukken zou moeten liggen.

VAN LAAR (64) meende vroeger eveneens, dat op theoretische gronden wel een kritisch punt te verwachten was, doch is later hiervan teruggekomen.

In lateren tijd houden KAMERLINGH ONNES en KEESOM (61) een kritisch punt voor zeer wel mogelijk.

Ook SIMON en GLATZEL (87) besluiten, in verband met het belangrijk werk, door SIMON e.s. op dit gebied verricht, tot deze mogelijkheid.

Critiek op deze opvatting is geleverd door TAMMANN.

TAMMANN merkt op dat de isothermen van een stof in het overgangsgebied vast—vloeibaar anders loopen dan in het overgangsgebied vloeibaar—gasvormig.

Van belang is, dat, indien het spontane kristalliseeringsvermogen van een stof voldoende klein is, de isotherm tot willekeurig hooge drukken gevolgd kan worden zonder dat stolling optreedt, terwijl (boven het tripelpunt) daarentegen de druk op een kristal niet beneden den evenwichtsdruck kan komen zonder dat het smelt.

Men is dus niet gerechtvaardigd zich de overgang vloeibaar—vast op een dergelijke wijze als die gasvormig—vloeibaar voor te stellen, m.a.w. men kan niet een isotherm volgens *FGHA* (zie fig. 2) laten doorloopen.

Men zou dus de lijn $ABCD$ moeten aannemen, welke de lijn der vloeistof asymptotisch nadert. Echter blijft het bezwaar bestaan, dat men een kristal beneden den druk p_1 niet realiseeren kan; bovendien is niet alleen van het stuk AB , maar ook van CD nooit iets waargenomen. Er is dus geen verbinding.

Evenmin als een kristal (boven het tripelpunt) onder lageren druk dan de evenwichtsdruck bestaanbaar is, is een oververhit kristal realiseerbaar. Tusschen de isobaren van een kristal en zijn vloeistof bestaat dus ook geen verbinding.

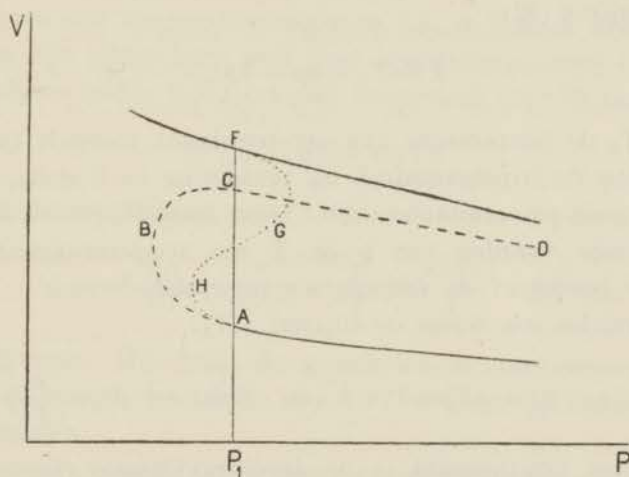


Fig. 2. Isothermen in het gebied vloeibaar—vast.

TAMMANN komt dan tot de conclusie: het aan de condensatie van damp in vele opzichten analoge proces der kristallisatie wijkt van dit condensatieproces belangrijk af; bij de kristallisatie zijn tusschentoestanden, welke continu in elkander overgaan, niet bekend en de atomaire structuur van den anisotropen toestand laat de mogelijkheid daarvoor ook niet toe. Er is dus geen kritisch punt.

BRIDGMANN (33) bestrijdt de aanname van een kritisch punt door aan te toonen, dat Δv en r niet de minste neiging vertoonen om 0 te worden; r blijft nagenoeg constant, en Δv neemt zoodanig af

dat een 0 worden in 't geheel niet verwacht kan worden; de druk waarbij men een kritisch punt verwacht, wordt in den loop der tijden steeds hooger.

§ 4. *Formules voor de smeltlijn.*

Men heeft verschillende formules opgesteld, welke het verloop van de smeltlijn op min of meer bevredigende wijze weergeven. Als eerste noemen wij de empirisch opgestelde formule van TAMMANN (92):

$$T = T_0 + ap - bp^2,$$

waarin T_0 de temperatuur van het tripelpunt voorstelt (althans, indien men de tripelpuntsdruk bij benadering = 0 stelt), terwijl a en b positieve constanten zijn. Deze formule geeft voor voldoende hooge waarden van p en T een temperatuurmaximum. TAMMANN beschouwt de formule als interpolatieformule.

De formules von SIMON en GLATZEL (87):

$${}^{10}\log(a + p) = c {}^{10}\log T + b \quad \text{en} \quad {}^{10}\log(a + p) = \frac{c}{T} + b$$

vinden haar uitgangspunt in de dampdrukformule van VAN DER WAALS, geschreven in den vorm:

$${}^{10}\log p = -\frac{c}{T} + k,$$

welke voor lage drukken in eerste benadering door integratie uit de vergelijking van CLAPEYRON volgt; $\frac{rT}{p \Delta v}$ blijkt dan langs de dampspanningskromme constant te zijn, hetgeen, volgens TAMMANN's metingen, in eerste benadering ook het geval is voor vele smeltkrommen bij hoogere drukken. Het ligt dus wel voor de hand deze formule als uitgangspunt te gebruiken. Bij vaste lichamen en vloeistoffen heeft echter, wegens de sterk bindende krachten, een

„buitendruk’’ 0 geen bijzondere beteekenis. Er moet dus een lid, corresponderend met den „binnendruk’’¹⁾, aan toegevoegd worden;

$\frac{rT}{(p + a) \Delta v}$ wordt langs de geheele smeltkromme nagenoeg constant.

De formules welke JÄNECKE (57) naar analogie van die van SIMON en GLATZEL en in overeenstemming met de theorie van VAN LAAR (65) opstelde:

$$(p + a)(b - t) = c \quad \text{en} \quad (p + a)^r (b - t) = c$$

impliceeren een temperatuurmaximum bij ∞ hoogen druk; deze formules zijn echter later weer door hem teruggenomen (58).

Vervolgens leidde VAN LAAR (66) theoretisch (33) de formule:

$$p + a = BT + CT^{1+\varepsilon}$$

af, door de vergelijking van CLAPEYRON:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\Delta v} = \frac{p}{T} + \frac{\lambda/\Delta v}{T}$$

te integreeren. Hij drukt de grootheden λ (vermeerdering van inwendige energie) en Δv uit in p en T en neemt daarvoor lineaire uitdrukkingen.

Het spreekt vanzelf, dat de formule slechts verwacht mag worden geldig te zijn in het gebied waarvoor deze lineariteit geldt.

Volgens BRIDGMAN loopen de smeltlijnen in het algemeen bij hoogere temperaturen en drukken steeds meer rechtlijnig, hetgeen volgens VAN LAAR op een kleiner worden van ε zou wijzen, zoodat $BT + CT^{1+\varepsilon}$ tenslotte tot $(B + C)T$ nadert.

Gebleken is, dat de formule van VAN LAAR voor helium beter voldoet dan die van SIMON en GLATZEL.

Nader zal moeten blijken of aan deze formule in het algemeen de voorkeur gegeven moet worden boven laatstgenoemde.

¹⁾ J. STEFAN, Wied. Ann. 29, 655, 1886. T. W. RICHARDS, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 1419, 1925.

§ 5. *Slotbeschouwingen.*

In § 3 is beschreven hoe de verschillende veronderstellingen over het verloop der smeltlijn verdedigd en bestreden worden. Men ziet daaruit dat met zekerheid nog niets te zeggen valt, immers:

de waarnemingen laten nog verschillende mogelijkheden open, de kennis van de toestandsvergelijking der vaste stof is nog onvoldoende, en

de vergelijking van CLAPEYRON kan voorloopig niet geïntegreerd worden.

In hoeverre de vloeibare kristallen een aanwijzing zijn voor het bestaan van een kritisch punt, kan nog niet gezegd worden; over dit onderwerp is nog niet genoeg bekend.

Voorloopig dient men dus aan het experiment over te laten te bewijzen, dat er al of niet een kritisch punt is; het is het beste dit onderzoek met helium te verrichten, daar men dan wellicht nog de meeste kans heeft op de smeltlijn een dergelijk punt te vinden.

HOOFDSTUK III.

DE SMELTLIJN VAN WATERSTOF.

§ 6. *Inleiding.*

De smeltlijn van waterstof werd voor het eerst gemeten in 1926, en wel door KAMERLINGH ONNES en VAN GULIK (11) tot een druk van 55.3 kg/cm^2 en een temperatuur van 15.63° K. , waarna in 1928 deze bepaling door VAN GULIK en KEESOM (12) tot 245 kg/cm^2 en 20.34° K. werd voortgezet. In 1930 en 1931 werd, wegens een kleine onzekerheid in de manometercorrecties van de laatste waarnemingen, de smeltlijn door KEESOM en mij (14) overgemeten en voortgezet tot 449.5 kg/cm^2 en 24.67° K. In 1932 werden deze metingen verder voortgezet¹⁾ tot 611 kg/cm^2 en 27.66° K. (15). Inmiddels werd door SIMON, RUHEMANN en EDWARDS (13) in 1930 de smeltlijn gemeten tot 5050 kg/cm^2 en 75.4° K. , zoodat een eventueel kritisch punt bij nog hooger druk en temperatuur moet liggen; deze metingen geschieden echter, in het bijzonder wat de lagere drukken betreft, met minder groote nauwkeurigheid.

§ 7. *Methode en apparatuur.*

De gebruikte methode om smeltpunten te meten is die der capillairverstopping: indien n.l. de waterstof in een capillair vast geworden is, kan een bepaalde drukverandering zich niet meer door die capillair voortplanten; zodoende kan men ter weerszijden van de prop vaste waterstof een drukverschil doen ontstaan, hetwelk verdwijnt als deze weer smelt. Het al of niet optreden van dit

¹⁾ Bij deze laatste metingen had ik de hulp van den Heer C. J. MATTHIJS, wien ik mijn hartelijken dank betuig.

drukverschil is dus een indicatie voor het al of niet vast zijn der waterstof, en kan met behulp van een differentiaalmanometer worden aangetoond.

In fig. 3 is het toestel schematisch geteekend¹⁾; *P* is de pers-pomp, waarmede olie of glycerine gecomprimeerd wordt; de stalen U-buis *C* bevat kwik, teneinde de waterstof welke zich in het overige deel van het toestel bevindt van de olie of glycerine af te scheiden. Is nu het toestel goed geëvacueerd met een koolbuis, en vult men het met waterstof tot ongeveer 120 kg/cm², daarbij het kwik in het linker been geleidelijk in den laagsten stand brengend, dan kan door oppersen tot den hoogsten stand een voldoende hoogen druk verkregen worden. Teneinde te voorkomen dat het kwik in één der beide beenen te hoog komt, is een waarschuwinginrichting aangebracht; bij den hoogst toelaatbaren stand maakt het kwik contact met een stalen pen, geïsoleerd in de U-buis bevestigd, tengevolge waarvan een elektrische stroom ingeschakeld wordt en een bel luidt.

D is de stalen differentiaalmanometer, waarin stijging en daling van het kwik in het rechter been geregistreerd wordt met behulp van een in een brug van WHEATSTONE geschakelde platinadraad, welke met een veertje in dit been gespannen is; de weerstand van deze tak van de brug van WHEATSTONE verandert dus met verandering in den stand van het kwik, welke verandering derhalve op de galvanometer kan worden afgelezen.

Het meten geschiedt nu als volgt: Men begint met een wat te hoogen druk, zoodat de waterstof vast is; men verlaagt den druk (*K*₄ is nu gesloten!), het kwik in het rechter been van den differentiaalmanometer stijgt en de galvanometer slaat uit. Men gaat hiermee langzaam verder en plotseling komt de galvanometer op den nulstand terug, m.a.w. de waterstof is gesmolten; men leest de druk af. Nu verhoogt men den druk weer, en wanneer de galvanometer weer uitslaat is de waterstof vast geworden.

¹⁾ Men denke zich echter de hier geteekende heliumeryostaat (links) vervangen door een gewonen waterstoferyostaat resp. drukeryostaat (zie fig. 4a).

De meetnauwkeurigheid is bij lagere drukken enkele tienden van een kg/cm^2 , bij de hoogste drukken 1 kg/cm^2 .

De temperatuur wordt gedurende de meting binnen 0.01 graad constant gehouden en gemeten.

De gebruikte waterstof werd in het cryogeen laboratorium eerst gezuiverd.

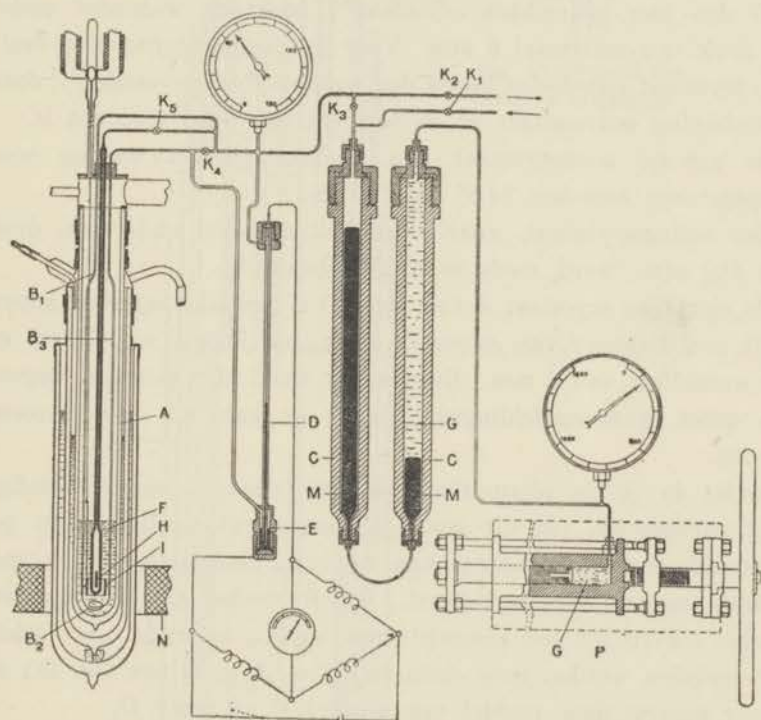


Fig. 3. Schema van het toestel ter bepaling van smeltpunten.

Voor de metingen bij temperaturen beneden het kookpunt van waterstof gebruikten wij een gewonen cryostaat; bij hoogere temperaturen werd gemeten in een z.g. drukcryostaat¹⁾. Over dezen cryostaat zij het volgende opgemerkt:

¹⁾ W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN, Comm. N^o. 213f.

Reeds in 1915 wees KAMERLINGH ONNES op de mogelijkheid om cryostaten te construeeren voor drukken, hooger dan 1 atm.; voor waterstof is het mogelijk met een dergelijken cryostaat temperaturen te bereiken tusschen 20° en 28° K. Uit de dampspanningskromme van waterstof ¹⁾ volgt, dat een dampdruk van 6 atm. correspondeert met een temperatuur van ongeveer 28° K.

In den hier gebruikten cryostaat ²⁾ kookt de waterstof onder een druk van maximaal 6 atm. Voor dit temperatuurgebied heeft deze cryostaat voordeelen boven den waterstofblaascryostaat ³⁾, daar de bediening eenvoudiger en de temperatuur beter constant is.

De gewone neoncryostaat kan slechts gebruikt worden voor temperaturen tusschen 24.6° en 27.2° K.

Een heliumcryostaat, waarin het helium kookt onder een druk van $2\frac{1}{4}$ atm., werd reeds in 1925 gebruikt ⁴⁾.

De eigenlijke cryostaat *A* (zie fig. 4a) is gemaakt van rood koper, heeft een diameter van ongeveer 6 cm, een hoogte van 28 cm en een wanddikte van 2 mm. Rood koper werd hier gebruikt wegens zijn groot warmtegeleidingsvermogen; er kan n.l. niet geroerd worden.

Nadat in *A* de platinathermometers benevens andere noodige meetinstrumenten (in dit geval de hooge-druk-capillair) zijn gemonteerd, wordt de bodem van het vat vastgeschroefd en met Wood's metaal dichtgesoldeerd. Bij *B* treden de thermometerdraden lekvrij uit het nieuwzilveren buisje; teneinde hier lekken te vermijden, werden twee ebonietschijfjes *A* en *B* (zie fig. 4b) op elkaar gerperst door middel van schroef *C* en moer *D*.

¹⁾ P. G. CATH and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. N°. 152a.

²⁾ Bij de constructie van dezen cryostaat hielp mij de Heer G. J. FLIM, bedrijfschef van het KAMERLINGH ONNES Laboratorium, wien ik zeer erkentelijk ben.

³⁾ H. KAMERLINGH ONNES and C. A. CROMMELIN, Comm. N°. 154c. De waterstofblaascryostaat stelt ons echter in staat metingen te doen in een veel grooter temperatuurgebied, terwijl de meettijd ook veel langer is, daar men met meer vloeistof kan werken.

⁴⁾ E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN, H. KAMERLINGH ONNES and J. C. SWALLOW, Comm. N°. 172b.

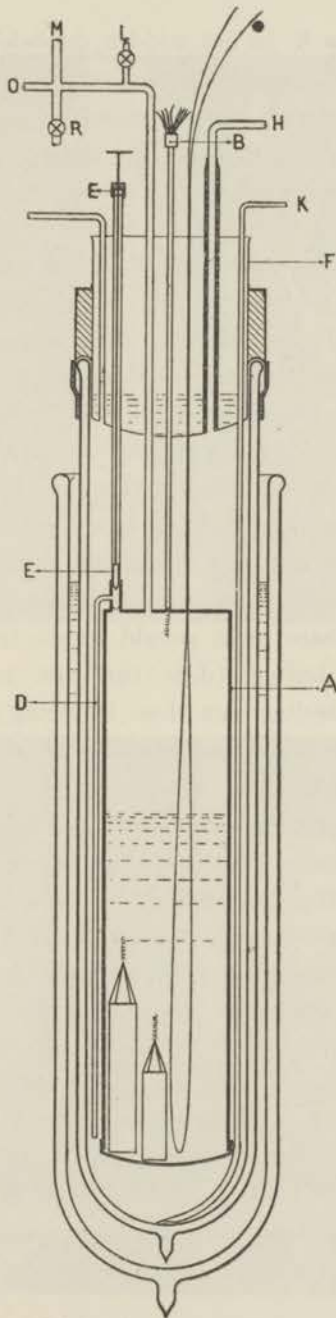


Fig. 4a. Schema van den drukeryostaat.

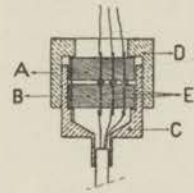


Fig. 4b. Schema der lekvrije afsluiting.

Acht kleine koperen staafjes *E*, in het midden dubbeleonisch, en aan de uiteinden waarvan de thermometerdraden zijn gesoldeerd, loopen door deze schijfjes. Tusschen deze twee schijfjes werd later nog een fibre-pakking geplaatst. Bij stevig aanschroeven worden de koperen conussen in het eboniet gedrukt, waardoor een lekvrije afsluiting verkregen wordt. De waterstof in *A* verdampt door een nieuwzilveren buis; de dampdruk wordt gecontroleerd met een olie-differentiaalmanometer, verbonden met *O* en wordt geregeld door afblazen door kraan *R*. Aan de buis *M* is een open kwikmanometer geschakeld, welke gebruikt wordt voor de instelling van een bepaalde temperatuur en welke tevens als veiligheid dienst doet.

De cryostaat *A* is geplaatst in een waterstofvacuumglas en het geheel bevindt zich in een vacuumglas voor vloeibare lucht.

Het buisje *D*, dat afgesloten kan worden door kraan *E*, vormt de verbinding tusschen den cryostaat *A* en het binnenste vacuumglas; het geheel is aan den bovenkant afgesloten door een nieuwzilveren vat *F*, dat met vloeibare lucht gevuld wordt, teneinde de warmteuitwisseling door de buizen (deze zijn van nieuwzilver wegens de geringe warmtegeleiding van deze legering) tegen te gaan; hierdoor wordt verkregen, dat het waterstofvacuumglas niet overmatig lang behoeft te zijn.

Vóór de metingen wordt het apparaat geëvacueerd; de geringste verontreiniging (lucht, waterdamp enz.) maakt de kraan *E* bij lage temperatuur onbeweegbaar. Het buitenste vat en vat *F* worden met vloeibare lucht gevuld; eenigen tijd later wordt het binnenste glas via de toevoerleiding *H* met waterstof gevuld. Als dit glas vol is wordt de verdamping afgesloten en een bus met gecomprimeerde waterstof bij *H* aangeschakeld. Kraan *E* is open en met behulp van de waterstofpersbus wordt een overdruk van enkele cm kwik op de vloeistof gezet. Hierdoor loopt deze van uit het binnenste glas door het buisje *D* in den cryostaat *A*. De waterstof kan nu verdampen door kraan *L*. Uit de daling van de vloeistofspiegel in het binnenste glas kan men zien, wanneer *A* geheel gevuld is. Alsdan worden de kranen *E*, *R* en *L* gesloten. Nu laat

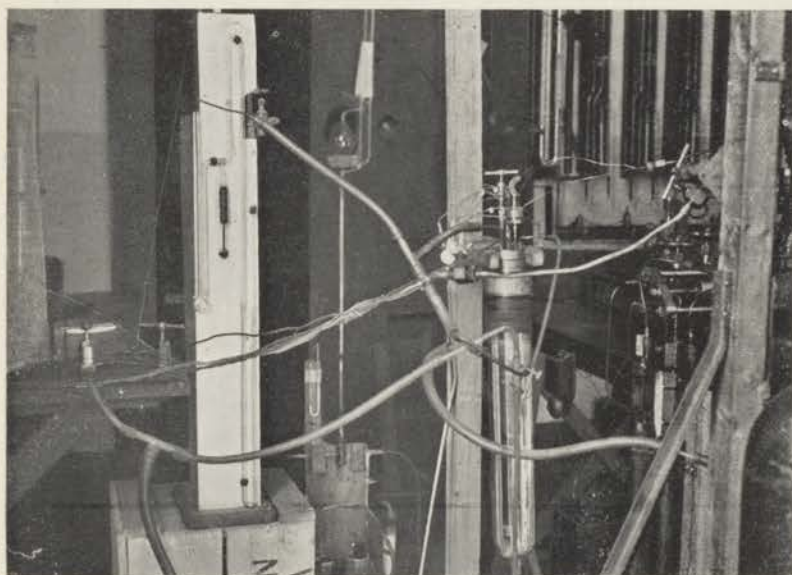


Fig. 5. Opstelling van den drukeryostaat.

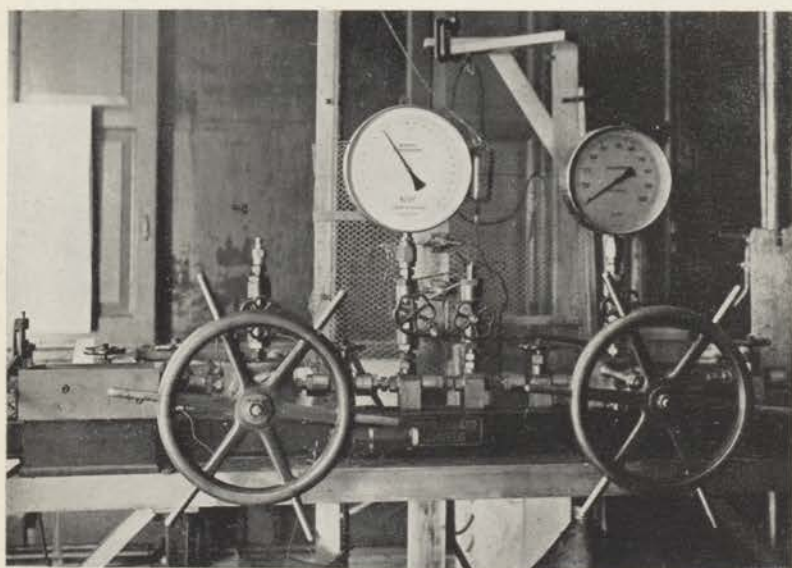


Fig. 6. Opstelling van de perspomp.



men de nog overgebleven waterstof door buis *K* snel verdampen. De druk in *A* neemt toe; is de verlangde druk bereikt, dan wordt deze constant gehouden door afblazen door kraan *R*.

Het bleek echter, dat de vloeistof in *A* dan nog niet de temperatuur heeft welke correspondeert met den druk. Daarom wordt ter verwarming uit de persbus een weinig waterstof in het binnenste glas toegelaten en na ongeveer een kwartier is de gewenschte temperatuur bereikt; deze kan dan voldoende constant gehouden worden.

Ongeveer een half uur hierna bereikt de vloeistofspiegel de top van den thermometer, zoodat dan niet langer gemeten kan worden.

Het blijkt dus, dat één vulling van den cryostaat ons ongeveer een half uur meettijd geeft, bij één bepaalde temperatuur. In dezen tijd kan gemakkelijk één smeltpunt gemeten worden.

Aangezien de inhoud van den cryostaat betrekkelijk klein is, is het gewenscht een zoo kort mogelijken thermometer te gebruiken, opdat de vloeistofspiegel den bovenkant van den thermometer zoo laat mogelijk bereike.

Bij enkele kleine reparaties, welke vóór de laatste metingen aan den cryostaat werden verricht, werd o.a. de opening van buis *D* vlak onder kraan *E* wat wijder gemaakt; hierdoor ging het vullen van den cryostaat veel vlugger dan tevoren: nu is daarvoor ongeveer een kwartier noodig.

De beide foto's geven de opstelling der toestellen weer; fig. 5 geeft den cryostaat weer, terwijl in fig. 6 de perspomp is afgebeeld.

Tenslotte nog een enkel woord over de wijze waarop eenige experimenteele moeilijkheden, welke zich bij deze proeven voordeden, konden worden overwonnen. Het lukte na veel experimenteeren het toestel bij hooge drukken lekvrij te krijgen. De vele pakkingen, soldeerplaatsen en kranen bleken alle oorzaken van lekken te zijn.

Het lekken zoeken geschiedde door de verdachte plaatsen met een penseel met olie te bestrijken (zeepwater tast het metaal aan); een lek kan men dan gemakkelijk zien of hooren.

We konden het toestel lekvrij krijgen tot drukken van 400 à

500 kg/cm². Daarboven bleef soms een miniem lek, kleiner dan 1 kg/cm² in een kwartier, hetgeen voor de metingen niet het minste bezwaar opleverde.

De pakkingen waren alle van fibre. Eboniet-pakkingen bleken niet betrouwbaar.

Een andere moeilijkheid bood de invoer van de thermometerdraden in den cryostaat. Vermeden moest worden, dat bij het soldeeren der draden aan de staafjes *E* onderling electrisch contact ontstond, waardoor de thermometers fout aanwezen (het soldeerwater schijnt in het eboniet te trekken en geleidt den electrischen stroom). Met zeer voorzichtig soldeeren werd ook dit euvel verholpen.

Het aansoldeeren van den bodem van den cryostaat moest ook zeer zorgvuldig gebeuren, daar anders bij waterstoftemperaturen lekken optraden. Door de schroefdraad goed met Wood's metaal te „vertinnen”, de deksel er warm op te draaien en er een dikken kraag op te leggen, werd tenslotte een lekvrije afsluiting verkregen.

§ 8. *De drukmeting.*

De drukken werden gemeten met metaalmanometers van SCHÄFFER en BUDENBERG¹⁾, welke apparaten voor en na de proeven met de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG geijkt werden²⁾; over de gebruikte drukbalans zij het volgende opgemerkt:

De drukbalans, welke door het KAMERLINGH ONNES Laboratorium bij de firma SCHÄFFER en BUDENBERG te Magdeburg-Buckau was

¹⁾ Beneden 150 kg/cm² werd gemeten met manometer N^o. 6381921, tusschen 150 en 450 kg/cm² met N^o. 6899686 en daarboven met N^o. 6265863.

²⁾ De veer van een metaalmanometer vertoont vrijwel altijd elastische naverwerking; zoo zal een manometer, welke eenigen tijd op hoogerem druk is geweest, daarna bij lageren druk iets te hoog aanwijzen. Bij de ijkingen werd hiermee rekening gehouden, doordat de volgorde van de drukken net zoo genomen werd als bij de metingen.

aangekocht, werd afgeleverd aan het Natuurkundig Laboratorium der Gem. Universiteit, afd. thermodynamica, te Amsterdam, om aldaar eerst geijkt te worden. Einde 1928 ging ik naar Amsterdam en verrichtte onder leiding van Dr. MICHELS en met hulp van den heer Drs. M. H. LENNSEN ¹⁾ de ijking van den cylinder voor 1000 kg/cm² (voortaan afgekort tot P 1000) en van P 250.

In Februari 1929 werd het apparaat naar Leiden vervoerd, waarna nauwkeurige meting van drukken tot 1000 kg/cm² in het laboratorium te Leiden mogelijk werd.

De ijking werd nu hier voortgezet met behulp van den gesloten waterstofmanometer M 60 ²⁾. P 250 en P 60 werden geijkt; daar P 250 nu dus zoowel in Amsterdam als in Leiden was geijkt, kon men een vergelijking maken tusschen de Leidsche en de Amsterdamsche drukmeting; de overeenstemming was zeer bevredigend.

Hier een beschrijving van de drukbalans te geven, valt buiten het kader van dit proefschrift; in de dissertatie van MICHELS vindt men hierover de noodige gegevens ³⁾.

Bespreken wij nu deze beide ijkingen.

A. *De Amsterdamsche ijking.*

Hier hebben we dus te doen met een vergelijking tusschen de Amsterdamsche en de Leidsche drukbalans, van welke eerste de functioneerende diameter tot op 1:3000 bekend was. De bepaling hiervan was geschied met behulp van een kwikzuil, en wel als volgt:

In een buizenstelsel, gevuld met olie, en verbonden met de drukbalans, heerscht een druk p_1 . De belasting der drukbalans zij P_1 . Men kan nu, dank zij een daartoe ingerichte apparatuur, in de leiding, welke naar de drukbalans voert, een kwikkolom schakelen, waardoor de druk nu p_2 en de belasting der drukbalans P_2 wordt.

¹⁾ Ik moge ook hier mijn hartelijken dank voor de ondervonden hulp uitspreken.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES and H. H. F. HYNDMAN, Comm. N^o. 78.

H. KAMERLINGH ONNES and C. BRAAK, Comm. N^o. 97a.

³⁾ A. M. J. F. MICHELS, Dissertatie Amsterdam 1924.

Daar de hoogte van de kwikkolom bekend is, is ook $p_2 - p_1$ bekend, terwijl men $P_2 - P_1$ eveneens gemakkelijk kan meten. Uit deze gegevens kan de functioneerende diameter $a = \frac{P_2 - P_1}{p_2 - p_1}$ direct berekend worden. Deze bepaling kan natuurlijk bij verschillende drukken geschieden; de functioneerende diameter blijkt, bij een nauwkeurigheid van 1:3000 geen functie van den druk te zijn.

Een absolute ijking van een drukbalans met de M 60 en M 120 werd in het Leidse laboratorium uitgevoerd in 1915¹⁾.

De door ons gevolgde vergelijkingsmethode berustte op de verandering van den electrischen weerstand van een manganindraad met den druk; de drukcoëfficiënt van manganin is groot en de weerstandsverandering kon zeer nauwkeurig gemeten worden met behulp van een bijzondere schakeling in de brug van WHEATSTONE. Deze meetmethode is uitgewerkt in de publicaties van MICHELS, GEELS en LENSSEN²⁾.

De gang van zaken was als volgt:

Weerstandsmeting bij 1 atm.; daarna bij ongeveer 200 kg/cm², gemeten met de Amsterdamsche drukbalans, direct gevolgd door een weerstandsmeting bij een druk, zoo weinig mogelijk verschillend van den vorigen, en gemeten met de Leidse drukbalans; tenslotte weer een meting bij 1 atm. (eliminatie van de weerstandsverandering met den tijd). Deze serie waarnemingen werd ook gedaan bij drukken van resp. ongeveer 400, 800 en 1000 kg/cm². P 250 werd alleen bij ongeveer 200 kg/cm² geijkt.

Zuiger, gewichten enz. van de Leidse drukbalans werden gewogen; de Amsterdamsche drukbalans gaf ons den juisten druk, zoodat uit die grootheden de functioneerende diameter der Leidse drukbalans berekend kon worden.

De resultaten zijn vereenigd in tabel I; de functioneerende

¹⁾ C. A. CROMMELIN and Miss E. I. SMID, Comm. N^o. 146c.

²⁾ P. GEELS and A. MICHELS, Proc. Amsterdam 31, 50, 1927. A. MICHELS and M. H. LENSSEN, Proc. Amsterdam 32, 1379, 1929.

diameters der Amsterdamsche en Leidsche drukbalans zijn aangegeven door a resp. l .

TABEL I.

Functionneerende diameters van de cylinders P 1000 en P 250.

Zuiger	Druk kg/cm ²	a/l	a cm ²	l cm ²
P 1000	202	1.0194 ^s	0.2552	0.2503
	397	1.0193	0.2552	0.2503 ^s
	787	1.0188 ^s	0.2552	0.2505
	981	1.0189	0.2552	0.2504
P 250	198	0.2551 ^s	0.2552	1.0002

B. De Leidsche ijking.

Deze geschiedde met behulp van den M 60, bij drukken van resp. ongeveer 20, 30, 40 en 50 kg/cm².

Bij de ijking door CROMMELIN en Mej. SMID¹⁾ waren ook de M 120 en de open standaardmanometer in de schakeling opgenomen. Onze schakeling kon dus eenvoudiger zijn, temeer daar er geen kwik gebruikt werd voor de verbinding van de olie der persomp met de lucht in de manometerleiding. In fig. 7 is het schema der schakeling weergegeven: bij D is de drukbalans aangekoppeld, bij P staat de oliepersomp, R is een peilglas, waarop de hoogte van de olie afgelezen kan worden (voor de correctie van den oliedruk in de leidingen), bij M is de M 60 aangesloten, K_7 regelt den luchttoevoer, door K_6 kan afgeblazen worden, N is een metaalmanometer en B een droogbuis.

Eerst werd P 250 geijkt; men vindt de resultaten in tabel II, waarin ook de Amsterdamsche ijking is opgenomen.

¹⁾ C. A. CROMMELIN and Miss E. I. SMID, l.c.

TABEL II.

Functionneerende diameter van den cylinder P 250.

Druk kg/cm ²	<i>l</i> cm ²
27	1.0005
41	1.0000
52	1.0002
41	0.9999
27	1.0005
198 ¹⁾	1.0002

Men ziet hieruit, dat de aansluiting van de Leidsche en de Amsterdamsche drukmeting zeer bevredigend is.

Het resultaat van de ijking van P 60 is in tabel III gegeven.

Met behulp van de nu bekende functionneerende diameters van de drie zuigers werden drie tabellen gemaakt, waarin bij gegeven belasting der drukbalans (de schijven worden steeds in dezelfde volgorde geplaatst) de druk direct is opgegeven.

TABEL III.

Functionneerende diameter van den cylinder P 60.

Druk kg/cm ²	<i>l</i> cm ²
25	4.003
31	4.001
41	4.000
54	4.002
41	4.000
31	4.001
25	4.001

¹⁾ Ontleend aan tabel I.

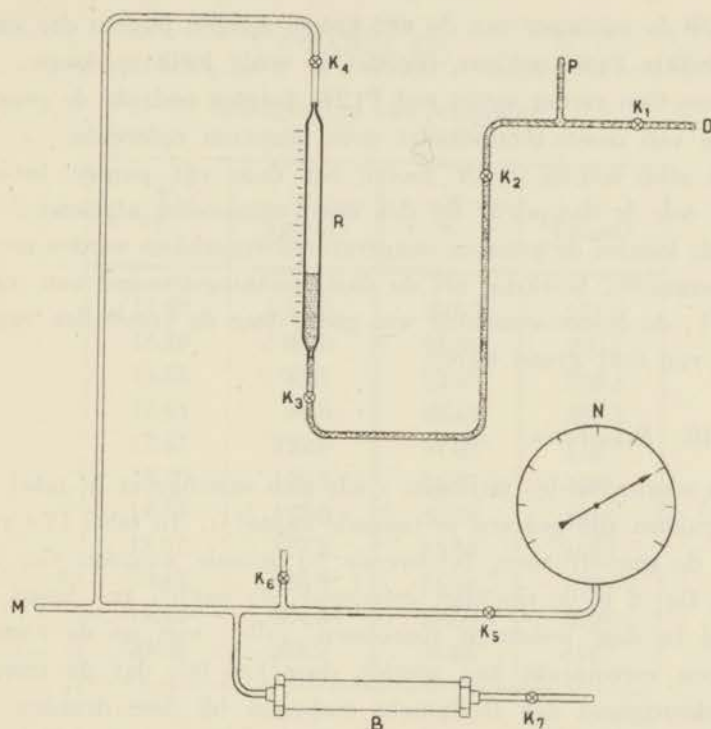


Fig. 7. Schema der leidingen bij de calibratie van de drukbalans met de M 60.

§ 9. De temperatuurmeting.

De temperaturen werden gemeten met platinathermometers, en wel: tot aan het waterstofkookpunt met Pt 31, en in den drukcryostaat met Pt 24' en Pt 64. De thermometers Pt 31 en Pt 24' waren reeds vroeger met den He-thermometer vergeleken ¹⁾.

Teneinde met één vulling van den cryostaat zoo lang mogelijk toe te kunnen, gebruikten wij Pt 64, welke thermometer ongeveer de halve lengte van Pt 24' heeft. Pt 64 werd in 1931 geijkt met Pt 24'.

¹⁾ Wegens hernieuwde berekening der calibratie verschillen enkele temperaturen iets met die welke in de oorspronkelijke publicatie zijn opgegeven.

Vóór de metingen van de vijf hoogst gelegen punten der smeltlijn raakte Pt 64 onklaar, doordat er eenig kwik op kwam. Wij moesten toen verder meten met Pt 24', hetgeen ondanks de grootere lengte van dezen thermometer geen bezwaren opleverde.

Bij elke meting (voor zoover het deze vijf punten betreft) werd ook de dampdruk op den open manometer afgelezen; zoodoende konden de gemeten temperaturen vergeleken worden met de temperaturen, berekend uit de dampspanningskromme van waterstof¹⁾; de overeenstemming was goed, daar de verschillen van de orde van 0.01 graad waren.

§ 10. Resultaten.

De resultaten der metingen vindt men samengevat in tabel IV; de drukken zijn gegeven in normale kg/cm^2 ²⁾. In tabel IVa vindt men de smeltdrukken, behoorende bij geheele waarden van T .

In fig. 8 is de smeltlijn geteekend; de punten van SIMON c.s., welke in deze teekening voorkomen, vallen niet op de kromme, hetgeen veroorzaakt kan worden door het feit dat de relatieve nauwkeurigheid der Berlijnsche metingen bij deze drukken veel kleiner is dan bij hoogere, zooals SIMON zelf opmerkt (13).

De aansluiting van onze waarnemingen aan het tripelpunt: $T = 13.95^\circ \text{K}$.³⁾ is goed.

¹⁾ P. G. CATH and H. KAMERLINGH ONNES, l. c.

²⁾ Onder normale kg/cm^2 wordt verstaan: kg/cm^2 op een plaats waar de versnelling der zwaartekracht g de normale waarde 980.665 cm/sec^2 heeft.

³⁾ H. KAMERLINGH ONNES and W. H. KEESOM, Comm. N°. 137d.

TABEL IV.

Smeltpunten van waterstof.

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
14.48	16.5	20.55	251.9
15.19	38.9	21.39	290.1
15.85	62.1	22.39	336.4
16.48	84.8	23.44	387.8
17.47	122.9	24.02	415
18.10	146.3	24.67	449 ^s
18.75	173.0	24.70	451 ^s
18.87	177.2	25.63	499
19.48	203.9	25.94	514
19.48 ^s	204.6	27.00	572 ^s
20.03	228.9	27.66	611

TABEL IVa.

Smeltlijn van waterstof.

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
14	1.7	21	272.2
15	32.7	22	318.3
16	67.3	23	366.1
17	103.9	24	415.6
18	142.5	25	466.6
19	183.2	26	519
20	227.4	27	572 ^s

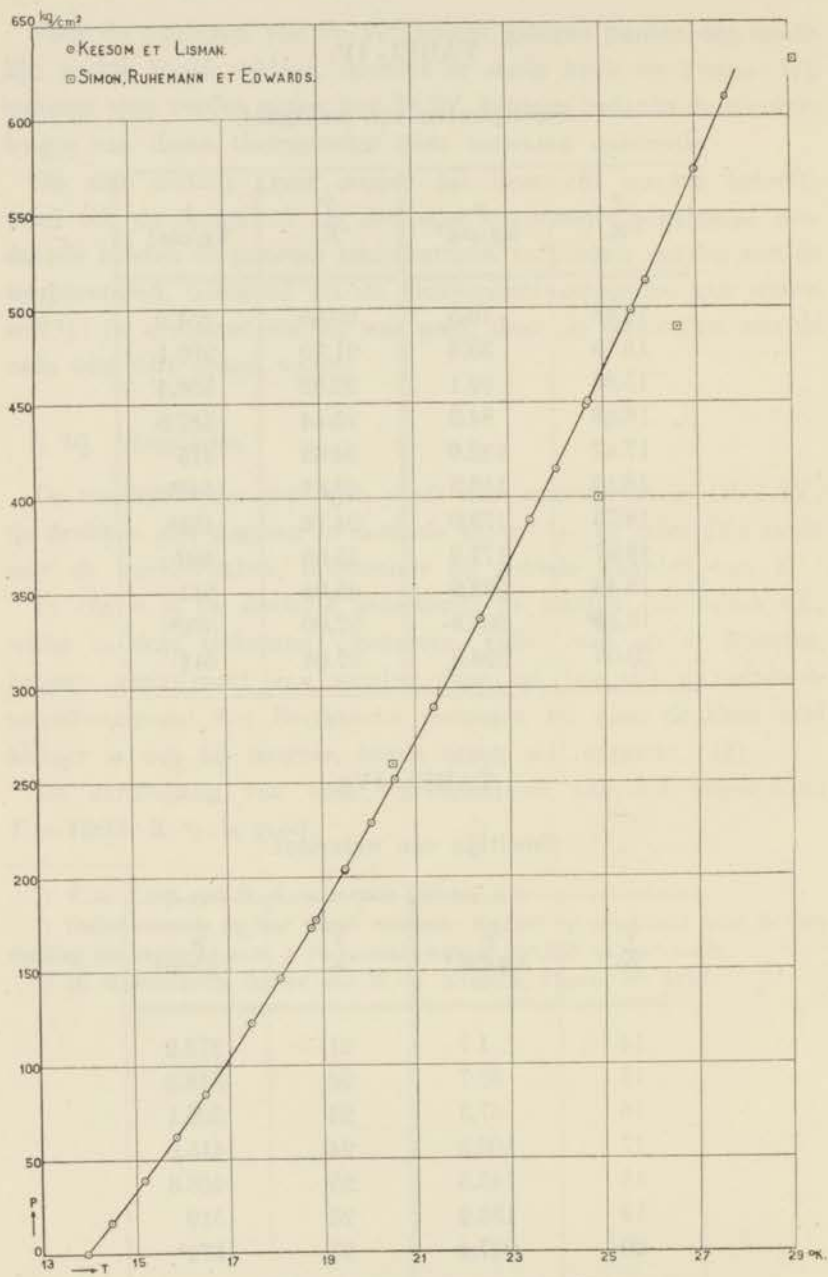


Fig. 8. Smeltlijn van waterstof.

Tenslotte zijn in tabel V de resultaten van SIMON e.s. nog vermeld.

TABEL V.

Smeltpunten van waterstof.

(Ontleend aan F. SIMON, M. RUHEMANN en W. A. M. EDWARDS).

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
20.5	260	52.5	2430
24.9	400	56.1	2850
26.6	490	56.9	2920
29.1	630	58.2	2980
32.5	860	58.9	3050
35.3	1050	61.3	3320
35.8	1070	62.2	3410
37.8	1290	66.8	4000
38.8	1300	67.4	4100
39.5	1320	67.2	4130
40.5	1440	70.2	4420
43.8	1660	69.7	4430
46.2	1920	71.3	4600
46.5	1970	73.9	4820
49.5	2130	75.4	5000
51.2	2330	75.4	5050
52.0	2430		

HOOFDSTUK IV.
DE SMELTLIJN VAN NEON.

§ 11. *Inleiding.*

In 1930 werd de smeltlijn van neon voor het eerst gemeten door SIMON, RUHEMANN en EDWARDS (16), tot een druk van 4900 kg/cm^2 en een temperatuur van 69.1° K. , zonder dat een kritisch punt gevonden werd. Deze metingen kunnen bij lagere drukken geen aanspraak op groote nauwkeurigheid maken (een verontreiniging van helium maakt trouwens de smeltpunten minder scherp waarneembaar). Wij gingen met onze metingen tot 198.4 kg/cm^2 en 27.43° K. (17), welke temperatuur ongeveer de maximaal bereikbare temperatuur in den drukeryostaat is¹⁾.

§ 12. *Methode en apparatuur.*

De gevolgde meetmethode en de gebruikte apparaten waren dezelfde als die, welke ter bepaling van de smeltlijn van waterstof dienden. Het meten der smeltpunten was hier moeilijker dan bij waterstof, daar dikwijls onderkoeling optrad (vooral bij de eerste stolling). Niettemin konden de smeltpunten toch met de gewenschte nauwkeurigheid gemeten worden.

Het benodigde neon werd ons afgestaan door de N.V. PHILIPS Gloeilampenfabrieken te Eindhoven²⁾ en werd door den heer

¹⁾ W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN, *Comm. N^o. 213f.*

²⁾ Hiervoor betuig ik nogmaals mijn dank, evenals in het bijzonder aan den heer Drs. H. FILIPPO voor zijn welwillende medewerking.

Drs. H. VAN DIJK in het laboratorium gezuiverd¹⁾). De zuivering geschiedde als volgt:

Het neongas werd in een waterstoferyostaat bij $\pm 20^\circ \text{K}$. uitgevoren; daarna werden helium en waterstof afgepompt (bij een temperatuur van $\pm 14^\circ \text{K}$.) en vervolgens werd opgewarmd. Het vaste neon wordt dan vloeibaar, terwijl de stikstof (voornaamste verontreiniging) vast blijft. Het verdampende neon wordt opgevangen; wanneer de vloeistofspiegel tenslotte verdwijnt, houdt men op. Het neon werd tweemaal achtereen op deze wijze gezuiverd, en in een gashouder boven water opgevangen.

Teneinde in het smeltapparaat een druk van 200 kg/cm^2 te verkrijgen moest het toestel gevuld worden tot een begindruk van $\pm 35 \text{ kg/cm}^2$. Het neon in de gashouder is echter op atmosferischen druk, en derhalve was een apparaat noodig om dezen begindruk te verkrijgen; dit toestel is in fig. 9 schematisch geteekend.

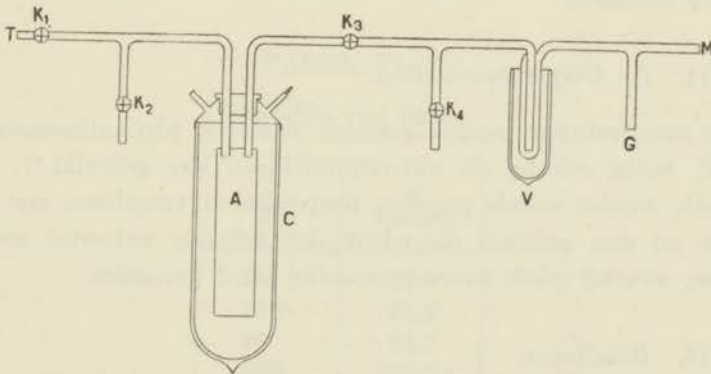


Fig. 9. Schema van het condensatie-apparaat voor neon en stikstof.

Bij *G* staat de gashouder aangesloten; bij *M* is een kwikmanometer, tevens veiligheid, aangekoppeld. *V* is een vochtvanger. In den cryostaat *C*, welke met vloeibare waterstof wordt gevuld, bevindt

¹⁾ Den heer Drs. H. VAN DIJK ben ik zeer erkentelijk voor de zuivering van het neon.

zich een roodkoperen cylinder A , waarin het neon bevroest¹⁾. Is al het benodigde neon vast, dan sluit men de kraan K_3 en wordt opgewarmd terwijl K_1 open is. Het neon verdampt aldus in het toestel, dat bij T is aangesloten. Wij gebruikten ongeveer 15 l neon, teneinde in het apparaat een begindruk van ± 35 kg/cm² te verkrijgen. Tijdens de metingen bleef het gas in het toestel, terwijl ook A gevuld bleef. Vóór het meten der laatste twee punten werd nog 4 l neon bijgevuld²⁾.

§ 13. *De drukmeting.*

De drukken werden afgelezen op denzelfden manometer als bij de waterstofmetingen was gebruikt³⁾. Deze manometer vertoonde bij het proefpersen een afwijking en werd gerepareerd; na de reparatie, waarbij een nieuwe schaalverdeling gemonteerd werd, volgde een ijking met de drukbalans; deze ijking werd na elke meting herhaald.

§ 14. *De temperatuurmeting.*

De temperaturen werden gemeten met den platinathermometer Pt 24', welke ook bij de waterstofmetingen was gebruikt⁴⁾. Ter contrôle werden enkele gemeten temperaturen vergeleken met die, welke uit den gemeten dampdruk der kokende waterstof zouden volgen, waarbij goede overeenstemming werd gevonden.

§ 15. *Resultaten.*

De resultaten zijn vereenigd in tabel VI; de drukken zijn gegeven in normale kg/cm². In tabel VIa vindt men de smelt-

¹⁾ Zie ook fig. 11.

²⁾ Den heer Drs. J. A. VAN LAMMEREN dank ik voor de zuivering van deze laatste hoeveelheid neon.

³⁾ SCHÄFFER en BUDENBERG N°. 6899686.

⁴⁾ Zie § 9.

drukken, behorende bij regelmatig opklimmende waarden der smelttemperaturen.

TABEL VI.

Smeltpunten van neon.

T °K.	p kg/cm ²
24.88	19.5
25.28	46.4
25.80	81.7
26.12	102.7
26.58	135.2
26.61	136.5
27.02	168.0
27.43	198.4

TABEL VIa.

Smeltlijn van neon.

T °K.	p kg/cm ²
25	27.6
25.5	61.2
26	94.7
26.5	129.0
27	166.3
27.5	203.9

In fig. 10 is de smeltlijn geteekend. Het punt, door SIMON e.s. gemeten, valt niet op de kromme, maar deze afwijking kan veroorzaakt worden door de geringe relatieve nauwkeurigheid bij deze drukken.

De aansluiting van onze waarnemingen aan het tripelpunt,

gemeten door CROMMELIN en GIBSON¹⁾: $T = 24.57^\circ \text{K.}$, en door CLUSIUS²⁾: $T = 24.59^\circ \text{K.}$, is goed.

Volledigheidshalve vindt men in tabel VII de resultaten van SIMON e.s. overgenomen.

TABEL VII.

Smeltpunten van neon.

(Ontleend aan F. SIMON, M. RUHEMANN en W. A. M. EDWARDS).

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
26.8	140	51.7	2460
29.5	350	53.8	2730
30.1	440	56.8	3070
31.3	490	59.0	3480
31.8	620	60.3	3540
34.0	790	59.6	3555
36.9	1100	60.5	3690
39.1	1170	62.3	3895
40.8	1430	63.5	4010
45.2	1860	65.3	4260
46.8	2000	68.0	4660
49.9	2260	69.1	4900
49.0	2340		

¹⁾ C. A. CROMMELIN and R. O. GIBSON, Comm. N^o. 185b.

²⁾ K. CLUSIUS, Zs. f. phys. Chem. B 4, p. 7, 1929.

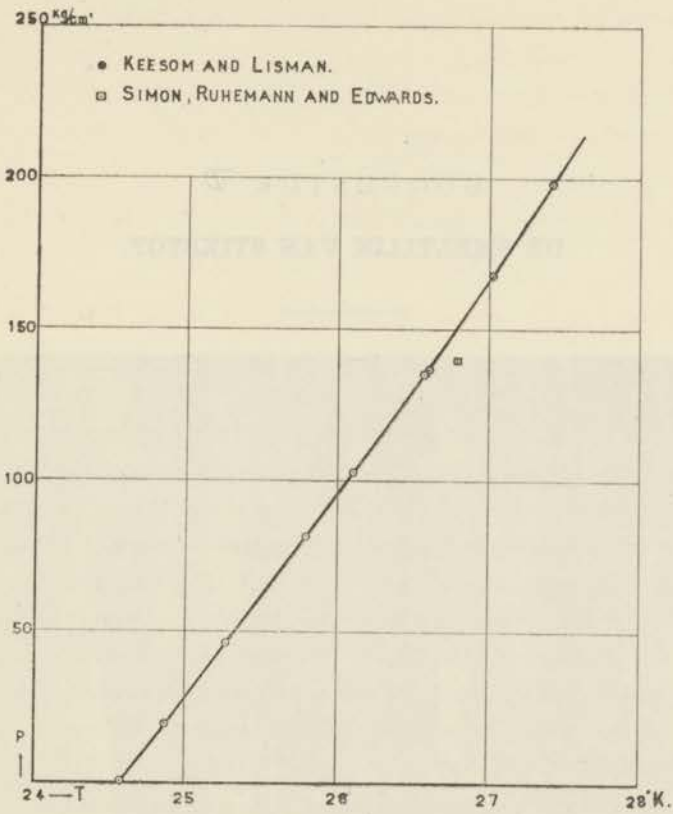


Fig. 10. Smeltlijn van neon.

HOOFDSTUK V.

DE SMELTLIJN VAN STIKSTOF.

§ 16. *Inleiding.*

In 1933 het werk over de smeltlijnen van gecondenseerde gassen voortzettende, begonnen wij met metingen over de smeltlijn van stikstof. Deze werd in 1930 gemeten door SIMON c.s. (18) bij hogere drukken en met minder nauwkeurigheid, terwijl VERSCHOYLE (19) in 1931 enkele punten beneden 210 atm. had gemeten.

Temeer daar de waarden voor het tripelpunt, welke men in de literatuur opgegeven vindt, zeer ver uiteenliggen, was een nauwkeurig onderzoek wenschelijk; dit zou dan tevens aansluiten bij de metingen over de dampspanning van vloeibare en vaste stikstof door KEESOM en BIJL¹⁾.

De eerste serie metingen moest echter, wegens een onzuiverheid in het gebruikte gas, worden gedisqualificeerd²⁾.

De juiste metingen geschieden eind 1933 en begin 1934, waarbij wij gingen tot 111.1 kg/cm² en 65.50° K.³⁾.

¹⁾ W. H. KEESOM and A. BIJL, nog niet gepubliceerd.

²⁾ De punten lagen onderling goed, doch de smeltlijn was ongeveer 0.4 graad naar den kant der lage temperaturen verschoven. De gebruikte stikstof is in het laboratorium éénmaal overgeperst in een andere bus, waarbij alle voorzorgen getroffen schijnen te zijn. Een zorgvuldige analyse met pyrogallol toonde geen zuurstof aan. Vermoedelijk was de stikstof met waterstof en argon verontreinigd. Het zou ons echter te ver voeren hierover een volledig onderzoek te ondernemen.

³⁾ W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN, nog niet gepubliceerd.

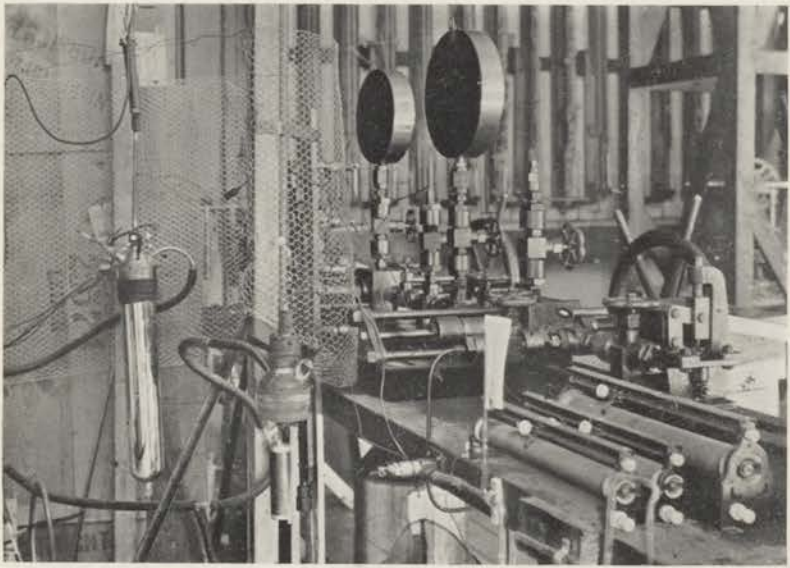


Fig. 11. Opstelling van den stikstoferyostaat en het condensatievat.



§ 17. *Methode en apparatuur.*

De meetmethode was dezelfde als die, welke bij de vorige onderzoeken werd gebruikt. Als vloeistofbad diende stikstof, in een gewonen cryostaat, onder gereduceerden druk¹⁾. De zuivere stikstof werd chemisch bereid uit NaN_3 , door verhitting. Nadat het gas gecondenseerd was, en eventueele waterstof was weggepompt, werd gerezificeerd²⁾ en kon de zuivere stikstof in een cylinder van 14 l inhoud opgevangen worden³⁾.

Vervolgens werd deze cylinder via een koperen condensatievat, zooals bij de neonmetingen was gebruikt, aangesloten op het smelt-apparaat en kon dit laatste gevuld worden, tot een voordruk van ongeveer 35 kg/cm². In fig. 11 ziet men de opstelling, waarin de cryostaat en het condensatievat duidelijk naar voren komen.

Evenals bij neon, trad, vooral bij het begin van elke meting, weer onderkoeling op; daar echter de meettijd schier onbeperkt was (de stikstof in den cryostaat verdampt zeer langzaam), leverde dit geen moeilijkheden op.

§ 18. *De drukmeting.*

De druk werd afgelezen op den manometer, welke ook bij de neonmetingen was gebruikt. Na elke meting werd deze telkens met de drukbalans gecalibreerd. Dit bleek ook wel noodig, daar de aanwijzingen in den loop van het half jaar na de laatste ijking enkele tienden van een kg/cm² waren veranderd.

¹⁾ Deze stikstof is nooit zeer zuiver, zoodat bij de instelling op een bepaalde temperatuur steeds een dampdruk genomen moest worden, 5 mm. lager dan uit de dampdrukromme zou volgen.

²⁾ H. VAN DIJK, J. MAZUR and W. H. KEESOM, Comm. N^o. 228a.

³⁾ Voor de bereiding van deze stikstof ben ik den heer Drs. A. BLIJL zeer erkentelijk.

§ 19. *De temperatuurmeting.*

De temperatuur werd gemeten met den platinathermometer Pt 63, welke in 1932 met den heliumthermometer geijkt was.

§ 20. *Resultaten.*

De resultaten der metingen zijn vereenigd in tabel VIII; de drukken zijn weer gegeven in normale kg/cm^2 . In tabel VIIIa vindt men de smeltdrukken, behoorende bij regelmatig opklimmende waarden van de temperatuur.

TABEL VIII.

Smeltpunten van stikstof.

T °K.	p kg/cm^2
63.49 ⁵	16.7
63.50	17.0
63.72 ⁵	27.8
63.73 ⁵	28.4
64.02	40.4
64.54	64.6
64.89	80.7
65.48	109.9
65.49	110.3
65.50	111.1

TABEL VIIIa.

Smeltlijn van stikstof.

T °K.	p kg/cm ²
63.5	17.0
64	39.9
64.5	62.7
65	85.9
65.5	111.1

De metingen van SIMON e.s. bieden geen vergelijkingsmateriaal, daar deze eerst bij hogere drukken beginnen.

De overeenstemming met de metingen van VERSCHOYLE is vrij goed, zooals ook in fig. 12 kan worden afgelezen.

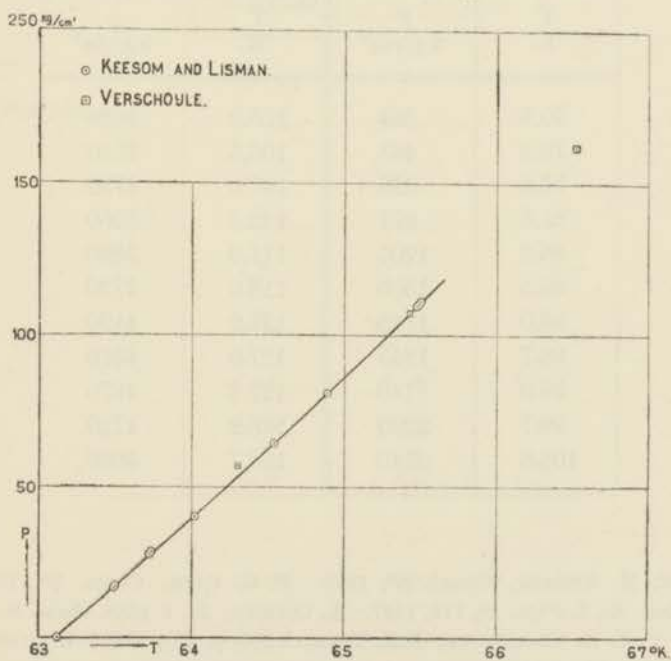


Fig. 12. Smeltlijn van stikstof.

Het tripelpunt van stikstof is door verschillende onderzoekers gemeten¹⁾. In afwachting van de metingen van KEESOM en BJLJ doen wij het beste, van de twee nieuwste metingen, n.l. die van VERSCHOYLE en van JUSTI, welke resp. 63.15 en 63.09° K. geven, het gemiddelde, dus 63.12° K. te nemen, welke waarde zeer goed bij onze resultaten aansluit.

In tabel IX zijn de resultaten van SIMON e.s. (18) overgenomen, terwijl men in tabel IXa de metingen van VERSCHOYLE (19) vindt.

TABEL IX.

Smeltpunten van stikstof.

(Ontleend aan F. SIMON, M. RUHEMANN en W. A. M. EDWARDS).

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
70.5	364	105.0	2620
72.2	468	106.3	2740
73.6	520	107.0	2730
81.3	977	112.5	3260
86.2	1205	117.0	3590
90.5	1505	118.0	3720
93.0	1740	121.2	4120
96.7	1945	127.0	4570
99.0	2140	127.2	4670
99.7	2200	128.2	4720
101.5	2340	130.7	5050

¹⁾ W. H. KEESOM, Comm. N°. 149a. P. G. CATH, Comm. N°. 152d. F. HENNING, Zs. f. Phys. 40, 775, 1927. K. CLUSIUS, Zs. f. phys. Chem. B 3, p. 58, 1929. T. T. H. VERSCHOYLE, Phil. Trans. A 230, p. 201, 1931. E. JUSTI, Ann. d. Phys. 10, 983, 1931.

TABEL IXa.

Smeltpunten van stikstof.

(Ontleend aan T. T. H. VERSCHOYLE).

t °C.	p atm.
- 209.95	0.12 ¹⁾
- 208.80	55.46
- 208.81	"
- 207.72	103.81
- 207.71	"
- 206.61	157.03
- 206.56	"
- 205.45	205.42
- 205.46	"

¹⁾ Tripelpunt.

HOOFDSTUK VI.
DE SMELTLIJNEN VAN ANDERE GASSEN.

§ 21. *Resultaten van andere onderzoekers.*

a. *Helium.*

De smeltlijn van helium werd in 1926 voor het eerst gemeten door KEESOM (1) (dit waren de eerste proeven voor het verkrijgen van vast helium); in tabel X zijn de resultaten overgenomen¹⁾.

In 1933 verrichtten KEESOM en Mej. KEESOM metingen over de isopyknen van vloeibaar helium (10), waarbij ook een gedeelte der smeltlijn bepaald werd; de gegevens vindt men in tabel Xa.

TABEL X.

Smeltpunten van helium.

(Ontleend aan W. H. KEESOM).

T °K.	p atm.	T °K.	p atm.
4.23	140.5	1.94	35.7
3.59	108.8	1.76	29.8
3.06 ^b	81.5	1.60 ^b	27.4
2.63	62.8	1.42	26.5
2.29 ^b	48.6	1.22	25.3

¹⁾ De temperaturen zijn gecorrigeerd op de schaal-1932. Zie Suppl. N^o. 71d.

TABEL Xa.

Smeltlijn van helium.

(Ontleend aan W. H. KEESOM en Mej. A. P. KEESOM).

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
1.15	25.25	1.50	26.49
1.20	25.34	1.60	27.38
1.30	25.55	1.70	28.87
1.40	25.90	1.75	29.86

Bij hogere drukken is de smeltlijn gemeten door SIMON e.s. (7); zie tabel Xb.

TABEL Xb.

Smeltpunten van helium.

(Ontleend aan F. SIMON, M. RUHEMANN en W. A. M. EDWARDS).

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
12.2	827	23.1	2260
13.0	919	24.1	2490
14.7	1106	25.6	2640
15.5	1208	25.8	2780
16.7	1344	27.9	2960
18.1	1528	29.6	3270
18.4	1580	31.2	3530
18.9	1648	32.4	3690
20.2	1826	33.0	3910
20.4	1894	36.7	4540
21.1	1973	38.4	4910
21.4	2050	39.4	5230
22.7	2170	42.0	5630

De smeltlijn van helium wijkt van alle andere smeltlijnen af, doordat zij geen neiging vertoont de dampspanningslijn in een tripelpunt te ontmoeten. Het is tevens gebleken dat men te doen heeft met twee vloeistofstoestanden van helium, n.l. He I en He II, welke zich in verschillende opzichten van elkaar onderscheiden. In fig. 13 is het p, T -diagram schematisch geteekend, waarin het verloop van de smeltlijn, dampspanningslijn en scheidingslijn der twee vloeistofstoestanden (de λ -kromme) te zien is.

Het valt buiten het kader van dit proefschrift hier nader op in te gaan; wij verwijzen naar de desbetreffende literatuur¹⁾.

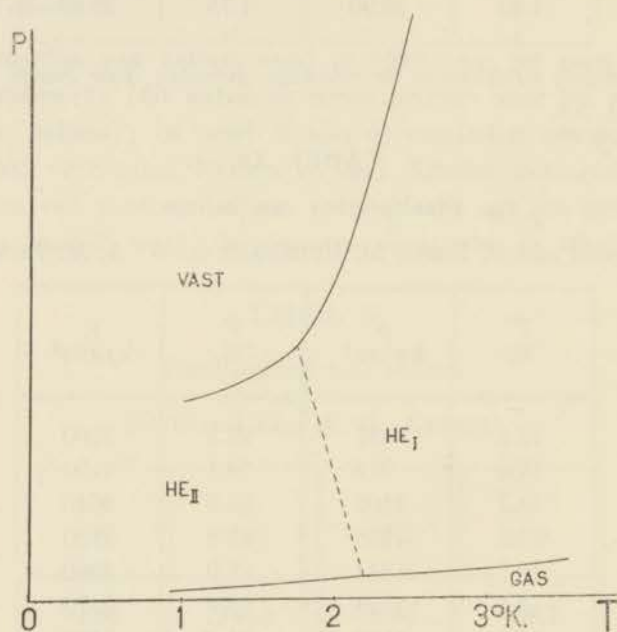


Fig. 13. p, T -diagram van helium.

b. Argon.

De smeltlijn van argon is eveneens door SIMON, RUHEMANN en

¹⁾ Men leze: W. H. KEESOM, Rapp. et Comm. N° 13, Congrès Int. du Froid, Buenos Aires, 1932, en Helvetia Physica Acta 6, 418, 1933, waar men gemakkelijk de noodige publicaties kan vinden.

EDWARDS (20) gemeten en de resultaten zijn overgenomen in tabel XI.

TABEL XI.

Smeltpunten van argon.

(Ontleend aan F. SIMON, M. RUHEMANN en W. A. M. EDWARDS).

T °K.	p kg/cm ²	T °K.	p kg/cm ²
96.6	600	135.0	2530
97.5	620	136.5	2665
102.5	920	137.7	2740
102.5	950	138.2	2780
107.2	1160	138.7	2770
114.2	1470	140.8	2900
116.8	1590	141.1	2860
121.2	1820	142.0	2940
121.2	1820	143.4	3040
126.2	2085	144.3	3100
127.0	2130	150.0	3380

c. *Koolmonoxyde.*

De smeltlijn van koolmonoxyde is gemeten door VERSCHOYLE (21); zie tabel XII.

TABEL XII.

Smeltpunten van koolmonoxyde.

(Ontleend aan T. T. H. VERSCHOYLE).

t °C.	p atm.
- 205.03	0.15 ¹⁾
- 203.74	55.53
- 203.75	„
- 202.65	103.86
- 202.67	„
- 201.50	157.06
- 201.51	„
- 200.43	205.44
- 200.44	„

¹⁾ Tripelpunt.

d. Koolzuur.

De smeltlijn van koolzuur is eerst gemeten door TAMMANN, later door BRIDGMAN (22) nauwkeuriger overgemeten. Zie tabel XIII.

TABEL XIII.

Smeltpunten van koolzuur.

(Ontleend aan P. W. BRIDGMAN).

p kg/cm ²	θ °C.	p kg/cm ²	θ °C.
1	- 56.6	7000	44.2
1000	- 37.3	8000	55.2
2000	- 20.5	9000	65.8
3000	- 5.5	10000	75.4
4000	+ 8.5	11000	84.6
5000	21.4	12000	93.5
6000	33.1		

Van de overige gassen met zeer laag kookpunt (o.a. zuurstof, krypton, xenon, chloor) zijn, voor zoover mij bekend is, nog geen smeltlijnen gemeten.

HOOFDSTUK VII.

DISCUSSIE DER RESULTATEN.

§ 22. *Toepassing van de smeltlijnformules.*

De gevonden smeltlijnen kunnen door de formules van § 4 op min of meer bevredigende wijze worden voorgesteld; uit deze moest dus een keuze gedaan worden.

De berekeningen, waarbij de constanten uit het tripelpunt en twee of drie punten van de kromme werden bepaald, toonden aan dat de formules van TAMMANN, VAN LAAR, en de tweede van SIMON en GLATZEL, bij extrapolatie naar hogere drukken, niet goed aan de metingen van SIMON e.s. aansluiten.

De eerste formule van SIMON en GLATZEL echter,

$$^{10}\log(a + p) = c \ ^{10}\log T + b$$

leverde een veel betere aansluiting op, zoodat wij deze formule het meest geschikt achtten.

Evenmin als de andere formules, stelt deze de smeltlijn precies voor; een afwijkingskromme is noodzakelijk.

De constanten der formule werden uit het tripelpunt en twee punten der kromme berekend; met deze constanten en de afwijkingskrommen was het mogelijk de tabellen IVa, VIa en VIIIa op te stellen; in fig. 14 vindt men de afwijkingskrommen weergegeven, waarbij nog valt op te merken, dat de meetnauwkeurigheid 0.3 à 0.4 kg/cm² is (boven 450 kg/cm² is deze 1 à 1.5 kg/cm²).

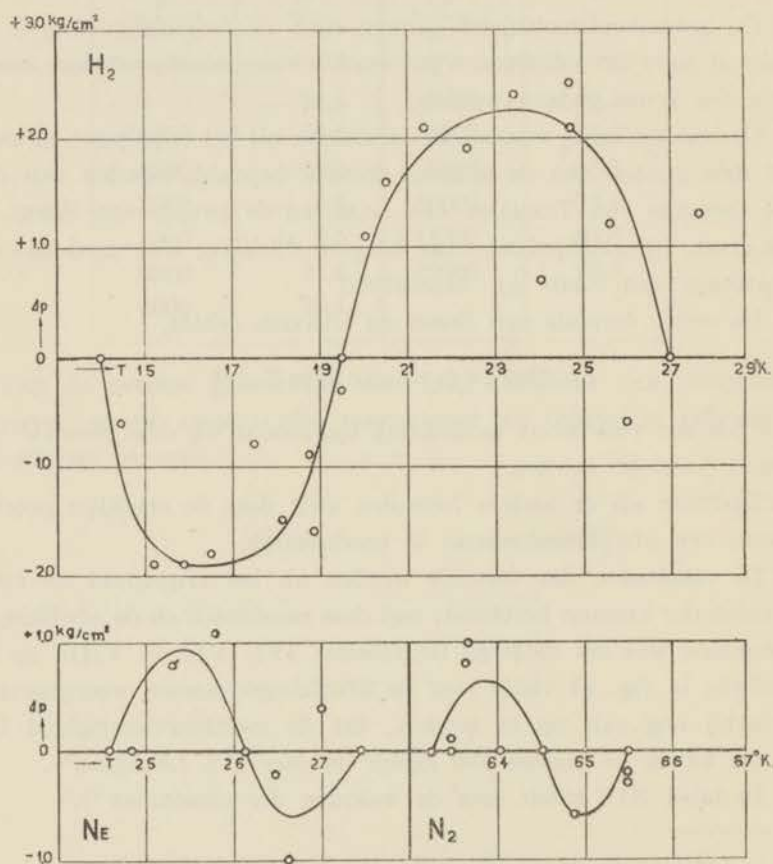
In tabel XIV vindt men de waarden der constanten ¹⁾.

¹⁾ Aan deze constanten moet niet te veel waarde worden gehecht; legt men de kromme door andere punten, dan kunnen ze belangrijk varieeren.

TABEL XIV.

Constanten der eerste formule van SIMON en GLATZEL.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Waterstof. . .	237.1	0.247306	1.85904
Neon	564.4	-1.057465	2.73940
Stikstof. . . .	614.2	-5.290442	4.48782

Fig. 14. Afwijkingkrommen; $\Delta p = p_{\text{gem.}} - p_{\text{ber.}}$

Aangaande het verloop der door ons gemeten smeltlijnen merken wij op, dat deze bij hogere drukken steiler gaan loopen; echter neemt de helling daarbij steeds minder toe en wel zoodanig, dat zij tot een bepaalde waarde schijnt te naderen (dit is vooral duidelijk bij waterstof, daar wij hier in een groot drukgebied hebben gemeten). Eveneens is het bovenstaande het geval voor het verloop bij zeer hooge drukken, hetgeen uit de metingen van SIMON e.s. blijkt.

Wij vinden derhalve het optreden van een temperatuurmaximum (eventueel bij ∞ hoogen druk) onwaarschijnlijk (zie § 3). Voor één van de beide andere mogelijkheden (het optreden van een kritisch punt en het doorloopen tot onbepaald hooge drukken en temperaturen) willen wij vooralsnog geen voorkeur uitspreken.

§ 23. Berekeningen met de vergelijking van CLAPEYRON.

Door KAMERLINGH ONNES en VAN GULIK (11) werd reeds de aandacht gevestigd op het feit, dat de met behulp van de vergelijking van CLAPEYRON:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coëx.}} = \frac{r \cdot A}{T(v_l - v_s)}$$

berekende dichtheid van vaste waterstof bij het tripelpunt, niet overeenstemt met de door KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN¹⁾ experimenteel gevonden waarde, $\rho_s = 0.08077$.

Met onze gegevens deze berekening herhalend, terwijl:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coëx.}} = 30.0 \text{ kg/cm}^2/\text{graad}$$

$$T = 13.95^\circ \text{ K.}$$

$$\rho_l = 0.07707^2)$$

$$r = 14.0 \text{ cal/g}^3)$$

$$A = 0.4269 \times 100$$

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES and C. A. CROMMELIN, Comm. N^o. 137a, p. 5.

²⁾ E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. N^o. 154b.

³⁾ F. SIMON und F. LANGE, Zs. f. Phys. 15, p. 316, 1923.

vindt men $\rho_s = 0.0866$, in overeenstemming met de door KEESOM, DE SMEDT en MOOY ¹⁾ röntgenografisch gevonden waarde 0.088 bij $\pm 4^\circ$ K. en met de waarde 0.0867, gevonden door SIMON c.s.

De experimenteel gevonden dichtheid is dus te laag; deze afwijking wordt misschien veroorzaakt doordat de vaste waterstof in de dilatometer, vanwege adhesie aan den wand, niet vrij kon inkrimpen, en dus aan een zekere spanning was onderworpen.

DEWAR ²⁾ vond ook een zeer lage waarde, n.l. 0.0763, bij 13.1° K.

Vervolgens passen wij de vergelijking van CLAPEYRON toe op de smeltlijn van neon.

Gevonden werd:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex.}} = 63.4 \text{ kg/cm}^2/\text{graad},$$

terwijl:

$$T = 24.58^\circ \text{ K.}$$

$$\rho_l = 1.247^3)$$

$$A = 0.4269 \times 100.$$

De smeltwarmte van neon is niet direct gemeten. VERSCHAFFELT ⁴⁾ berekende deze uit de sublimatiewarmte en de verdampingswarmte bij het tripelpunt (24.40° K. werd gebruikt). Deze berekening corrigerende voor het tripelpunt 24.58° K. vindt men resp. de waarden 25.5 en 21.8 ⁵⁾ cal/g, welke dus als smeltwarmte 3.7 cal/g opleveren.

Neemt men dus $r = 3.7$ cal/g en berekent men dan ρ_s , dan vindt men:

$$\rho_s = 1.427,$$

¹⁾ W. H. KEESOM, J. DE SMEDT and H. H. MOOY, Comm. N^o. 209d.

²⁾ J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 73, 251, 1904.

³⁾ E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN et H. KAMERLINGH ONNES, Comm. N^o. 162b.

⁴⁾ J. E. VERSCHAFFELT, Suppl. N^o. 64d.

⁵⁾ Vergelijk ook: E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN et H. KAMERLINGH ONNES, Comm. N^o. 162b, p. 19.

welke waarde in overeenstemming is met de door DE SMEDT, KEESOM en MOOY¹⁾ gevonden waarde bij $T = 4.3^\circ \text{K.}$, n.l.:

$$\rho_s = 1.44^3.$$

Een schatting van de uitzettingscoëfficiënt α kan men hieruit echter niet met voldoende nauwkeurigheid maken, evenmin als zulks voor waterstof mogelijk is.

De vergelijking van CLAPEYRON op stikstof toepassend, waarbij:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coëx.}} = 43.7 \text{ kg/cm}^2/\text{graad},$$

$$T = 63.12^\circ \text{K.}$$

$$\rho_l = 0.8710^2)$$

$$r = 6.10 \text{ cal/g}^3)$$

$$A = 0.4269 \times 100$$

vindt men: $\rho_s = 0.949$. SIMON (18) vindt 0.95^6 .

Bij $\pm 20^\circ \text{K.}$ vonden DE SMEDT, KEESOM en MOOY¹⁾ röntgenografisch de waarde 1.024, terwijl DEWAR⁵⁾, direct gemeten bij dezelfde temperatuur, $\rho_l = 1.0265$ vond. Uit onze waarde voor ρ_s en die van DEWAR is nu een schatting te maken van den uitzettingscoëfficiënt van vaste stikstof. Men vindt daarvoor:

$$\alpha = 0.0019,$$

nagenoeg in overeenstemming met den regel van GRÜNEISEN, $\alpha T_s = \text{constant}$, want volgens BILTZ en MEISEL⁶⁾ is $\alpha T_s = 0.10$, waaruit volgt $\alpha = 0.0017$.

¹⁾ J. DE SMEDT, W. H. KEESOM and H. H. MOOY, Comm. N^o. 203e, p. 43.

²⁾ E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES and C. A. CROMMELIN, Comm. N^o. 145c.

³⁾ K. CLUSIUS, Zs. f. phys. Chem. B 3, p. 70, 1929.

⁴⁾ J. DE SMEDT, W. H. KEESOM et H. H. MOOY, Comm. N^o. 202a.

⁵⁾ J. DEWAR, l. c.

⁶⁾ W. BILTZ und K. MEISEL, Zs. f. anorg. u. allg. Chem. 198, 191, 1931.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a letter or document.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

STELLINGMA

STELLINGEN.

I.

Voor metingen in bepaalde temperatuurgebieden kan men met voordeel gebruik maken van cryostaten, waarin de vloeistof onder verhoogden druk kookt¹⁾.

¹⁾ W. H. KEESOM and J. H. C. LISMAN, Comm. N°. 213f.

II.

Voor het demonstreeren van het PELTIER-effect verdient de indirecte methode van LELY¹⁾ de voorkeur boven de calorimetriscche methode.

¹⁾ U. PH. LELY, Zs. f. Phys. 70, 562, 1931.

III.

De bewering van LEWIS¹⁾ dat de entropie van zuivere kristallen bij oneindig hoogen druk nul zou zijn, wordt door de metingen van BRIDGMAN²⁾ over de uitzettingcoëfficiënt als functie van den druk, niet voldoende gesteund.

¹⁾ G. N. LEWIS, Zs. f. phys. Chem. 130, 532, 1927.

²⁾ P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. 58, 163, 1923.

IV.

Metingen van isothermen bij hooge drukken zijn, gelet op de door MICHELS, NIJHOFF en GERVER¹⁾ voor waterstof verkregen resultaten, minder geschikt voor een nauwkeurige bepaling van waarden van B .

¹⁾ A. MICHELS, G. P. NIJHOFF und A. J. J. GERVER, Ann. d. Phys. (5) 12, 562, 1932.

V.

Voor metingen over den invloed van druk op het sprongpunt van suprageleiders¹⁾ komt vooral lood in aanmerking.

¹⁾ G. J. Sizoo and H. Kamerlingh Onnes, Comm. N^o. 180b. Zie ook W. H. Keesom, Comm. N^o. 184b, p. 10.

VI.

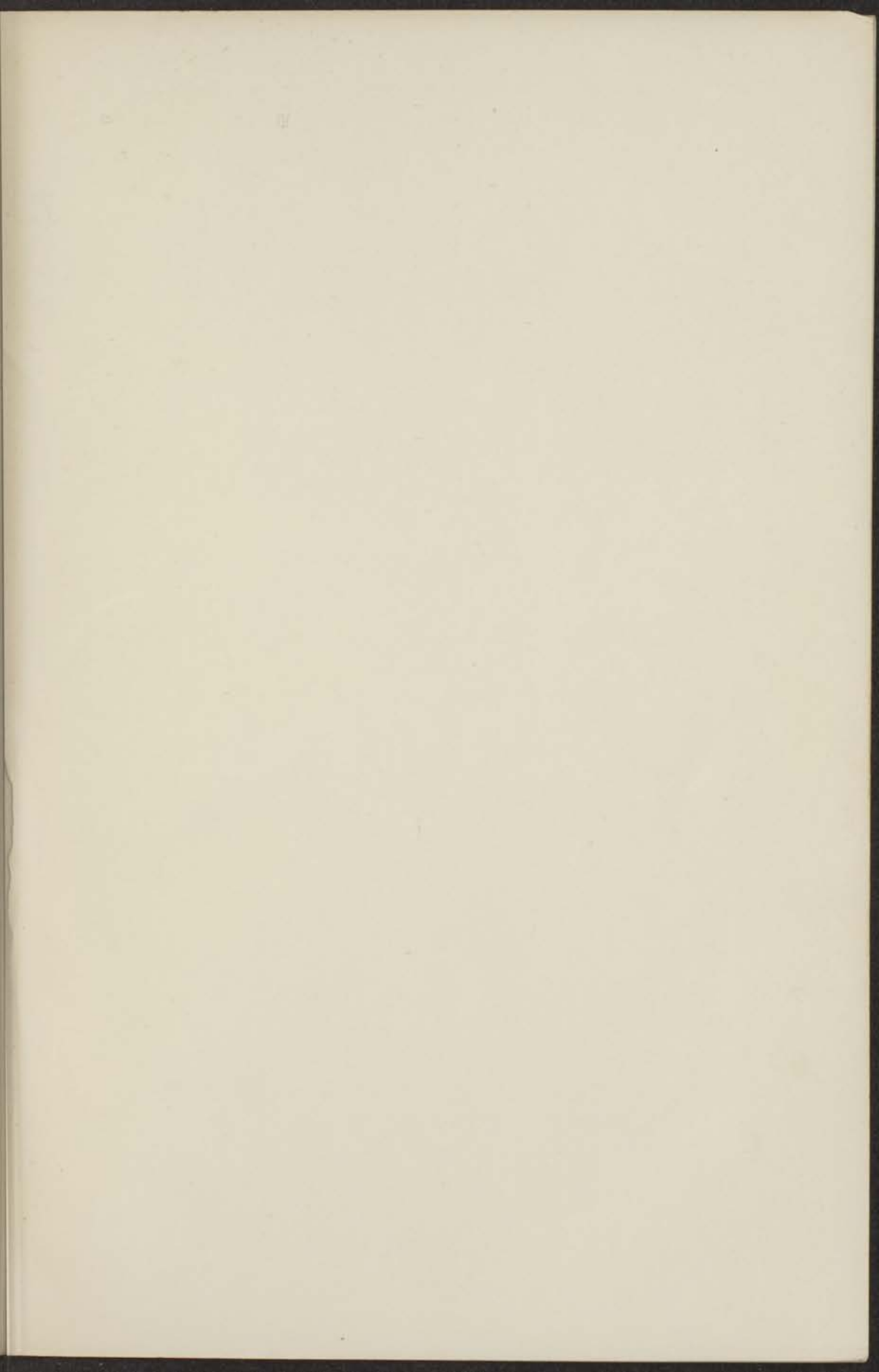
De begrippen *congruent* en *gelijkvormig* worden in de planimetrie in het algemeen niet voldoende geformuleerd; de begrippen *symmetrisch congruent* en *symmetrisch gelijkvormig* dienen te worden ingevoerd.

VII.

Een stoffelijk punt, onder invloed van de zwaartekracht, gelegen op een horizontaal plat en volkomen glad vlak, zal, indien men dit vlak met constante hoeksnelheid om een daarin gelegen en door dat punt gaande rechte laat draaien, het vlak verlaten bij een draaiingshoek φ , waarvoor geldt: $2 \cos \varphi = \cosh \varphi$.

VIII.

Het gebruik van auto- en tramsignalen, waarvan de intensiteit, in afhankelijkheid van de toonhoogte, een bepaald maximum overschrijdt, dient te worden verboden. Dit maximum behoort door deskundigen op acoustisch en physiologisch gebied te worden bepaald.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
CHICAGO, ILLINOIS

REPORT OF THE
COMMISSIONERS OF THE
LAND OFFICE

THE STATE OF ILLINOIS
DEPARTMENT OF LAND AND SURVEY
CHICAGO, ILLINOIS

THE STATE OF ILLINOIS
DEPARTMENT OF LAND AND SURVEY
CHICAGO, ILLINOIS

