METINGEN VAN DEN TWEEDEN VIRIAALCOËFFICIENT VAN ZUURSTOF, WATERSTOF EN HELIUM BIJ LAGE TEMPERATUREN

DOOR

G. P. NIJHOFF

'S-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF
1928

METINGEN
VAN DEN TWEEDEN VIRIAALCOËFFICIENT
VAN ZUURSTOF, WATERSTOF EN HELIUM
BIJ LAGE TEMPERATUREN

METINGEN VAN DEN TWEEDEN VIRIAALCOËFFICIENT VAN ZUURSTOF, WATERSTOF EN HELIUM BIJ LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. A. J. WENSINCK HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 13 MAART 1928 DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

GUILLAUME PAUL NIJHOFF

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE

'S-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF
1928

Aan mijnen Vader en de
nagedachtenis van mijne Moeder

Het is met een gevoel van weemoed, dat ik er toe overga mijne leermeesters te Leiden te danken voor alles wat zij voor mij gedaan hebben.

Het eerst werd gij, Hooggeleerde Kuenen, *ons ontnomen, die door uw fijnheid en geestige scherpte, ons reeds in het eerste jaar van ons universitaire leven liet voelen, hoe buitengemeen menschelijk natuurkunde kan zijn. Nog steeds gedenk ik de vriendelijke wijze, waarop gij mij in de oorlogsjaren hebt geholpen met een verlofsaanvrage, en telkens is het mij weer of ik uw hooge figuur nog eens op het practicum zal zien verschijnen, vol van belangstelling.*

Hoe kan ik echter u danken, Hooggeleerde Kamerlingh Onnes, *gij, die ons niet alleen hebt geleerd wat experimenteeren is, maar nog zooveel meer. Hoe wist gij op de besprekingen op Maandagmiddag, de eigenlijke détailstudie van de experimenteerkunst, er niet telkens weer met een korte samenvatting op te wijzen, hoe het werk van een ieder samenhing in een groot geheel. En als wij dan plotseling inzagen, hoe goed het was, dat wij ons als soldaten zelftucht moesten opleggen, om, zooals gij gewoon waart, dat zoo schoon uit te drukken, in een aaneengesloten front de vesting van het onbekende te omsingelen, dan weet ik niet of wij u meer bewonderden als groot natuurkundige, of als groot organisator.*

Ik ben er trotsch op, dat ik onder uw leiding heb mogen werken, en ik ben u zeer dankbaar voor de persoonlijke vriendschap, die gij mij, zooals allen op het Leidsche laboratorium, steeds hebt doen voelen.

Eerst kort geleden zijt gij, Hooggeleerde Lorentz, *van ons heengegaan. Uw persoonlijkheid zal ik steeds met groote piëteit herdenken, uw Maandagochtend-colleges hebben een diepen indruk op mij gemaakt.*

Hooggeleerde Keesom, *hooggeschatte promotor, ik ben u veel verschuldigd, en ik dank u zeer voor alles wat gij voor mij hebt gedaan. Ik heb het steeds als een groot voorrecht beschouwd, dat ik onder uw leiding in een gebied heb mogen werken, waarin gijzelf reeds vroeger zulke belangrijke resultaten hebt bereikt. Dat nu het onderzoek van gassen in zwak gecomprimeerden toestand zoover is gevorderd dat het mogelijk is, ook in nog onontgonnen temperatuurgebieden de isothermen van helium te gaan meten, is geheel aan u te danken. Ik dank u zeer voor de aangename wijze, waarop ik onder u heb mogen werken.*

Hoewel ik niet direct onder u gewerkt heb, Hooggeleerde de Haas, *heb ik u toch steeds meer leeren waardeeren, om de scherpte van uw opmerkingen, die mij zoo vaak een geheel ander inzicht hebben gegeven.*

Hooggeleerde Ehrenfest, *ik stel het zeer op prijs, dat ik uwe colleges heb kunnen bijwonen, maar meer nog heb ik geleerd van uw colloquium. Het verheugt mij zeer, dat in den loop der jaren, onze verhouding zoo'n persoonlijk karakter heeft mogen krijgen.*

U, Hooggeleerde van der Woude, *wilde ik hier danken, zoowel voor uwe colleges, als voor uwe vriendelijkheid tegenover mij.*

U, Hooggeleerde Kluyver, *heb ik steeds bewonderd, om de wijze waarop gij mij de beginselen der wiskunde hebt gedoceerd.*

Ten slotte wenschte ik nog een woord van dank te brengen aan allen die mij geholpen hebben in mijn werk op het natuurkundig laboratorium. Dit geldt zoowel mijne medewerkers als de technische staf, die altijd gereed stond te helpen bij de metingen en de vervaardiging van nieuwe toestellen. Allen te noemen is niet mogelijk. Ik wilde echter gaarne mijn medeassistent W. van Gulik *gedenken, die ons zoo vroeg ontvallen is. Aan* Dr. A. Th. van Urk, Dr. G. E. Uhlenbeck *en* E. C. Wiersma *ben ik bijzonderen dank verschuldigd voor hunne groote vriendschap en voor alles wat zij mij op practisch en theoretisch gebied geleerd hebben.*

INHOUD

EERSTE HOOFDSTUK

TWEEDE HOOFDSTUK

DERDE HOOFDSTUK

VIERDE HOOFDSTUK

VIJFDE HOOFDSTUK

ZESDE HOOFDSTUK

EERSTE HOOFDSTUK

Inleiding

Dit proefschrift handelt hoofdzakelijk over den tweeden viriaalcoëfficient van zuurstof, waterstof en helium.

Daar geen enkele der toestandsvergelijkingen, die op theoretischen grondslag afgeleid zijn, in staat is om een voldoende nauwkeurige aansluiting bij de resultaten van de metingen te geven, ging Kamerlingh Onnes er toe over om de toestandsvergelijking voor te stellen in een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van

$d_A = \frac{1}{v_A}$.

$$pv_A = A_A [1 + Bd_A + Cd_A^2 + Dd_A^4 + \text{etc.}]$$

Hierin stelt p voor de druk in internationale atmosfeeren, v_A het volume uitgedrukt in het nomaalvolume als eenheid, terwijl $A_A = RT$ evenredig is met de absolute temperatuur. A_A wordt de eerste, B, C enz. de tweede, derde viriaalcoëfficient genoemd.

Een nauwkeurige kennis van de grootheid B, daarna van C, is niet alleen van groot belang met het oog op de berekening van gasdichtheden in de nabijheid van

de normale dichtheid, maar is daarenboven noodzakelijk voor de herleiding van de bepalingen van den gasthermometer op de absolute schaal.

Hierbij komt nog, dat ook van uit een theoretisch oogpunt het verloop van B met de temperatuur een zeer waardevol gegeven is. Immers men kan òfwel uitgaande van een bepaalde aanname aangaande de structuur van het veld van de moleculen, van te voren berekenen hoe het verloop van B met de temperatuur moet zijn, en dit dan aan de metingen verifieeren (waarbij men dan de constanten, die die structuur bepalen, bijvoorbeeld het dipool- of quadrupool-moment uit de waarnemingen berekenen kan), òf men kan ook omgekeerd trachten af te leiden uit de experimenteele gegevens, welke krachtwetten men zou moeten aannemen om de experimenteel gevonden temperatuurafhankelijkheid te kunnen verklaren.

Voor de bepaling van B zijn het meest geschikt metingen aan gassen in zwak gecomprimeerde toestanden, waarin de B een belangrijke, eventueel C nog een merkbare invloed heeft, maar waarin de volgende viriaalcoëfficienten nog niet in aanmerking komen.

Het drukgebied, waarin men dergelijke toestanden verwezenlijken kan, hangt af van den aard van het gas, dat men onderzoeken wil. Is de kritische druk zeer laag en is men in het gebied nabij de kritische temperatuur, dan worden dergelijke toestanden alleen gerealiseerd bij drukken van ongeveer één atmosfeer. In dit gebied zijn in Leiden metingen verricht met behulp van den thermometer van constant volume en veranderlijke dichtheid, dien men volledig beschreven vindt in de proefschriften

van Cath[1]) en van Van Agt[2]). Daar deze thermometer niet toestaat bij hoogere drukken dan ongeveer $1\frac{1}{2}$ atmosfeer te meten, is het niet mogelijk bij hoogere temperaturen, bijvoorbeeld die van vloeibare zuurstof voor het geval van waterstof en helium, een voldoende dichtheidsvariatie te verkrijgen, om een nauwkeurige waarde van B te kunnen bepalen.

Bij stoffen, die een hoogen kritischen druk hebben, kan men bij hooge gereduceerde temperaturen de waarden van den tweeden viriaalcoëfficient nog afleiden uit metingen bij drukken van eenige tientallen atmosfeeren. Alle vroegere metingen van isothermen in Leiden zijn in of boven dit gebied verricht. Daar het instrumentarium uitsluitend was ingericht op metingen tusschen 20 en 120 atmosfeeren, was het niet mogelijk, ook niet volgens de methode der isothermen, nauwkeurige waarden voor B te verkrijgen in het gebied eenerzijds bij lage gereduceerde temperatuur voor de gassen met betrekkelijk hoogen kritischen druk, anderzijds bij hoogere gereduceerde temperatuur voor de gassen met lagen kritischen druk.

In dit tusschengebied heb ik nu metingen verricht. Dat hierbij eenige moeilijkheden van experimenteelen aard op te lossen waren, heeft het werk zeer veraangenaamd.

---

[1]) P. G. Cath. Metingen aangaande de temperatuurschaal beneden 0° C. Diss. Leiden, 1917. Zie ook P. G. Cath en H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. No. 156*a*.

[2]) F. P. G. A. J. van Agt. Metingen bij lage temperaturen met den differentiaal thermometer van constant volumen en veranderlijke dichtheid. Diss. Leiden, 1925.

Door deze metingen is dus een aansluiting verkregen tusschen de bepalingen van den gasthermometer en de vroegere metingen van isothermen.

Het drukgebied, waarin ik gewerkt heb, is echter niet alleen van belang voor het onderzoek der waarden van *B*, maar men zal het ook in het algemeen noodig hebben, wanneer men een aanvang zal willen maken met het onderzoek van het kritische gebied van helium, om een vergelijking volgens de wet der overeenstemmende toestanden mogelijk te maken. Want bij helium is de kritische druk zoo laag, dat men geheel binnen dit drukgebied blijft, als men een vergelijking maakt met het voor andere stoffen gemeten gereduceerde drukgebied.

TWEEDE HOOFDSTUK

De gebruikte toestellen

Het ligt niet in mijn bedoeling hier de geheele apparatuur, waarmee in Leiden isothermen worden gemeten, te beschrijven. Men vindt dit alles uitvoerig beschreven in de Leidsche Communications en in vele proefschriften [1]) uit het Leidsche laboratorium.

Alleen wil ik wijzen op die toestellen, die van de vroeger reeds beschrevene afwijken, en die bij deze reeks metingen door mij gebruikt werden. Dit zijn hoofdzakelijk de piezometer met extra wijden steel, de verdeelde manometer voor drukken van 1 tot 4 atmosfeer, en twee gesloten manometers voor lagere drukken, dan de tot nu toe gebruikte.

De reden van al deze wijzigingen was steeds, dat isothermen bij geringere druk en dichtheid gemeten moesten worden, terwijl noch de nauwkeurigheid, noch het gebied, waarover de dichtheid moest varieeren, relatief minder mocht worden.

Het resultaat was dat de nauwkeurigheid bijna dubbel

---

[1]) Bijvoorbeeld van de nieuwere:

F. M. Penning. Metingen over isopyknen van gassen bij lage temperaturen. Diss. Leiden, 1923.

H. A. Kuypers. Isothermen van zuurstof bij lage temperaturen. Diss. Leiden, 1924.

A. Th. van Urk. Metingen over zuurstof, stikstof en hunne mengsels bij lage temperaturen. Diss. Leiden, 1924.

zoo groot is geworden voor dit gebied, als zij vroeger was voor de grootere dichtheden. De waarden van *B* zijn dan ook belangrijk nauwkeuriger dan de vroeger uit metingen van isothermen bepaalde waarden.

Methodisch is de wijze waarop het normaalvolume gemeten wordt iets gewijzigd.

De piezometer

De piezometer voor lage temperaturen bestaat uit een groot, of gas-reservoir, waaraan een verdeelde steel geblazen is en waarin de eigenlijke volumebepalingen geschieden, en uit een klein of piezometer-reservoir, dat met den steel verbonden wordt door middel van een staalcapillair. Dit kleine of piezometer-reservoir wordt in een cryostaat gebracht, waar men het dan met behulp van een vloeistof of een afgekoeld gas op lage temperatuur kan brengen. Het groote of gasreservoir wordt gebracht in een persbus met kwik gevuld. Boven het kwik van een met de persbus communiceerend kwikreservoir kan men de gewenschte druk te weeg brengen, en zoo de piezometer geheel met kwik vullen tot aan een der verdeelstreepen op den steel. Het gas, waarmee de piezometer gevuld was, wordt dan samengedrukt in het kleine reservoir en het overblijvende gedeelte van den steel. Men kan nu druk en volume meten, en uitrekenen hoeveel van het gas zich in den steel en de staalcapillair op kamertemperatuur bevindt, het overige bevindt zich dan in het kleine reservoir bij de gegeven temperatuur en druk in evenwicht bij de wederom uit te rekenen dichtheid.

De grootste dichtheid, die men zoo kan meten, krijgt men wanneer al het in den piezometer aanwezige gas bovenin den top van den steel, de staalcapillair en in het kleine reservoir is gecomprimeerd, de kleinste, wanneer het kwik onderin den steel bij de laagste verdeelstreep staat. De variatie in de dichtheid, die men zoo met één vulling kan bereiken, hangt dus af van de volumeverhouding van steel en klein reservoir, terwijl de hoogste te bereiken dichtheid gegeven wordt door de verhouding tusschen klein reservoir en totale gasinhoud, die voornamelijk door het volume van het gasreservoir gegeven wordt.

De variatie in de dichtheid hangt echter ook nog in hooge mate af van de temperaturen, waarbij men wenscht te meten. Stellen wij als voorbeeld, dat wij bij onze isothermen de dichtheid willen kunnen verdubbelen, dat dus tusschen laagste en hoogste dichtheid de verhouding 2 moet bestaan. Bij kamertemperatuur zou dan de inhoud van den steel gelijk moeten zijn aan den inhoud van het kleine reservoir. Meten wij echter bij — 150° C., dan zal, daar de dichtheid in den steel nu ongeveer de helft van die van het kleine reservoir zal bedragen, de inhoud van den steel ook twee maal zoo groot moeten zijn als het volume van het kleine reservoir bedraagt. Bij temperaturen van vloeibare waterstof zal die verhoudingsfactor ongeveer 20 worden, en bij het kookpunt van vloeiaar helium, kan dat zelfs tot 100 aangroeien, zooals blijkt uit de metingen van Boks en Kamerlingh Onnes. Ik meende derhalve, vooral met het oog op een mogelijke voortzetting dezer metingen naar nog lagere temperaturen, dat het wenschelijk was een steel te con-

strueeren met een tamelijk grooten inhoud. Een volumenometer, zooals die in Leiden ook veel gebruikt wordt en die natuurlijk zeer geschikt zou zijn voor goede dichtheidsvariaties, heeft het bezwaar dat men niet veel hoogere drukken dan twee atmosfeer ermee bereiken kan, en zoo ben ik er toe gekomen den volgenden steel te gaan calibreeren.

Er werd een lange glazen buis uitgezocht, ongeveer van een meter lengte, die bij een eerste proef voor geruimen tijd op een druk van 30 atmosfeer gehouden werd. Deze werd op afstanden van telkens 10 cm. met een millimeterverdeeling van één cm. lengte voorzien, terwijl op het boveneinde over een lengte van 8 cm. nog een doorloopende millimeterverdeeling werd aangebracht. De volumina tusschen deze streepen werden zorgvuldig met kwik gecalibreerd, waarna aan den top een koppelstuk werd gesoldeerd, en de top zelf hierna eveneens met kwik gecalibreerd werd. De wijze waarop deze calibraties geschiedden, was geheel zooals dat al meermalen in Leidsche proefschriften beschreven is, het laatst zeer uitvoerig door Van Urk. Echter was het door de groote volumina noodig de calibraties in een watermantel te verrichten. Ik zal hier dan volstaan met de uitkomsten, om eenig overzicht over de afmetingen te geven.

Calibratie-resultaten van den steel

s	Afstanden van streep 10 — streep s	Volumina van top — streep s
108.0	97.700 cm	2.329 cm³
105.0	94.696	5.435
100.0	89.696	10.651
90.0	79.718	21.094
80.0	69.738	31.663
70.0	59.758	42.342
60.0	49.821	53.119
50.0	39.857	64.010
40.0	29.932	74.990
30.0	19.956	86.144
20.0	9.978	97.324
10.0		108.596

De diameter van dezen steel is niet overal gelijk, maar neemt naar boven toe geleidelijk af. De straal varieert tusschen 0.599 cm. en 0.575 cm.

De volumina van de menisci werden voor deze verschillende doorsneden geinterpoleerd uit de tabellen van Palacios[1]). Deze heeft zijn metingen over de inhouden van menisci geresumeerd in formules van den vorm

$$v = Ah + Bh^2.$$

[1]) J. Palacios. Trab. del lab. de investig. fis. Madrid 1919.

Hierin zijn v het volume en h de hoogte van den meniscus, terwijl A en B constanten zijn, die van den diameter van de buis afhangen. In ons geval kregen wij

$$\text{voor } r = 0.575 \qquad v = 0.585\, h + 0.635\, h^2$$
$$\text{voor } r = 0.599 \qquad v = 0.645\, h + 0.64\, h^2$$

De vergelijking van zijn formules met de door Palacios uitgevoerde metingen laat zien, dat de aansluiting wel goed is, maar dat men wel afwijkingen van eenige mm^3. kan verwachten, veroorzaakt door de groote moeilijkheid van de inhoudsbepalingen.

Om nu eenige schattingen te kunnen maken over de nauwkeurigheid, die men bij de metingen met dezen steel kan verwachten, nemen wij eerst eens aan, dat een punt gemeten wordt bij kamertemperatuur, terwijl het kwik geheel boven in den steel staat. Wij nemen aan, dat de aflezingen met een kathetometer geschieden, en dat de gemiddelde afleesfout $^1/_{20}$ mm. bedraagt, wat dus, aangezien de doorsnede van den steel ongeveer 1 cm^2. is, een volumefout van 5 mm^3. beteekent. Wij krijgen dan, als wij bij deze onzekerheid ook nog die in het volume van den meniscus, en de maximale afwijkingen in de calibratie optellen, de volgende som:

onzekerheid vol. meniscus	3 mm^3.
calibratie top	3 „
aflezingsfout	5 „
	11 mm^3.

Voegen wij hierbij nog de onzekerheden in de calibraties van de staalcapillair en het kleinste reservoir, die

in het ongunstigste geval ook nog samen 4 mm^3. kunnen bedragen, dan zien wij, dat, willen wij dit punt nog met eenige nauwkeurigheid kennen, het kleine reservoir ongeveer 20 cm^3. groot moet zijn.

Staat het kwik lager in den steel, dan komt er nog bij de calibratiefout van den steel, 3 mm^3., waartegenover staat dat dan het volume met 98 cm^3. kan vermeerderen. De relatieve nauwkeurigheid, die boven ongeveer $^1/_{1500}$ was, wordt nu $^1/_{6000}$.

Bij lagere temperaturen moet men de te verwachten nauwkeurigheid iets anders berekenen. De calibratieonnauwkeurigheid van het kleine reservoir blijft natuurlijk bestaan, maar wat den steel betreft, wordt de invloed van een calibratiefout verminderd. Wij moeten bedenken, dat het er ons hoofdzakelijk om te doen is, de hoeveelheid gas te berekenen, die erin aanwezig is, en die van het normaalvolume afgetrokken wordt, om de hoeveelheid gas, die in het kleine reservoir aanwezig was, te vinden.

In hoofdzaak komt dat dus hierop neer, dat wij de onnauwkeurigheid van den steel en staalcapillair, nog eens deelen door de dichtheidsverhouding, die tusschen het gas op kamertemperatuur en de gemeten temperatuur bestaat.

Aan dezen steel was eerst geblazen een gasreservoir van 137.8 cm^3., dat later vervangen is door een reservoir van 400 cm^3. inhoud. Zooals gebruikelijk, was het ondereinde een U-vormige buis, waarop een millimeterverdeeling was aangebracht. De calibraties van groot reservoir en U-buis zijn met kwik verricht, en zijn zeer nauwkeurig.

Het gevolg hiervan is, dat de nauwkeurigheid van het

normaalvolume door de calibraties niet beinvloed wordt en dus uitsluitend bepaald wordt door de nauwkeurigheid waarmee men temperatuur en druk bij de meting hiervan kan bepalen. De nauwkeurigheid hiervan bedroeg ongeveer $^1/_{20000}$ en komt dus niet in aanmerking bij de beschouwing over de nauwkeurigheid der gemeten punten.

De manometers

De drukken worden gemeten in internationale atmosferen, dat is dus in kwikhoogten, waarbij men als eenheid aanneemt de druk van een kolom zuiver kwik, 76 cm. hoog bij 0° C., op een plaats waar de versnelling van de zwaartekracht 980.665 cm.sec.$^{-2}$ bedraagt [1]).

In Leiden is als basis voor de drukmeting in gebruik de *standaard open manometer van* Kamerlingh Onnes [2]). Hierbij worden buizen kwik van een constante lengte van 3 meter door luchtoverbrenging achter elkaar geschakeld, terwijl men een eerste been van variabele lengte heeft toegevoegd, om de intervallen van telkens 4 atmosfeer continu op te vullen. Alle beenen worden visueel afgelezen met kijkers, waarbij men de tiende deelen van den mm. schat. Hierbij moet men dan correcties toevoegen voor de kamertemperatuur en voor het gewicht van de gecomprimeerde lucht, die voor de overbrenging

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom. Die Zustandsgleichung, Leiden Comm., Suppl. No. 23, Enc. d. Math. Wiss. V, 10, Einheiten *a*; ook Leiden Comm., Suppl. No. 51*a*.

[2]) H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 44.

van den druk op de verschillende buizen zorgt. Bij den zoo gemeten druk moet men ten slotte den barometerstand optellen, en, zoo men isothermen meet, nog den druk van de kwikkolom in den piezometer van den top van den meniscus in den steel tot dien in het peilglas aftrekken.

De nauwkeurigheid, die men met den open manometer kan bereiken, is zeer groot. De fout in de aflezing van ieder been kan hoogstens 2 tiende mm. bedragen, terwijl men nog een tiende mm. kan aannemen voor de ongelijkmatige temperatuurverdeeling en het verschil in capillaire depressie boven en onder, die bij het meten gelijk worden gesteld. Men krijgt zoo een onnauwkeurigheid van $\pm$ 0.3 mm. op een totale lengte van 3 meter, een nauwkeurigheid dus van 1 op 10.000.

In het eerste variabele been is de fout van dezelfde absolute grootte, kan zelfs, omdat men hier geen kijkers gebruikt, iets grooter zijn, maar, waar de lengte van dit been niet altijd constant is, kan men hier moeilijk een relatieve nauwkeurigheid opgeven.

Heeft men met eenigszins hoogere drukken te doen, zoo is dit natuurlijk geen bezwaar, want de mogelijke geringere nauwkeurigheid van het eerste been wordt dan ruimschoots vergoed door de grootere nauwkeurigheid der overige beenen, maar vooral wanneer men bij lagere drukken dan 7 atmosferen meten wil, wordt de relatieve onnauwkeurigheid van het eerste been zeer storend, zoodat men een grootere precisie moet trachten te bereiken. Dit probleem is op de volgende manier opgelost:

Door middel van een hol T-stuk, dat in de leiding van den open manometer werd aangebracht, tusschen het

eerste en het open been, kon men parallel aan het open been schakelen een naar het model van den standaardmanometer gebouwden kleinen manometer, die met een kathetometer kon afgelezen worden. Ter grootere eenvoudigheid werd het eerste been van dezen manometer gesloten, zoodat de afzonderlijke aflezing van den barometer verviel.

De *verdeelde manometer voor drukken van 1 tot 4 atmosfeer* was op de volgende wijze geconstrueerd.

Twee buizen kwik van een constante lengte van 115 cm. kunnen achter elkaar geschakeld worden, terwijl ervóór is aangebracht een gesloten buis, waarmee men een continu drukmeetgebied kan verkrijgen. Deze buizen zijn op dezelfde wijze als bij den open manometer verbonden aan een drukleiding, waaraan tevens zijn aangebracht: één inlaatkraan (K_1) om druk op te kunnen zetten, een kraan (K_2) waarmee men de verbinding met den open manometer kan afsluiten, en twee uitlaatkranen: één een gewone afblaas (K_3), de ander, teneinde bij het instellen van het gesloten been dit ook lager dan de barometerstand te kunnen stellen, verbonden aan een klein zuigpompje (K_4).

Bij de metingen stelt men nu eerst den open manometer in, terwijl men de verbinding met den kleinen manometer afgesloten houdt. Uit de lengte van de kwikkolom in het open been van den open manometer berekent men dan, hoe men in het kleine model den druk moet opzetten. Aangezien men nu met een kathetometer de aflezingen kan verrichten, is de druk in het kleine model altijd nauwkeurig te bepalen op $^1/_{10000}$.

Men moet nu weer correcties aanbrengen voor de tem-

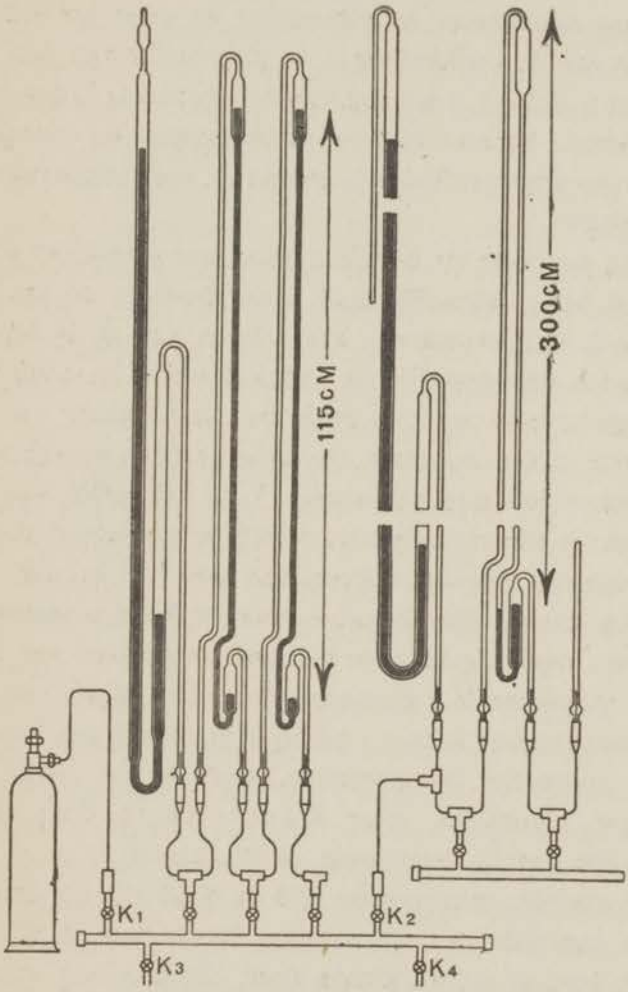


Fig. 1.

peratuur van het kwik en voor het gewicht van de gecomprimeerde lucht tusschen de verschillende buizen en tusschen manometer en piezometer en moet nu ook de hoogte van de kwikkolom in de piezometer van den top van het peilglas tot den top van den meniscus in den steel nauwkeurig bepalen met een kathetometer en overal de correcties voor capillaire depressie en voor temperaturen aanbrengen.

Deze methode ter bepaling van lagere drukken voert wel tot het gewenschte doel, maar heeft in de practijk toch ook veel bezwaren. Het aflezen van al de toppen en randen der verschillende kwikkolommen kost vrij veel tijd, gedurende welken noch de temperatuur van de vloeistof in den cryostaat, noch die van den watermantel noemenswaard mag verloopen. Voor het meten van isothermen is een vlot afmeten, terwijl alle omstandigheden zoo constant mogelijk blijven, van zeer veel belang. Met het oog hierop zijn derhalve twee *gesloten manometers* geconstrueerd, de kleinste met een meetgebied van twee tot 6 atmosfeer M 6 genaamd, de andere M 20, met zijn laagste drukken aansluitend bij M 6, terwijl zijn hoogste druk, ongeveer 20 atmosfeer, weer bij de reeds veel vroeger ingerichte, door Kamerlingh Onnes en Hyndmann[1]) beschreven M 60 aansluit.

De gesloten manometers M 6 en M 20 zijn op dezelfde wijze ingericht als de vroeger beschreven M 60. De eerste bestaat uit een glazen steel, 150 cm. lang, met een doorsnede van ongeveer 0.08 cm^2. en een inhoud van on-

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes en H. H. F. Hyndman. Leiden Comm. No. 78c.

geveer 12 cm^3. Hieraan werd aan het boveneinde een klein reservoir van 6 cm^3 en aan het ondereinde een reservoir met 18 cm^3. inhoud geblazen.

De tweede manometer, in principe geheel gelijk aan den eersten, heeft de volgende afmetingen: groot reservoir 51.3 cm^3., steel 7 cm^3. bij een lengte van 143 cm., klein reservoir 2.9 cm^3.

Wat de nauwkeurigheid betreft, kan men uit de afmetingen van de manometers zien, dat deze, wanneer het kwik onderin de steel staat, veel grooter is, dan wanneer het kwik geheel bovenin staat: maar dat toch ook in het ongunstigste geval, wanneer men stelt, dat men den top visueel op $^1/_{10}$ mm. nauwkeurig afleest, men toch nog een nauwkeurigheid kan bereiken van 1 op 7500.

Men krijgt nu wel weer de twee kwikkolommen in den manometer en de piezometer toe te voegen, maar waar men gemakkelijk de standen in de peilglazen op $^1/_{10}$ mm. kan aflezen, en den stand van den top in den piezometer zeker nauwkeuriger kent, is dat voor M 20 geen bezwaar.

Voor M 6 scheen het niet wenschelijk het bij de andere manometers gebruikelijke systeem, door luchtoverbrenging de piezometer met den manometer te verbinden, toe te passen. Bij de kleinste drukken, die men met M 6 kan meten, worden de onnauwkeurigheden door de aflezingen der peilglazen, en de verschillende daarmee samenhangende capillaire depressies grooter dan men zou wenschen, en daarom werden piezometer en manometer ineens door kwikoverbrenging naast elkaar geschakeld. Beiden werden uit eenzelfde kwikreservoir gevuld en vormden een stel communiceerende vaten.

Men brengt dan alleen het verschil in hoogte in rekening tusschen de twee toppen in piezometer en manometer, waarbij men natuurlijk wel correcties aanbrengt voor een mogelijk temperatuurverschil van beide kwikkolommen, en voor de twee capillaire depressies.

DERDE HOOFDSTUK

De metingen en resultaten

De metingen geschiedden op de in Leiden gebruikelijke wijze.

De piezometer werd in een persbus opgesteld, en het klein reservoir op de gewenschte temperatuur gebracht. Voor de temperaturen beneden 0° C. gebruikt men hiertoe een cryostaat, waarin met behulp van een geschikte vloeistof of wel van een afgekoeld gas, de gewenschte temperatuur kan constant gehouden worden. De regeling en de meting van de temperaturen gebeurt met behulp van twee platina weerstandsthermometers, waarvan de electrische weerstand in een apart daartoe ingericht vertrek met de methode van Kohlrausch volgens overgrijpende nevensluiting wordt bepaald.

De temperatuur van 0° C., die wij bij het meten van waterstof hebben gebruikt, was door middel van geschaafd duinwaterijs verkregen, die van 100° C., door middel van het door Kamerlingh Onnes in Leiden Comm. No. 27 beschreven stoomapparaat, dat door ons nog in ouden vorm werd gebruikt [1]). Wij hebben daarbij de temperatuur van den damp afgelezen op een Beck-

---

[1]) Vergl. W. H. Keesom en Mej. H. v. d. Horst. Leiden Comm. No. 188*a*.

m a n n-thermometer, waarvan het stoompunt apart werd bepaald.

De temperaturen van den steel van den piezometer zoowel als van de gesloten manometers werden door waterbaden, die uit een thermostaat gevoed werden, constant gehouden. Al spoedig deed zich echter het bezwaar voor dat bij de tamelijk lange steelen, die wij gebruikten, door warmte-uitwisseling met de kamer een temperatuurverval in de waterbaden ontstond. Derhalve hebben wij toen roerders aangebracht, die zelfs voor de anderhalve meter lengte van de steelen van de manometers M 6 en M 20 zeer goed voldeden. Deze roerders bestaan uit twee ronde schijfjes, waarin in het midden een wijd cirkelvormig gat is gemaakt, en die door staafjes verbonden zijn. De afstand tusschen in- en uitwendige cirkel is ongeveer de helft van die tusschen steel en watermantel.

Het normaalvolume werd zoo mogelijk voor en na iedere serie metingen bepaald. Alleen de heliumisothermen bij — 183°.07 C. en — 201°.52 C. zijn berekend met het vóór de metingen gemeten normaalvolume, omdat ik door een ongeluk verhinderd werd het eindnormaalvolume te bepalen. In dit geval was, zooals gewoonlijk, het eerste twee malen herhaald, om meerdere zekerheid te hebben.

De bepaling van het normaalvolume geschiedde in het vroeger hiertoe steeds gebruikte waterbad[1]). De lengte van den steel werd hier wel zeer hinderlijk gevonden,

---

[1]) Voor de beschrijving zie C. B r a a k. Isothermen van waterstof. Diss. Leiden, 1908, p. 46. Leiden Comm. No. 70 en No. 78.

omdat hij boven het waterbad uitstak, hetwelk vooral met het oog op de betrekkelijke kleinheid van het gasreservoir en de groote diameter van den steel een nogal belangrijke onnauwkeurigheid kon opleveren. Ter vermijding van de constructie van een nieuw waterbad, wat met het oog op de vereischte groote afmetingen, en de vele voor het aflezen der kwikmenisci en thermometers noodige vensters, bezwaarlijk werd geacht, heb ik de steel met zijn eigen glazen watermantel, die ook bij de metingen der isothermen gebruikt wordt, te samen in het waterbad gebracht. Deze watermantel werd door middel van een zijleiding uit denzelfden thermostaat gevoed, die ook het grootere waterbad op temperatuur hield. Het is mij zoo gelukt eene voldoend uniforme temperatuur te verwezenlijken. Daarbij moet men geduldig de beide waterbaden regelen, totdat de temperaturen geheel gelijk zijn. Gedurende het meten mogen zij dan hoogstens eenige honderdsten graden verloopen.

De gebruikte normaalvolumina worden hier in een tabel bijéén gevoegd.

Normaal-volumina	voor	na
voor zuurstof	254.37	254.32
voor helium	522.28	—
voor helium	516.81	516.78
voor waterstof	1492.03	1491.99
voor waterstof	518.21[5]	518.21

De *zuurstof*isothermen zijn geheel gemeten met den steel van 108 cm^3. inhoud, een gasreservoir van 137.8 cm^3. en een klein reservoir van 20.4 cm^3. inhoud. De drukken zijn alle afgelezen met den open standaard manometer van Kamerlingh Onnes en met den verdeelden manometer voor drukken van 1 tot 4 atmosfeer.

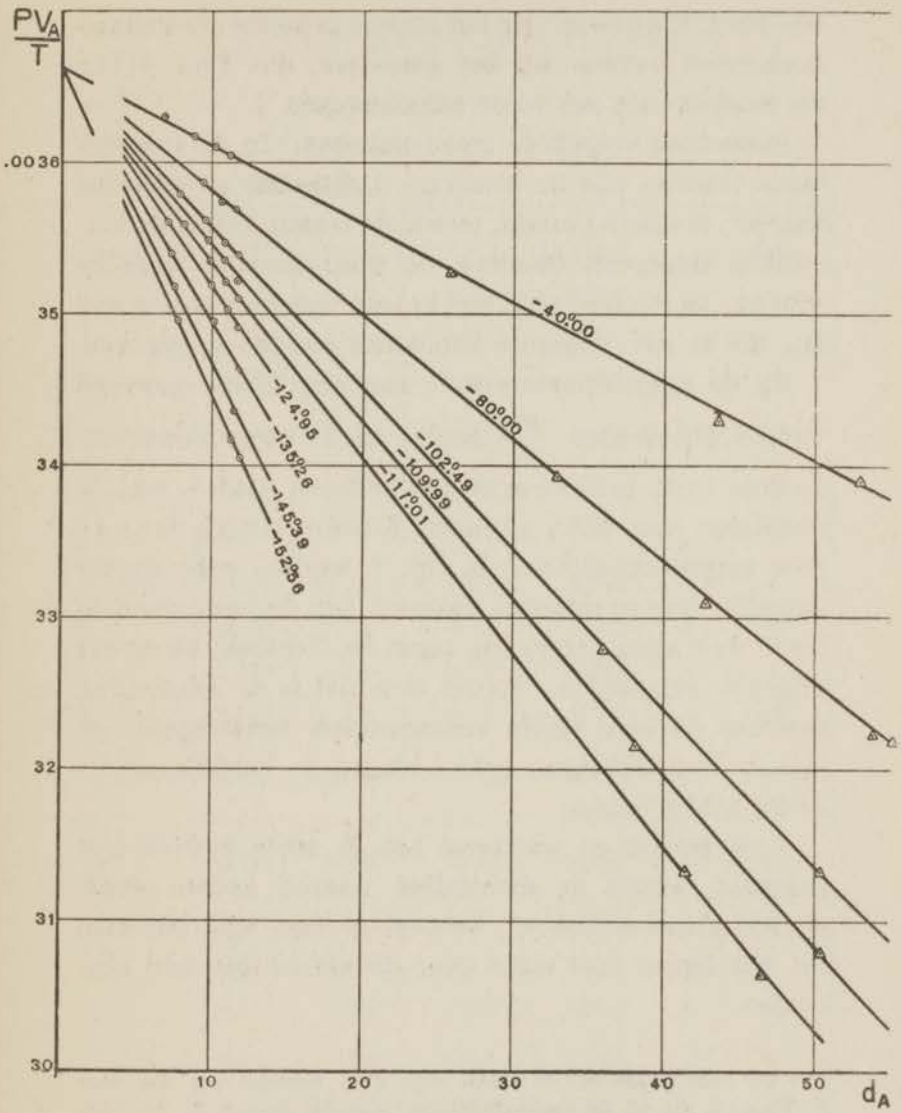
De *waterstof*isothermen bij + 100° C., + 20° C. en 0° C. zijn gemeten met een piezometer met een inhoud van 1500 cm^3., denzelfden waarmee Van Urk en Kamerlingh Onnes een gedeelte van hunne stikstofisothermen gemeten hebben [1]). De calibratie hiervan, waarbij ik zelf heb kunnen helpen, vindt men uitvoerig beschreven in het proefschrift van Van Urk. Hieraan werd een reservoir met een inhoud van 33.6 cm^3. verbonden. De drukken werden afgelezen met behulp van den gesloten manometer M 60. De vijf isothermen van waterstof tusschen — 225°.5 C. en — 248°.3 C. werden gemeten met den steel van 108 cm^3. inhoud, waaraan een gasreservoir geblazen was van 400 cm^3. inhoud. Hieraan was weer het kleine reservoir van 20.4 cm^3. verbonden. De drukken werden afgelezen op den gesloten manometer M 6.

De *helium*isothermen werden met denzelfden piezometer gemeten. Bij de twee isothermen bij — 183°.1 C. en — 201°.5 C. werd de druk nog afgelezen als bij de zuurstofisothermen, bij de andere met den gesloten manometer M 6.

Al deze metingen zijn door mij verricht onder leiding

---

[1]) A. Th. van Urk en H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. No. 169*d*.



△ Kamerlingh Onnes en Kuypers.

⊙ Nijhoff en Keesom.

Fig. 2.

van Prof. Keesom. Bij het laatste gedeelte der heliumisothermen hadden wij het genoegen, dat Prof. Iliin uit Moskau met ons wilde samenwerken [1]).

Hierachter volgen de meetresultaten. In de verschillende tabellen zijn de drukken, dichtheden en waarden van pv_A tezamen gesteld, terwijl de laatste kolom de verschillen weergeeft tusschen de waargenomen waarden van pv_A en die berekend met behulp van de waarden van B_A, die in het volgende hoofdstuk worden opgegeven.

Bij de zuurstofmetingen is nog een kolom gevoegd van de grootheden $\frac{pv_A}{T}$ omdat zij de vergelijking van de door Prof. Keesom en mij gemeten punten, met de resultaten van Kuypers en Kamerlingh Onnes zeer vergemakkelijken. In fig. 2 worden voor zoover mogelijk deze grootheden ontleend aan de twee verschillende waarnemingsreeksen, tegen de dichtheid als abscis uitgezet, vergeleken. Zooals men ziet is de aansluiting tusschen de twee seriën metingen zeer bevredigend, en blijven de afwijkingen geheel binnen de bereikte nauwkeurigheidsgrenzen.

Voor helium en waterstof heb ik zoo'n grafiek niet gemaakt, omdat de dichtheden waarbij andere waarnemers gemeten hebben, zooveel grooter zijn, dat men uit een figuur niet meer over de aansluiting kan oordeelen.

---

[1]) Op deze plaats wil ik tevens mijn dank betuigen aan den heer J. Voogd, die bij de zuurstofmetingen, aan den heer J. P. Werre, die bij de waterstofmetingen, en Mevr. J. L. Esbach—Sollewijn Gelpke, die bij het calibreeren der manometers en eenige heliummetingen, geholpen hebben. Voor de constructie van den verdeelden manometer ben ik veel dank verschuldigd aan den heer J. P. Bochove.

Isothermen van Zuurstof

Θ	p	d_A	pv_A	$\frac{pv_A}{T}$	$W - R(pv_A)$
— 40.01	9.382	11.165	0.8403	0.003605	+ 0.0000[5]
	8.559	10.169	8416	3611	+ 1
	7.385	8.756	8432	3618	0
	5.755	6.801	8462	3631	+ 5
— 80.00	7.918	11.490	6892	3569	+ 1
	7.300	10.576	6902	3574	— 4
	6.445	9.306	6926	3587	— 1
—102.49	7.029	11.650	6037	3539	+ 4
	6.507	10.752	6051	3547	+ 1
	5.783	9.519	6076	3562	+ 2
	4.759	7.795	6105	3579	— 0[5]
—109.99	6.684	11.634	5745	3522	+ 5
	6.218	10.781	5767	3536	+ 1[5]
	5.594	9.666	5788	3549	+ 0[5]
—113.94	6.501	11.616	5597	3517	0
	6.092	10.855	5613	3527	+ 1
	[5.470	9.695	5642	3545	+ 6]
—116.01	6.486	11.767	5512	3509	— 4
	6.008	10.855	5534	3523	0
	5.422	9.757	5557	3538	0
	4.506	8.055	5594	3561	+ 3

Θ	p	d_A	pv_A	$\frac{pv_A}{T}$	$W - R(pv_A)$
−116.03	4.533	8.101	0.5596	0.003563	+ 1
	3.841	6.839	5616	3576	− 1
−117.01	6.389	11.661	5478	3510	0
	5.965	10.854	5496	3521	+ 1
	5.385	9.760	5517	3555	− 1
	4.493	8.088	5555	3559	+ 2
−118.85	6.254	11.538	5421	3508	− 1
	5.909[5]	10.876	5433	3516	− 3
	3.799	6.883	5520	3572	+ 1
−124.95	6.013	11.629	5171	3491	− 4
	5.688	10.961	5190	3503	+ 0[5]
	5.160	9.897	5213	3519	0
	3.715	7.042	5276	3561	+ 1
	2.882	5.422	5316	3588	+ 5
−135.29	5 599	11.732	4773	3463	− 1[5]
	4.838	10.045	4816	3495	+ 2
	3.550	7.277	4878	3540	− 1
−145.39	5.007	11.411	4387	3436	− 3
	3.375	7.513	4492	3518	+ 3
−152.56	4.854	11.827	4102	3405	− 1
	4.636	11.262	4117	3417	− 1
	3.251	7.716	4213	3496	0

Isothermen van waterstof (1)

Θ	p	pv_A	d_A	$W-R\,(pv_A)$
+ 20° C.	32.006^5	1.0947	31.063^5	— 0.0003
	40.098	1.0990	36.485	0
	45.771^5	1.1021	42.527	— 6
+ 100° C.	39.964	1.3929	28.691	— 0.0002
	43.852	1.3951	31.431^5	+ 3
	48.746	1.3987	34.850	— 0^5
	54.603	1.4028	38.924	0
	59.391	1.4061	42.237	+ 1
+ 0° C.	32.312^5	1.0188	31.715	— 0.0003^5
	32.323	1.0190	31.721	— 1^5
	33.524	1.0194	32.885	— 5
	34.875	1.0206	34.171	— 1
	36.306^5	1.0217	35.536	+ 1
	37.883	1.0226	37.047	0
	39.545^5	1.0231	38.652	— 5
	42.905^5	1.0260	41.817	+ 3
	44.085	1.0264^5	42.949	+ 0^5
	44.119	1.0266	43.284	0

Isothermen van waterstof (2)

Θ	p	pv_A	d_A	$W-R(pv_A)$
— 225.54	2.7313	0.16982	16.086	+ 0.00012
	3.4419	.16855	20.417	+ 1
	3.9391	.16772	23.481	0
	4.1727	.16727	24.950	— 5
— 231.52	2.4830	.14676	16.915	— 0.00010
	2.8937	.14593	19.830	— 5
	3.4443	.14477	23.786	+ 1
	3.6201	.14440	25.063	+ 3
— 236.56	2.0808	0.12808^5	16.246	— 0.00008
	2.4734	.12695	19.483	— 11
	2.7297	.12628	21.616	— 5
	3.0178	.12565	24.001	+ 13
	3.1435	.12523	25.101	+ 8
— 241.84	2.5531	.10487	24.346	0.00000
	1.7959	.10773	16.665	— 13
	2.0727	.10682	19.399	+ 3
	2.3408	.10577	22.121	+ 4
— 248.32	1.6290	0.08185	19.925	— 0.00005
	1.7349	.08128	21.303	— 2
	1.9614	.07984	24.581	— 1
	2.0078	.07968	25.209	+ 10

Isothermen van helium

Θ	p	pv_A	d_A	$W-R(pv_A)$
— 183.07	3.2279	0.33112	9.7484^5	+ 0.00012
	4.0064	.33144	12.088	+ 7
	5.1853	.33197	15.620	+ 4
	7.3067	.33277	21.957	— 17
	8.1456	.33327	24.441	— 6
— 201.52	2.9347	.26323	11.149	— 0.00004
	3.5627	.26351	13.520	— 5
	6.0023	.29471	22.669	+ 5
	6.5786	.26478	24.845	— 10
— 103.30	14.242	.62988	22.610	+ 0.0002
	9.910	.62743	15.792	+ 2
— 146.62	9.6830	.46792	20.694	
— 224.94	4.4156	.17769	24.848	.00000
	4.1425	$.17759^5$	23.326	0
	2.7909	.17721	15.747	+ 6

Θ	p	pv_A	d_A	$W-R\,(pv_A)$
— 235.77	3.4229^5	.13737	24.966	+ .00004
	2.9017	.13720	21.150	— 1
	2.4784	.13713	18.074	+ 1
	2.1585	.13709	15.745	+ 4
— 249.80	2.1315^5	.085008	25.075	+ .00002
	2.0766	.085017	24.426	+ 1
	1.9183	.085027	22.561	+ 2
	1.7267	.085035	20.308	— 3^5
— 252.57	1.8842	.074865	25.168^5	+ .00002
	1.8816	.074865	25.133	+ 2
	1.8373	.074865	24.542	+ 1
	1.4710	$.074882^5$	19.644^5	— 2
— 255.84^5	1.5793	$.062504^5$	25.249	— .00002
	1.5430	.062533	24.661	0
	1.4611	.062565	23.326	+ 5^5
	1.3109^5	.062673	20.299	+ 4
— 258.99	1.28305	.050756	25.279	+ .00001
	1.12572	$.050850^5$	22.075	0

VIERDE HOOFDSTUK

De waarden van B

Definities

De toestandsvergelijking van een gas is door Kamerlingh Onnes oorspronkelijk in den volgenden vorm geschreven:

$$pv_A = A_A + B_A\, d_A + C_A\, d_A^2 + D_A\, d_A^4 + E_A\, d_A^6 + F_A\, d_A^8.$$

Hierin zijn de eenheden van druk de internationale atmosfeer, die van volumen het normaalvolumen en die van temperatuur de absolute graad. De grootheden A_A, B_A, C_A enz. worden de viriaalcoëfficienten genoemd.

Zoowel bij de berekeningen voor de correcties op de absolute schaal, als bij de theoretische beschouwingen, waarmee men hoopt, hetzij de viriaalcoëfficienten te verklaren uit den bouw der moleculen, of omgekeerd dezen bouw tracht af te leiden uit het temperatuurverloop der B's, maakt men gewoonlijk niet gebruik van de boven opgegeven reeksontwikkeling, maar brengt men de toestandsvergelijking in den volgenden vorm:

$$pv_A = A_A\,[1 + Bd_A + Cd_A^2 + \text{etc.}]$$

Ik zal tusschen de viriaalcoëfficienten van deze reeksontwikkeling en de eerstgenoemde onderscheiden door

het aanhangsel A, hetwelk aan de coëfficienten der eerste reeks is toegevoegd, terwijl ik voor die der tweede eenvoudig de hoofdletters gebruik. Dan is dus:

$$B = \frac{B_A}{A_A}, \quad C = \frac{C_A}{A_A}, \text{ etc.}$$

Men moet echter wel bedenken, dat uit de metingen der isothermen direct B_A's afgeleid worden, en dat de B's juist doordat zij door de A_A's gedeeld worden, hierdoor wederom afhankelijk worden van de juistheid, waarmee men de A_A's kent.

De waarden van A_A

De waarden van A_A worden gegeven door de formule

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

waarbij A_{A_0} de waarde van A_A is bij 0° C., en dus moet voldoen aan de betrekking

$$A_{A_0} = 1 - B_{A_0} - C_{A_0},$$

zooals men door invullen van het normaalvolume $p = 1$, $v = 1$, gemakkelijk inziet.

α_A is de temperatuurcoëfficient in den Avogadrotoestand (in Leiden wordt hiervoor aangenomen $\alpha_A = 0.0036618$), en t de temperatuur op den Celsiusschaal.

Dit hangt natuurlijk samen met de definitie van de

absolute temperatuur op den Avogadro-schaal, die volgens de hedendaagsche gegevens met de Kelvin-schaal samenvalt.

De onnauwkeurigheid van A_A kan door twee oorzaken ontstaan.

In de eerste plaats kan A_{A_0} slecht bekend zijn, en dan doet men beter voor iedere isotherm waarvoor men de B berekenen wil, apart een A_A te berekenen. Dit heeft men in Leiden langen tijd gedaan voor helium waar de waarden van A_A, die men uit de isothermen van 0° C., 20° C. en 100° C. berekenen kon, niet geheel met elkaar in overeenstemming waren, en waar men dus telkens de individueel berekende waarden van A_A gebruikte [1]).

Een tweede oorzaak voor het minder nauwkeurig bekend zijn van de A's ligt in een mogelijk verkeerde waarde van de fundamenteele temperatuur-coëfficient, de α_A [2]). De invloed van een mogelijke andere waarde, dan de tot nog toe gebruikte, is moeilijk op te geven, omdat hij geheel afhangt van de wijze waarop de vroegere fout ontstaan zou zijn. Zou hierin bijvoorbeeld een fout zijn veroorzaakt door een onjuiste millimeterverdeeling van de gebruikte schaal, waarop de drukken zijn afgelezen, dan zou de fout in de waarde der B's zeer klein worden. Immers de onjuistheid in de waarde van α, zou precies opgeheven worden door de onjuistheid in de getalwaarde der temperatuur, die met α bepaald is, en op een B—T-grafiek zouden de B's een onmerkbaar klein eindje evenwijdig aan de temperatuuras verschoven

[1]) Men zie bijv. F. P. G. A. J. van Agt en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 176*b*, p. 18.

[2]) W. H. Keesom en Mej. H. v. d. Horst. Leiden Comm. No. 188*a*.

worden. Maar de oorzaak kan natuurlijk ook van geheel anderen aard zijn, en het is daarom dat ik de waarden van B_A, zoowel als die van B, naast elkaar opgeef.

Hieronder geef ik bij de tabellen voor de gevonden waarden van B, telkens op welke waarde van A_{A_0} ik bij de berekeningen gebruikt heb, en waarom ik aan deze waarden de voorkeur heb gegeven.

Voor de α_A heb ik altijd, zooals reeds boven vermeld, 0.0036618 genomen.

De tweede viriaalcoëfficient

De tweede viriaalcoëfficient B_1 is van groot belang, zoowel met het oog op de vaststelling van gas-thermometercorrecties eenerzijds, als wegens het feit dat het voor die coëfficient practisch nog mogelijk wordt geacht, uit weliswaar vereenvoudigende, maar toch de werkelijkheid benaderende onderstellingen een verband af te leiden met bouw en werking, eventueel eigenvolume en quadrupool- of dipoolmoment der molekulen.

De waarden van B voor zuurstof

Voor *zuurstof* zijn over de isothermen van 0° C. en + 20° C. zeer veel onderzoekingen gedaan, vooral in Leiden, waar men toen zeer veel last ondervond van de zoogenaamde schadelijke ruimtes, die door kleine openingen bij de soldeerplaatsen veroorzaakt waren [1]) Contrôlemetingen door Van Urk en mij ondernomen [2]), met

---

[1]) H. A. Kuypers en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 165*a*.

[2]) A. Th. van Urk en G. P. Nijhoff. Leiden Comm. No. 169*c*.

een speciaal tot dit doel geconstrueerden piezometer geheel van glas en zonder koppelingen, gaven ons met groote zekerheid de waarden van de in te voeren correcties. Alle gemeten zuurstofpunten zijn toen door ons hiermee opnieuw berekend, en hierna is toen met behulp van de methode der kleinste quadraten een kromme getrokken, die zoowel voor de isotherme van 0° C. als voor die van 20° C. een B_A en een C_A opleverden.

De nauwkeurigheid van de C_A's kon bij het betrekkelijk klein dichtheidsgebied waarover de metingen verricht waren, niet al te groot zijn. Daarom werd het gemiddelde der individueel gevonden waarden van C_A genomen, en hierbij werd opgeteld en afgetrokken het halve verschil van de waarden van C_A die men voor dezelfde temperaturen kon berekenen met behulp van de gemiddelde gereduceerde toestandsvergelijking VII, 1 van Kamerlingh Onnes. Met de op deze wijze verkregen C_{A_0} en $C_{A_{20}}$ werden nu opnieuw waarden van B_A berekend, en dit zijn de waarden door Kuypers en Kamerlingh Onnes medegedeeld, die ik hier voor de volledigheid in de tabel mede afdruk.

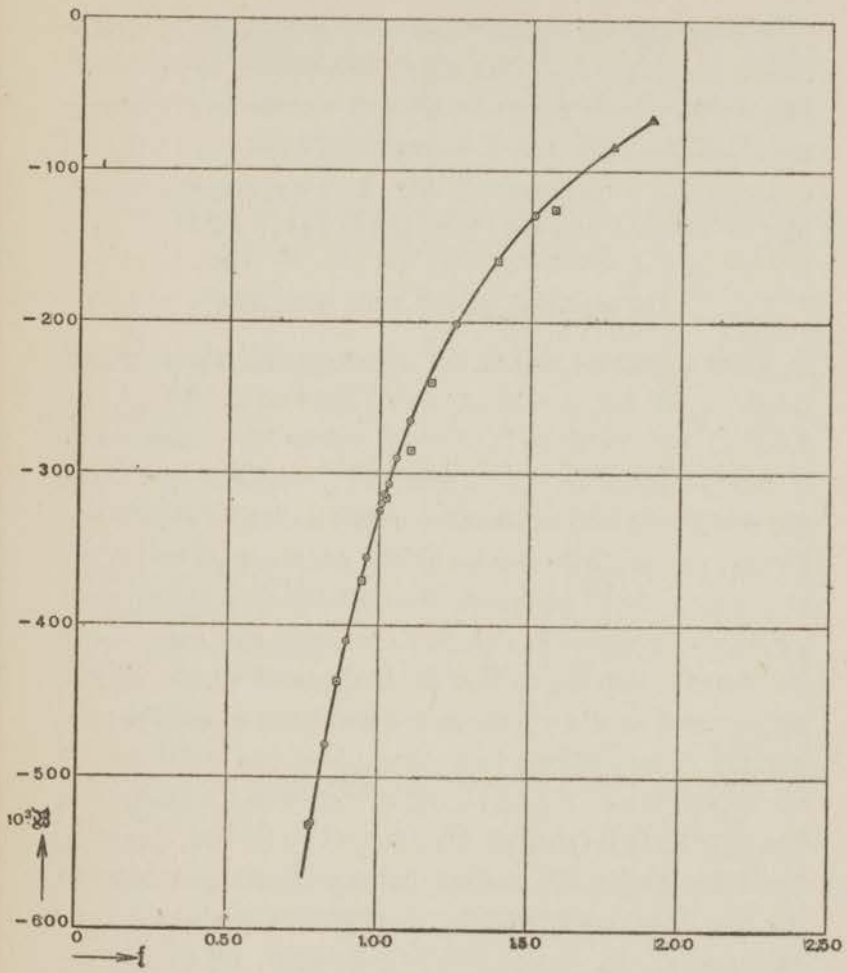
Waarden van B van zuurstof

t	$\mathfrak{t}$	A_A	$B_A . 10^3$	$B . 10^3$	$\mathfrak{B}$
+ 20° C.	1.8998^5	1.07426	−0 80379	−0.74823	− 65.846
0	1.7702	1 000952	0.95803	0.95712	84.229
− 40.01	1.5109	0.854 30	1.258	1.473	129.59
− 80.00	1.2516	70773	1.619	2.288	201.31
− 102.49	1.1058^5	62530	1.885	3.014	265.24
− 109.99	1.0572	59781	1.967^5	3.291	289.60
− 113.94	1.0316	58333	2.038	3.494	307.46
− 116.01	1.0182	57574	2.051	3.562	313.50
− 117.01	1.0117	57208	2.079	3.634	319.81
− 118.58	1.0016	56632	2.090	3.690^5	324.77
− 124.95	0.9603	54298	2.192	4.037	355.27
− 135.29	0.89324	50508	2.355	4.663	410.32
− 145.39	0.82777	46806	2.545	5.437	478.50
− 152.56	0 78129	44178	2.660	6.021	529.87

$T_k = 154.27$ [1]) $\quad p_k = 49.713 \quad B = \frac{B_A}{A_A}$

$$\mathfrak{B} = \frac{p_k}{RT_k} . B = 88.0024\, B.$$

[1]) Voor de kritische gegevens zie Leiden Comm. No. 117.



△ Kuypers en Kamerlingh Onnes.

⊡ Cath en Kamerlingh Onnes.

⊙ Nijhoff en Keesom.

Fig. 3

Verder zijn bij zuurstof ook de gereduceerde grootheden toegevoegd, omdat wij ze iets verder in dit proefschrift, bij de toetsing van de wet van de overeenstemmende toestanden zullen gebruiken.

Deze zijn in een grafiek (fig. 3) voorgesteld tesamen met de waarde van Cath en Kamerlingh Onnes[1]).

De waarden van B voor waterstof

Voor waterstof heb ik de A_{A_0} gebruikt, die volgt uit de metingen die ik zelf met Prof. Keesom bij 0° C. en 100° C. heb verricht [2]). Vooraf waren ter contrôle met dezelfde vulling eerst drie punten bij + 20° C. gemeten, die een goede overeenstemming met Schalkwijk's isotherme gaven. In de laatste kolom van de tabel op blz. 27 zijn medegedeeld de verschillen tusschen de waargenomen pv_A's en de waarden van pv_A berekend met behulp van de waarden van B_A en C_A, die in de tabel op blz. 39 zijn opgegeven, en die ten einde een zoo goed mogelijke aansluiting te verkrijgen, iets verschillend zijn gekozen van de waarden van Schalkwijk [3]) en van de latere van Kamerlingh Onnes, Crommelin en Mej. Smid [4]). Ter vergelijking zijn in die tabel tegelijk de waarden van de *B*'s door verschillende waarnemers gevonden, alle tusschen 0° C. en + 100° C. gelegen, bij elkaar gebracht. Men ziet dat de overeenstemming tamelijk goed is, wat misschien wel op de grafiek, die de waarden

---

[1]) P. G. Cath en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 156*a*.

[2]) G. P. Nijhoff en W. H. Keesom. Leiden, Comm. No. 188*d*.

[3]) J. C. Schalkwijk. Leiden, Comm. No. 70.

[4]) H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin en Mej. E. J. Smid. Leiden, Comm. No. 146*b*.

van B_A voorstelt tusschen $+ 100°$ C. en $- 50°$ C., het duidelijkst in het oog valt.

Ik heb ten slotte voor $B_{A_0} = 0.605 \times 10^{-3}$ genomen, en dienovereenkomstig $A_{A_0} = 0.999394$ gesteld.

Waarde van B_A en C_A van waterstof bij 0° C., 20° C. en 100° C.

	$B_A \cdot 10^3$	$C_A \cdot 10^6$
0° C.		
Amagat	0.669	0.670
Kamerlingh Onnes en Braak	0.580	0.670
Witkowski	0.619	
Chappuis	0.605	
Holborn en Otto	0.620	0.760
Verschoyle	0.626	0.560
Nijhoff en Keesom	0.605	0.760
20° C.		
Schalkwijk	0.667	0.993
Kamerlingh Onnes, Crommelin en Mej. Smid	0.657	1.119
Verschoyle	0.698	0.533
Nijhoff en Keesom	0.677	0.797
100° C.		
Amagat	1.057	0.606
Witkowski	0.920	
Holborn en Otto	0.937	0.635
Kamerlingh Onnes en Braak	0.863	0.606
Nijhoff en Keesom	0.937	0.635

In fig. 4 zijn de meest belangrijke waarden van B_A voor dit temperatuurgebied aangegeven.

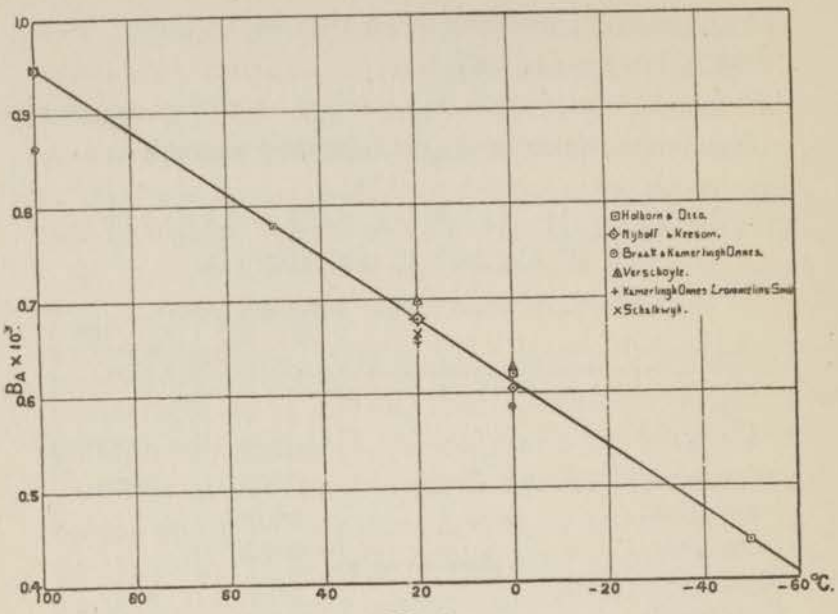


Fig. 4.

Waarden van *B* van waterstof

t	A_A	$B_A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$
+ 100°	1.365352	+ 0.937	+ 0.686
+ 20°	1.072586	+ 0.677	+ 0.631
+ 0°	.999394	+ 0.605	+ 0.605
— 225.54	.174009	— 0.268	— 1.540
— 231.52	.152125	— 0.309	— 2.031
— 236.56	.133668	— 0.340	— 2.544
— 241.84	.114358	— 0.390	— 3.410
— 248.32	.090645	— 0.439	— 4.843

De waarden van B voor helium.

Wat de gebruikte A_{A_0} betreft, zoo heb ik voor helium de waarde die Holborn en Otto bij 0° C. opgeven, aangenomen, omdat de experimenteele waarden van B_A, die ik uit de metingen van Boks en Kamerlingh Onnes berekend heb, een vloeiend verloopende kromme opleveren, met uitzondering echter van de B_{A_0}, die er niet goed mee samenvalt. Deze kromme gaat echter wel juist door de door Holborn en Otto gemeten waarde, welke ik daarom met veel vertrouwen als de juiste heb aangenomen. (Zie fig. 5).

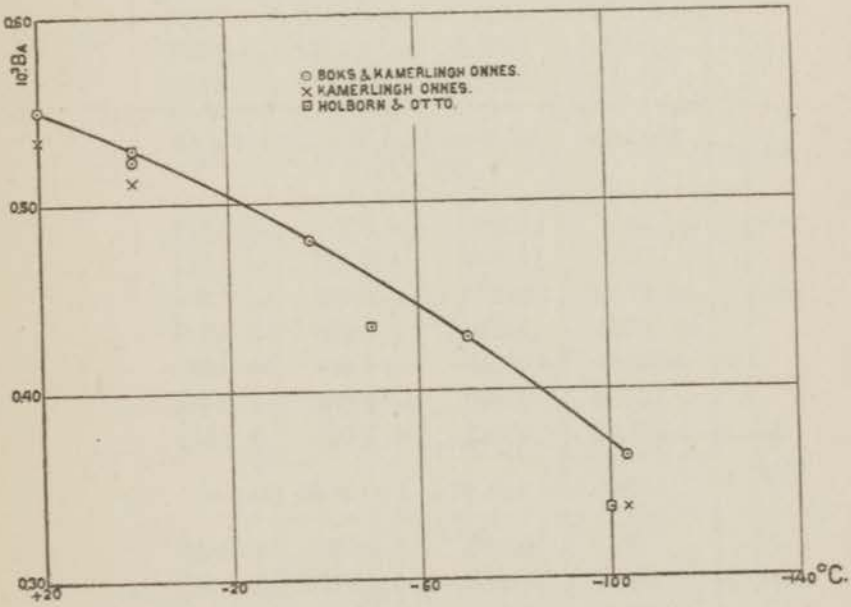


Fig. 5.

De waarden van B_A voor lagere temperaturen zijn in een grafiek (fig. 6) voorgesteld. Het is zeer merkwaardig,

Waarden van *B* van helium

t	A_A	$B_A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$
Metingen van Nijhoff, Keesom en Iliin.			
— 103.29	0.62144	+ 0.366	+ 0.589
— 146.50	.46330	+ 0.256	+ 0.553
— 183.07	.32946	+ 0.166	+ 0.504
— 201.52	.26193	+ 0.120	+ 0.458
— 224.94	.17622	+ 0.059	+ 0.335
— 235.77	.13659	+ 0.0295	+ 0.216
— 249.80	.08523	— 0.0085	— 0.100
— 252.57	.07510	— 0.0140	— 0.186
— 255.84[5]	.06312	— 0.0237	— 0.375
— 258.99	.05160	— 0.0340	— 0.659
Metingen van Boks en Kamerlingh Onnes.			
+ 70	1.07267	+ 0.550	+ 0.512
0	0.99947	+ 0.523	+ 0.523
— 37.40	.86259	+ 0.480	+ 0.556
— 70.30	.74218	+ 0.428	+ 0.576
— 103.64	.62116	+ 0.364	+ 0.585
— 142.02	.47970	+ 0.270	+ 0.563
— 183.34	.32847	+ 0.185	+ 0.563
Metingen van Holborn en Otto.			
0	.99947	+ 0.5282	+ 0.529
— 50	.81648	+ 0.4344	+ 0.532
— 100	.63348	+ 0.3366	+ 0.531
— 150	.40049	+ 0.2295	+ 0.509
— 183.0	.32972	+ 0.1537	+ 0.466
— 183.0	.32972	+ 0.1562	+ 0.474
— 208.0	.23822	+ 0.0998	+ 0.419
— 252.8	.07426	— 0.0093	— 0.135
— 258.0	.05523	— 0.0337	— 0.606

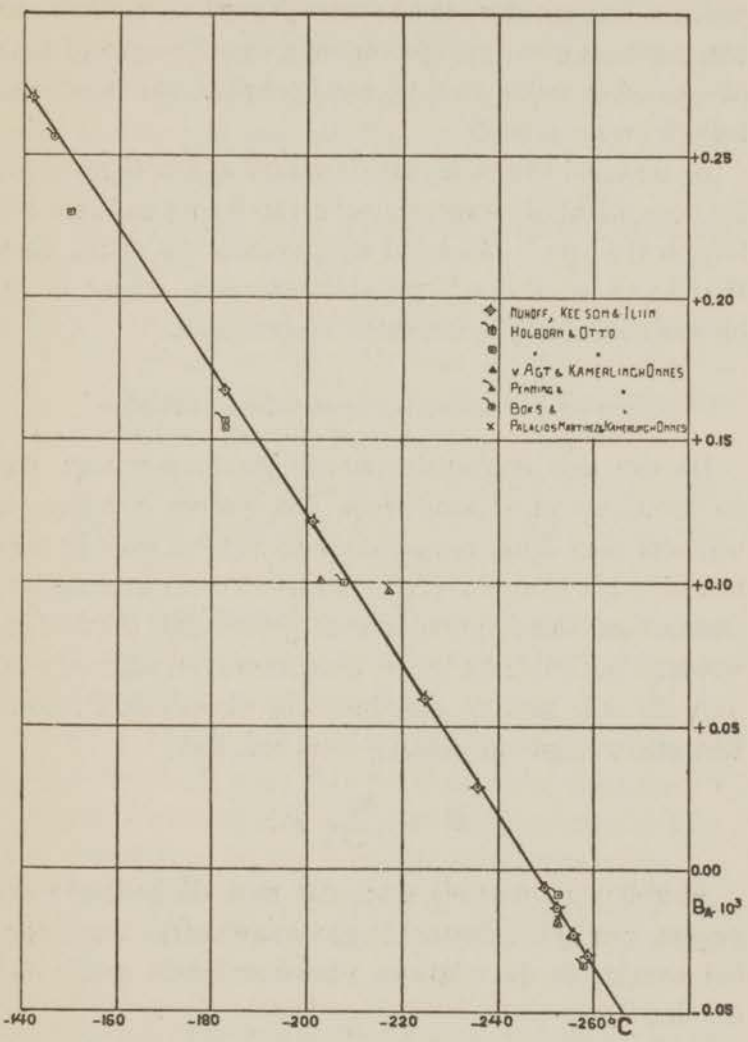

+0.25
+0.20
+0.15
+0.10
+0.05
0.00
-0.05
$B_A \cdot 10^3$
-140
-160
-180
-200
-220
-240
-260°C
HOLBORN & OTTO
v AGT & KAMERLINGH ONNES
BOKS &
PALACIOS MARTINEZ & KAMERLINGH ONNES

Fig. 6.

dat de lijn, die door de gemeten waarden van B_A getrokken kan worden, ten naasten bij geheel recht is, en dat, wanneer men deze lijn verlengt, zij ook nog loopt door die waarden welke men bij het kookpunt van vloeibaar helium gemeten heeft.

Bij de tabel heb ik tevens de waarden van B gevoegd, die door mij uit de waarnemingen van Boks en Kamerlingh Onnes[1]) berekend zijn, evenals die welke door Holborn en Otto[2]) gepubliceerd zijn, echter in de bij ons gebruikelijke eenheden omgerekend.

De wet der overeenstemmende toestanden

De wet der overeenstemmende toestanden zegt, dat de toestandsvergelijking voor alle gassen dezelfde is, wanneer men druk, temperatuur en volume meet in eenheden, gelijk aan de kritische waarden dezer grootheden. Deze zoogenaamde gereduceerde grootheden worden gewoonlijk in Gothische letters geschreven, en daarom doet men dit ook met de gereduceerde viriaalcoëfficienten. Een eenvoudige omrekening leert ons, dat

$$\mathfrak{B} = \frac{p_k}{R \,.\, T_k} B.$$

Hierbij veronderstelt men, dat men de kritische gegevens van het onderzochte gas nauwkeurig kent, voor het overige is de relatieve nauwkeurigheid gelijk aan die der B's.

---

[1]) J. D. A. Boks en H. Kamerlingh Onnes. Leiden, Comm. No. 170*a*.

[2]) L. Holborn en J. Otto. Zs. f. Phys. **30**, 320, 1924 en **37**, 359, 1926.

Van der Waals heeft de wet der overeenstemmende toestanden afgeleid als gevolg van zijn toestandsvergelijking. Kamerlingh Onnes[1]) heeft aangetoond dat men onafhankelijk van eenige toestandsvergelijking deze wet kan afleiden, onder aanname van de volgende drie hypothesen:

1. de moleculen zijn gelijkvormige, harde, elastische lichamen,
2. de krachten op afstand welke zij op elkander uitoefenen, gaan van homologe punten uit en zijn evenredig met dezelfde functie van de homologe afstanden van deze punten,
3. de absolute temperatuur is evenredig met de gemiddelde energie van de translatiebeweging der moleculen.

Van deze drie aannamen kan men de laatste als zeker vervuld beschouwen, zoolang men van de ontaarding bij de allerlaagste temperaturen afziet.

De beide andere zijn echter slechts als benaderingen te beschouwen. Kamerlingh Onnes en Keesom[2]) hebben de regel gegeven dat voor stoffen, waarbij associatie uitgesloten is, de kritische temperatuur een belangrijke invloed op de afwijkingen heeft, zoodat in het algemeen bij stoffen, die een lagere kritische tempera-

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes. Algemeene theorie der vloeistoffen. Versl. Kon. Akad. Amsterdam, 21, 1881. Men zie echter ook voor een volledige uitwerking van deze gedachte:

H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom. Enc. d. Math. Wiss. V. 10. § 27—33. Leiden, Comm. Suppl. No. 23, p. 80 en volgende.

[2]) H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom. Enc. d. Math. Wiss. V. 10. § 34. Leiden, Comm. Suppl. No. 23, p. 103 en volgende.

tuur hebben, die afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden grooter worden [1]).

Viriaalcoëfficienten van stikstof, volgens metingen door van Urk en Kamerlingh Onnes

t	A_A	B	C	$\mathfrak{t}$	$\mathfrak{B}$
+ 20	1.07370	− 0.24448	+ 2.3284	2.32685	− 17.751
0	1.00041	− 0.40996	+ 2.06556	2.16807	− 29.767
− 23.62	0.913901	− 0.74651	+ 3.057	1.98055	− 54.203
− 50.26	0.816309	− 1.10626	+ 2.680	1.76905	− 80.324
− 81.10	0.703330	− 1.74585	+ 3.513	1.52421	−126.764
−102.25	0.625850	− 2.34448	+ 4.167	1.35630	−170.229
−121.19	0.556465	− 3.11693	+ 5.367	1.20594	−226.316
−131.27	0.519539	− 3.60025	+ 5.724	1.12591	−261.409
−141.53	0.481953	− 4.21676	+ 6.455[5]	1.04446	−306.173
−144.46	0.471218	− 4.38627	+ 6.911	1.02120	−318.481
−146.32	0.464395	− 4.54174	+ 6.664	1.00643	−329.769

Door Van Agt [2]) is deze regel bevestigd geworden wat betreft de temperatuurafhankelijkheid van de waarden van $\mathfrak{B}$ van waterstof, neon, stikstof en argon. Hij wijst er echter op, dat zuurstof met stikstof samenvalt en dus dien regel verstoort [3]). Het scheen mij daarom be-

[1]) Zie W. H. Keesom. Gedenkboek aangeboden aan H. Kamerlingh Onnes, 1922, p. 123.

[2]) F. P. G. A. J. van Agt. Dissertatie, p. 57. Leiden, Comm. No. 176c.

[3]) Vergel. W. H. Keesom, l. c. noot 1, p. 126.

langrijk, om met de nieuwbepaalde waarden van B, die aanzienlijk nauwkeuriger zijn dan de vroegere, na te gaan of ook bij deze hoogere nauwkeurigheid zuurstof

Viriaalcoëfficienten van stikstof, volgens metingen door Holborn en Otto

t	A_A	B	C	t	ß
+ 400	2.46522	+ 1.04930	+ 2.2523	5.34368	+ 76.188
300	2.09903	+ 0.92142	+ 1.7599	4.54978	+ 66.903
200	1.73283	+ 0.68491	+ 2.0487	3.75587	+ 49.730
150	1.54973	+ 0.51457	+ 2.1797	3.35892	+ 37.362
100	1.36662	+ 0.27399	+ 2.5627	2.96197	+ 19.894
50	1.18368	− 0.01150[5]	+ 2.5954	2.56502	− 8.350
0	1.00045	− 0.46137	+ 3.3371	2.16807	− 33.499
− 50	0.81735	− 1.17733	+ 4.0822	1.77112	− 85.484
− 100	0.63425	− 2.31462	+ 4.2354	1.37417	−168.061
− 130	0.52438	− 3.56079	+ 5.2703	1.13600	−258.544

zich niet bij den regel zou aansluiten. Derhalve heb ik volgens de methode der kleinste quadraten uit de metingen van Van Urk en Kamerlingh Onnes voor stikstof viriaalcoëfficienten berekend, die ik hier met de op Leidsche eenheden omgerekende waarden, die Holborn en Otto opgeven, in een tweetal tabellen laat volgen. De overeenstemming van deze beide seriën is vooral wat de waarden van ß betreft, zeer goed, zoodat zij als ver-

gelijkingsmateriaal met de nauwkeurige waarden van zuurstof gebruikt kunnen worden.

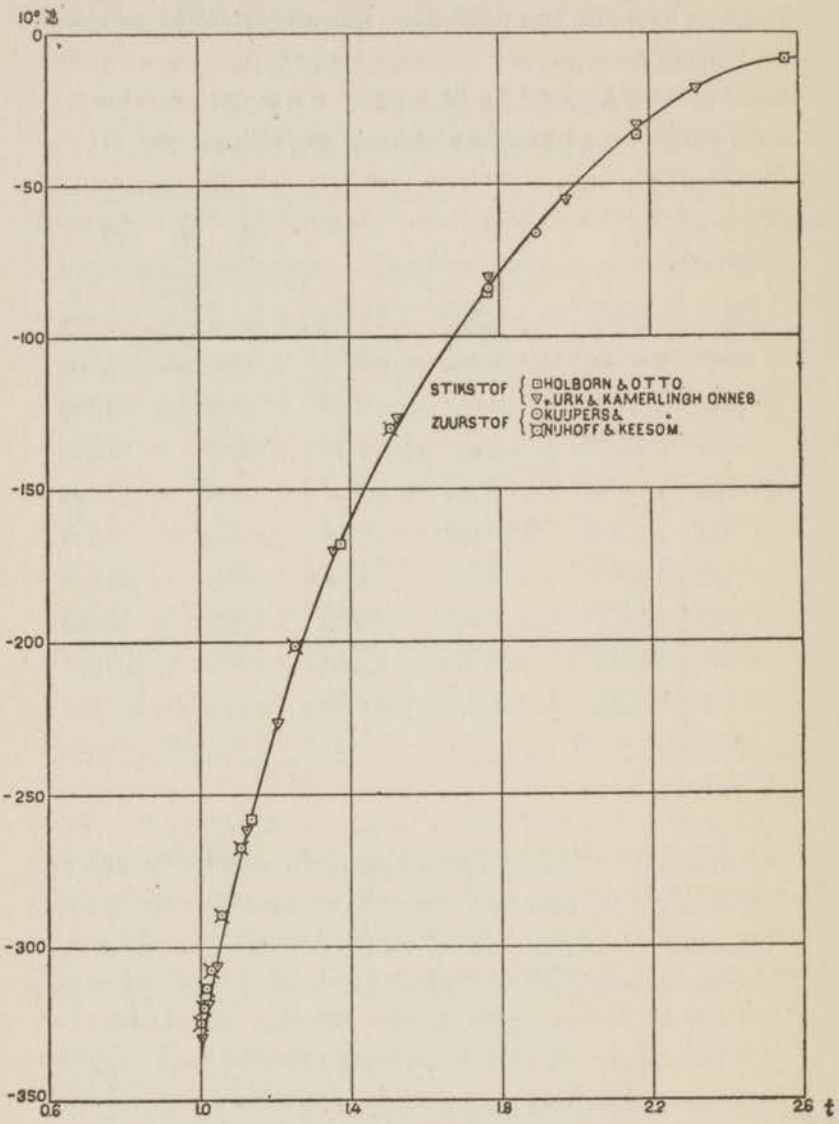


Fig. 7.

Op de grafiek (fig. 7) zijn deze waarden voor *stikstof* in gereduceerde eenheden omgerekend, uitgezet, en is er een vloeiende lijn door deze punten getrokken. Daarna zijn de punten voor zuurstof toegevoegd. Zooals men ziet begint zich eerst bij de laagste temperaturen een verschil tusschen zuurstof en stikstof af te teekenen [1]). Het is echter de vraag of de waarden van stikstof nauwkeurig genoeg zijn om met zekerheid tot een zoodanige afwijking te besluiten.

---

[1]) In eene richting tegengesteld aan die welke zou beantwoorden aan de opeenvolging der kritische temperaturen.

VIJFDE HOOFDSTUK

Vergelijking van de experimenteele resultaten met de theoretische formules.

De vergelijking van Van der Waals.

Indien men de toestandsvergelijking van Van der Waals als volgt in een reeks ontwikkelt

$$pv_A = RT\left[1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{v_A} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v_A^2}\cdots\right],$$

dan blijkt, dat

$$B = b - \frac{a}{RT}.$$

B is dan dus een lineaire functie van $1/T$, als men aanneemt dat a en b zelf niet van de temperatuur afhangen.

Zoo zou men bijvoorbeeld uit de waarden van B voor helium, die in het temperatuurgebied, dat ligt tusschen het kookpunt van zuurstof en dat van helium, als functie van $1/T$ nagenoeg een rechtlijnig verloop hebben,

waarden voor a en b kunnen berekenen. De vergelijking voor B [1])

$$B \times 10^3 = 0.7224 - \frac{18.905}{T}$$

levert voor a en b:

$$a = 0.692 \times 10^{-4}$$
$$b = 7.224 \times 10^{-4}.$$

Voor een uitgebreider temperatuurgebied is het echter niet meer mogelijk, het verloop van B met de temperatuur door een lineaire functie voor te stellen.

Men kan dan zijne toevlucht nemen tot een van de vele hypothesen betreffende de veranderlijkheid van de a en b van Van der Waals met de temperatuur [2]).

De meeste vroegere onderzoekingen betreffende de toestandsvergelijking zijn geschied hoofdzakelijk met het doel het experimenteel gevonden verloop van de isothermen bij hoogere dichtheden, met name in de buurt van het kritische gebied, te beschrijven. In den lateren tijd, toen het experimenteel materiaal meer was uitgebreid, zoodat over de afhankelijkheid van B van de temperatuur meer gegevens ter beschikking kwamen,

---

[1]) Men moet bedenken, dat een mogelijke aansluiting der waarden van B aan een lineaire formule, in het aangegeven temperatuurgebied, niet met zich meebrengt, dat de vergelijking van Van der Waals nu ook met constante waarden van a en b opgaat voor drukken, waarbij ook nog termen met C etc. in aanmerking komen. Berekent men bijv. met boven opgegeven waarden van a en b de kritische temperatuur, dan vindt men 7°.7 K., terwijl in werkelijkheid de kritische temperatuur van helium = 5°.19 K.

[2]) Vergelijk H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom. Die Zustandsgleichung. Enc. d. Math. Wiss. V, 10. Leiden Comm. Suppl. No. 23, §§ 39—52.

zijn eenige theorieën opgesteld, die zich tot het gebied der zwak gecomprimeerde gassen beperken.

Wij zullen nu deze theorieën kort bespreken, en met het experiment vergelijken.

De toestandsvergelijking van Berthelot[1]) is opgesteld met het oog op de thermometrie. Berthelot beschouwde de grootheid $\left[\frac{d\mathfrak{pv}}{d\mathfrak{p}}\right]_t$ voor het gebied der kleine dichtheden. Het experimenteele materiaal voor zuurstof, stikstof, argon, etc., heeft hij samengevat in de vergelijking

$$\left[\frac{d\mathfrak{pv}}{d\mathfrak{p}}\right]_t = \frac{1}{4}\left[1 - \frac{6}{\mathfrak{t}^2}\right].$$

Vult men hierin de kritische grootheden in, dan vindt men voor B

$$B = \frac{1}{4} v_k \left[1 - \frac{6\, T_k^2}{T^2}\right].$$

Deze vergelijking, die van de overeenkomstige uit de vergelijking van Van der Waals afgeleide, behalve in de waarden voor de constanten, afwijkt door de vervanging van $\frac{T_k}{T}$ door $\frac{T_k^2}{T^2}$ hetgeen beantwoordt aan een vervanging van a door $\frac{a}{T}$ in de vergelijking van Van der Waals, is reeds meermalen aan nauwkeurige waarnemingen getoetst[2]); zij voldoet slechts in eerste benadering voor stoffen als zuurstof, stikstof, argon[3]),

[1]) D. Berthelot. Trav. et Mém. du Bur. Int. 13, 1907.

[2]) P. G. Cath en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 156*a*.

R. Henning. Zeitschr. f. Instr. 35, 176, 1915.

[3]) Men zie vooral de teekening in de dissertatie van Van Agt, p. 58. Leiden Comm. No. 176*c*, p. 37.

etc. Het beste overtuigt men zich hiervan, wanneer men op een grafiek $\left[\frac{d\,\mathfrak{p}\,\mathfrak{v}}{d\,\mathfrak{p}}\right]_t$ uitzet tegen $1/T^2$. Men krijgt dan voor de genoemde gassen ongeveer dezelfde rechte lijn.

Voor helium en waterstof echter krijgt men lijnen, die de genoemde snijden, en men zou dus voor deze gassen beide constanten in de vergelijking van Berthelot moeten veranderen. Het is duidelijk, dat dit eene afwijking van de wet der overeenstemmende toestanden aanwijst.

Reinganum [1]) heeft het eerst quantitatief het verloop van de waarden van B berekend onder aanname van de volgende hypothesen:

de moleculen zijn harde, gladde bollen, die elkaar aantrekken met krachten, die snel en continu met toenemenden onderlingen afstand afnemen;

de botsingskrachten mogen als elastische momentaankrachten opgevat worden.

Reinganum zelf voert de berekening uit met behulp van de viriaalstelling en met thermodynamische beschouwingen. Later zijn deze berekeningen door Keesom [2]) nog eens gecontroleerd; daarbij zijn dezelfde resultaten afgeleid uit het entropiebeginsel van Boltzmann.

Men vindt voor B het volgende resultaat:

$$B = \frac{1}{2}\,n\,.\,\frac{4}{3}\,\pi\,n\,\sigma^3\left[1 - \frac{3}{q-3}\,h\upsilon - \frac{1}{2\,!}\,\frac{3}{2q-3}\,(h\upsilon)^2 - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{3\,!}\,\frac{3}{3q-3}\,(h\upsilon)^3 - \text{etc.}\right]$$

[1]) M. Reinganum. Ann. d. Phys. (4) 6, 553, 1901.
[2]) W. H. Keesom. Leiden, Comm. Suppl. No. 24b.

In deze vergelijking stelt n het aantal moleculen voor, σ de diameter van een molecuul, $h = 1/kT$, waarin k de constante van Boltzmann is. Stelt men het attractie-potentiaal $-\phi(r)$, en stelt men $\phi(r) = 0$ op oneindige afstand en $-\infty$ voor $r < \sigma$, dan is $-v = -\phi(\sigma)$ de potentieele energie van twee moleculen, die elkaar raken.

Men kan nu bijvoorbeeld $\phi(r) = \frac{c}{r^q}$ stellen en dan aan q verschillende waarden vanaf 3 geven, om dan aan het experiment te toetsen, welke de beste aansluiting geeft. Een klein temperatuurgebied is over het algemeen op deze wijze wel te beschrijven.

De moderne theorieën, die in beginsel niet meer vasthouden aan het principe der overeenstemmende toestanden, doch uit willen gaan van een individueel krachtveld voor iedere molecuulsoort, in principe gegeven door zijn electrischen opbouw, nemen een aanvang met de berekeningen van Keesom over dipolen en quadrupolen.

Keesom [1]) neemt aan dat men in eerste benadering het molecuul nog wel mag opvatten als een gladde, harde bol. In het centrum bevindt zich een dipool van een onveranderlijk moment. Wederom past hij nu het entropieprincipe van Boltzmann toe, en wel op de volgende wijze.

Door het bestaan van het dipoolveld wordt gemiddeld een wederzijdsche aantrekking van twee moleculen verkregen. Immers wanneer men de verdeelingswet van

---

[1]) W. H. Keesom. Leiden Comm. Suppl. N°. 24b.

Boltzmann voor de relatieve standen der moleculen opschrijft, dan hebben de standen waarbij de moleculen elkaar aantrekken een geringere potentieele energie, dan die waarbij zij elkaar afstooten. Het gevolg daarvan is dat de standen waarbij aantrekking bestaat, waarschijnlijker zijn, dan die waarbij afstooting voorkomt. Wanneer men nu het tijdgemiddelde opmaakt, resulteert dus een aantrekking. Keesom berekent nu de relatieve waarschijnlijkheden van de verschillende standen der moleculen op verschillenden afstand. Er mee rekening houdende dat de moleculen elkaar niet dichter kunnen naderen dan σ, vindt hij

$$B = \frac{1}{2} n \cdot \frac{4}{3} \pi\sigma^3 \left[1 - \frac{1}{3} (hv)^2 - \frac{1}{75} (hv)^4 - \frac{29}{55125} (hv)^6 \text{ etc.} \right]$$

Een analoge berekening werd hierna [1]) uitgevoerd voor eveneens harde, gladde moleculen, die een quadrupool van constant moment in hun centrum dragen. Het antwoord wordt hiervoor:

$$B = \frac{1}{2} n \cdot \frac{4}{3} \pi\sigma^3 [1 - 1.0667 (hv)^2 + 0.1741 (hv)^3 - 0.4738 (hv)^4 + \\ + 0.6252 (hv)^5 \text{ etc.}].$$

Voor hoogere temperaturen moet het effect zoowel van dipolen als van quadrupolen in de limiet verdwijnen, daar de relatieve energieën der verschillende standen

---

[1]) W. H. Keesom. Leiden, Comm. Suppl. No. 39*a*. W. H. Keesom en Mej. C. van Leeuwen. Leiden, Comm. Suppl. No. 39*c*.

gelijk blijven, de temperatuur echter toeneemt, zoodat de waarschijnlijkheden van standen, waar aantrekking of afstooting heerscht, gelijk worden [1]).

Debye heeft in zijn werk over de electrische ladingen der moleculen de veronderstelling gemaakt, dat op korte afstanden de moleculen op elkaar induceerend werken. Deze wederzijdsche inductie kan ons doen inzien, hoe ook bij hoogere temperaturen, bij de snelle rotaties waarin de moleculen zich dan bevinden, toch nog eene attractie tusschen de moleculen kan optreden. Debye heeft dit effect wèl wat de lagere temperaturen betreft overschat, doch bij hoogere temperaturen, waar de moleculen door hunne groote snelheden elkaar dicht kunnen naderen, en waar het richteffect der starre di- en quadrupolen, zooals boven aangetoond, verdwijnt, mag men het effect niet meer verwaarloozen.

Debye [2]) zelf heeft hierover slechts schematische berekeningen aan de hand van de gemiddelde gereduceerde toestandsvergelijking VII, 1 van Kamerlingh Onnes verricht.

Keesom [3]) heeft echter de nauwkeurige berekeningen voor elkander wederzijds induceerende quadrupolen volledig uitgevoerd, waarbij de groote moeilijk-

---

[1]) W. H. Keesom en Mevr. C. Nordström—van Leeuwen hebben in Meded. uit het Lab. voor Natuurkunde en phys. scheikunde der veeartsenijkundige hoogeschool, No. 3, op deze wijze ook de derde viriaalcoëfficient berekend voor harde bollen, die centrale krachten op elkander uitoefenen.

[2]) P. Debye. Physik. Zs. 22, 302, 1921.

[3]) W. H. Keesom. Meded. Lab. Nat. en phys. scheik. Veeartsenijkundige hoogeschool. No. 6 en No. 9.

heid is, dat de reeks slecht convergeert. Hij vindt

$$B = \frac{1}{2} n \cdot \frac{4}{3} \pi \sigma^3 [1 - 1.0667(hv)^2 + 0.1741(hv)^3 - 0.4738(hv)^4 + \\ + 0.6252\,(hv)^5 \text{ etc.} \\ - 2.4 \frac{\alpha}{\sigma^3} hv \{1 + 1.0667(hv)^2 - 0.3641(hv)^3 + 0.2267(hv)^4 \text{ etc.}\}]$$

In deze formule hebben de letters dezelfde beteekenis als vroeger, doch de grootheid α moet nog even toegelicht worden.

Het molecuul wordt isotroop polariseerbaar ondersteld, zoodat het geinduceerde bipoolmoment de richting krijgt van het electrische veld E, dat op het molecuul werkt. Men stelt nu dat moment evenredig aan de sterkte van het electrische veld $= \alpha E$. In beginsel is de grootheid α uit andere metingen, bijvoorbeeld die over moleculaire refractie, of die over het van de temperatuur onafhankelijke deel van de dielectrische constante te bepalen.

Keesom vergelijkt nu de uitkomsten, die de verschillende theorieën opleveren, met de experimenteel gevonden waarden van B. Hij meent dat men ter vergelijking van het gedrag van verschillende stoffen onderling, wat betreft de tweede viriaalcoëfficient, moet afzien van de waarden gereduceerd door middel van de kritische grootheden. Dit zou alleen dan zin hebben, als men vooropstelt, dat voor het beschouwde gas de wet der overeenstemmende toestanden geldt tot aan de grootere dichtheden, die in het kritische gebied optreden. Volgens die wijze van beschouwen, hebben de kritische grootheden als reductiegrootheden hun belang bij het vergelijken van toestanden met grootere dichtheden, in het

bijzonder ook van vloeistoffen, doch doet men voor de zwak gecomprimeerde gassen beter voor de reductie in den zin van de wet der overeenstemmende toestanden gebruik te maken van een gelijkwaardig criterium afgeleid uit het verloop der waarden van B. Keesom heeft hiervoor uitgekozen het inversiepunt van het Joule-Kelvin effect bij kleine dichtheden, hetwelk gedefinieerd wordt door de vergelijking:

$$B - T\frac{dB}{dT} = 0$$

Hieronder volgen nu in deze gereduceerde temperaturen de vergelijkingen voor dipolen, quadrupolen en polariseerbare quadrupolen; in de tabel neem ik de waarden over, zooals zij door Keesom berekend zijn.

Voor dipolen:

$$B = B_\infty [1 - 0.3130\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-2} - 0.01175\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-4} - 0.00044\, \mathfrak{t}_{inv)}^{-6} \text{ etc.}[$$

voor quadrupolen:

$$B = B_\infty [1 - 0.3539\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-2} + 0.03327\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-3} - 0.05215\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-4} + \\ + 0.03964\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-5} - \text{etc.}]$$

voor polariseerbare quadrupolen:

$$B = B_\infty [1 - 0.0773\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-1} - 0.2699\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-2} + 0.001311\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-3} - \\ - 0.02675\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-4} + 0.01901\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-5} - 0.00382\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-6} + \\ + 0.00110\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-7} - 0.00042\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-8} + 0.00011\, \mathfrak{t}_{(inv)}^{-9}]$$

(waarbij voor $\frac{\alpha}{\sigma^3} = 0.0640$ is genomen) [1]) [2])

---

[1]) Deze waarde $\frac{\alpha}{\sigma^3} = 0.0640$ geldt voor waterstof, waarvoor bij lage temperaturen deze vergelijking bijzonder goed is.

[2]) In de Meded. Lab. Nat. en phys. scheik. Veeartsenijkundige hoogeschool No. 9 gegeven formule zijn een tweetal errata ingeslopen.

Waarden van B/B_{inv}.

T/T_{inv}	dipolen.	quadrupolen.	polariseerbare quadrupolen [1]).
4	+ 1.449	+ 1.482	+ 1.498
3	+ 1.430	+ 1.456	+ 1.468
2	+ 1.364	+ 1.385	+ 1.389
1.5	+ 1.273	+ 1.283	+ 1.285
1	+ 1	+ 1	+ 1
0.75	+ 0.599	+ 0.626	+ 0.619
0.6	+ 0.017	+ 0.223	+ 0.165
0.5	— 0.698	— 0.159	

In fig. 8 is het verloop van B/B_{inv} volgens de drie hypothesen voorgesteld. Ter vergelijking zijn hierbij gevoegd de gemeten punten voor helium en waterstof voor zoover zij in aanmerking komen.
Hierbij is aangenomen

voor waterstof $T_{inv} = 194°.5$ K. $B_{inv} = + 0.465 \,.\, 10^{-3}$

voor helium $T_{inv} = 52°.39$ K. $B_{inv} = + 0.361 \,.\, 10^{-3}$

Het resultaat van de vergelijking van de verschillende formules met het experiment is, dat de hypothese van de polariseerbare quadrupolen het verloop van de waarden van B bij waterstof weergeeft, in het temperatuur-

[1]) Ik ontleen deze waarden aan eene hernieuwde berekening door Prof. Keesom.

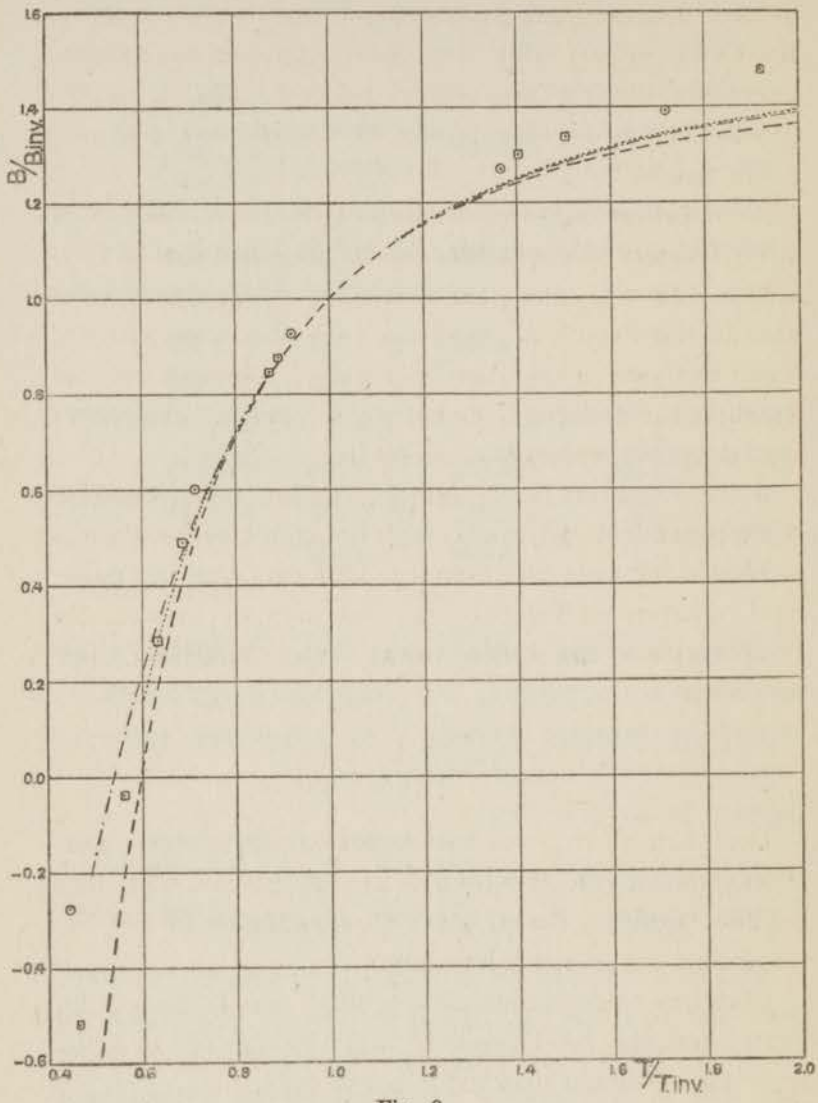


Fig. 8.

De streeplijn stelt het verloop der waarden van B/B_{inv} volgens de dipooltheorie voor, de streep-puntlijn volgens de quadrupolen van constant moment, en de puntlijn de polariseerbare quadrupolen.

De cirkels zijn de experimenteele waarden van B/B_{inv} voor helium, de vierkanten voor waterstof.

gebied beneden het inversiepunt van het Joule—Kelvin effect. Het is jammer, dat het slecht convergeeren der reeksen een vergelijking met de in dit proefschrift medegedeelde nieuwe waarden nog niet mogelijk maakt.

Voor helium is het resultaat niet zoo goed. Met name is bij hoogere temperaturen in de waarden van B voor helium een maximum geconstateerd, wat volgens geen van de theorieën van Keesom verklaard kan worden, tenzij men een nieuwe veronderstelling toevoegt over de krachten die gedurende de botsing werken, en dus dieper ingaat op het wezen van de botsing.

Jones[1]) heeft het probleem op een geheel andere wijze behandeld. Hij maakt zich in het geheel geen voorstelling meer over de inwendige structuur van het molecuul, maar neemt slechts aan dat men de kracht, die tusschen twee moleculen werkt, kan voorstellen door een vorm

$$f(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}.$$

Deze kracht zou dus samengesteld zijn uit een aantrekkende en een afstootende kracht, precies van denzelfden vorm als Born[2]) heeft aangenomen in zijn behandeling van de kristalstructuur.

Deze krachten worden als uitgaande van puntvormige centra gedacht, zoodat ook de aanname van een bepaald moleculair volume overbodig is geworden.

---

[1]) J. E. Jones. Proc. Roy. Soc. A. 106, 463, 1924; A. 107, 157, 1925; A. 112, 214, 1926.

[2]) M. Born. Dynamik der Krystalgitter, 1915.

Jones is er nu in geslaagd[1]) met deze aannamen de variatie in de waarden van B met de temperatuur te beschrijven door de volgende formules:

$$B = \frac{2}{3}\pi\nu\left(\frac{\lambda_n}{n-1}\,\frac{m-1}{\lambda_m}\right)^{3/n-m} . F(y)$$

waarin ν het aantal moleculen per cm^3. in normale condities voorstelt, en

$$F(y) = y^{3/n-m}\left[\Gamma\left(\frac{n-4}{n-1}\right) - \sum_{\tau=1}^{\infty} f(\tau) y^{\tau}\right];$$

y is een functie van de temperatuur en gegeven door de vergelijking:

$$y = \frac{\lambda_m}{(m-1)kT}\left[\frac{(n-1).kT}{\lambda_n}\right]^{\frac{m-1}{n-1}}$$

en de coëfficienten $f(\tau)$ zijn geschreven voor:

$$f(\tau) = \frac{3\,\Gamma\left[\frac{\tau(m-1)-3}{n-1}\right]}{\tau!\,(n-1)}$$

Jones heeft deze functies berekend voor verschillende waarden van n en m, en hij bepaalt nu voor ieder gas door vergelijking met de experimenteel gevonden waarden van B, welke waarden van deze exponenten het beste voldoen.

Vervolgens vergelijkt hij de zoo uit de experimenteele waarden van B gevonden functies met de resultaten die hij heeft verkregen uit de temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit, waarvoor hij eveneens een nieuwe

[1]) J. E. Jones. Proc. Roy. Soc. A. 106, 441, 1924.

theoretische vorm heeft afgeleid[1]), met de veronderstelling dat de moleculen elkaar afstooten volgens een kracht $\lambda_n r^{-n}$.

Voor verscheidene gevallen komen deze resultaten goed met elkander overeen.

Zoo vindt hij bijvoorbeeld door vergelijking met de experimenteele waarden van B, voor de intramoleculaire krachtsfuncties

$$f(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}$$

voor helium:

$$f(r) = 2.15 \,.\, 10^{-115} \,.\, r^{-14^1/_3} - 1.902 \,.\, 10^{-45} \,.\, r^{-5},$$

voor waterstof:

$$f(r) = 7.38 \,.\, 10^{-89} \,.\, r^{-11} - 1.98 \,.\, 10^{-44} \,.\, r^{-5},$$

terwijl hij voor de afstootende krachten uit de viscositeit in goede overeenstemming vindt

voor helium	$5.74 \,.\, 10^{-113} \,.\, r^{-14}$
(waarbij zou hooren	$\lambda_m = 1.930 \,.\, 10^{-45}$),
voor waterstof	$7.19 \,.\, 10^{-89} \,.\, r^{-11}$.

In fig. 9 zijn voor *waterstof* de waarden van log B als functie van log T voorgesteld, op grond van de gegevens, die in de vroegere tabellen vermeld zijn.

Hieraan zijn verder de waarden gemeten door Braak en Kamerlingh Onnes, door Van Agt en Kamerlingh Onnes en door Holborn en Otto toegevoegd. De getrokken lijn stelt het verloop van de waarden van log y en log $F(y)$ door Jones gegeven voor. Zooals men ziet volgt de kromme van Jones de experimenteele

[1]) J. E. Jones. Proc. Roy. Soc. A. **106**, 441, 1924.

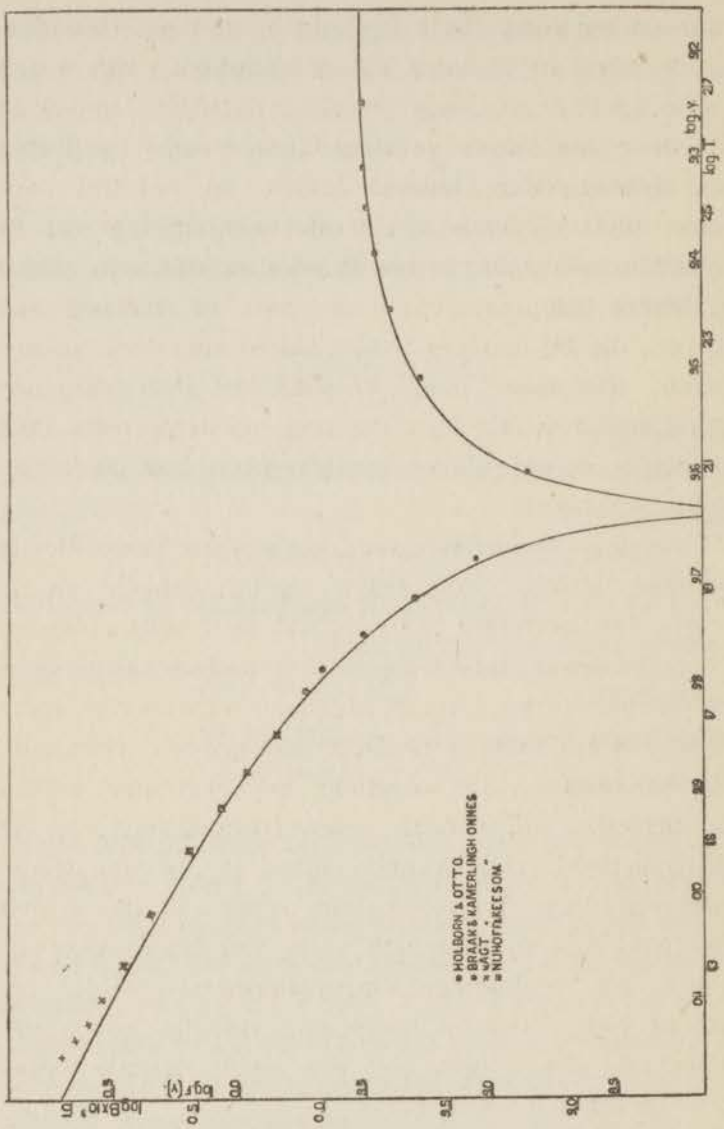


Fig. 9.

Vergelijking van de kromme volgens de theorie van Jones, met de experimenteele waarden van B voor waterstof $[m = 5,\ n = 11]$.

waarden vrij goed. Toch ziet men bij de lagere temperaturen, vooral in de buurt van het kookpunt van waterstof, een steeds groeiende afwijking optreden. Indien dit niet door meetfouten verklaard kan worden, zou men de veronderstelling kunnen maken, òf wel dat twee termen niet voldoende zijn om de werkingssfeer van de moleculen voldoende te beschrijven, en dat men vooral bij lagere temperaturen, waar men de reeksen van Jones, die bij hoogere temperaturen zeer snel convergeeren, iets meer moet ontwikkelen, een volgende approximatie noodig heeft, en nog een derde term moet toevoegen, òf wel, dat de krachtwerking met de temperatuur verandert.

Voor deze verandering kunnen wij ons verschillende oorzaken denken. Zoo weten wij bijvoorbeeld uit de theorie der soortelijke warmte, dat de rotatiesnelheden der moleculen bij lage temperaturen anders dan volgens de aequipartitiewet kunnen afnemen, waardoor de soortelijke warmte ontaardt. Deze additioneele vermindering der rotatie (die eventueel het negatieve teeken kan hebben), zal, evenals iedere verandering van de rotatiesnelheid, zich kunnen uiten in de onderlinge krachtwerkingen der moleculaire velden, en de invloed zal afhankelijk zijn van den vorm van het krachtveld. In het hier beschouwde temperatuurgebied is de ontaarding voor waterstof reeds lang volledig, zoodat de optredende afwijkingen niet aan deze oorzaak toegeschreven kunnen worden.

Het werkelijke verloop van de waarden van B zou bij deze voorstelling samengesteld zijn uit twee effecten: ten eerste een effect te danken aan de verandering van

de gemiddelde translatiesnelheid der moleculen. Dit effect wordt voor de bedoelde krachtwet door de formules van Jones beschreven. Ten tweede een effect te danken aan de omstandigheid, dat ten gevolge van het veranderen van de rotatiesnelheid der moleculen de krachtwet met de temperatuur verandert. Dit laatste is door Jones niet beschouwd.

Indien men nu op de door Jones gevolgde wijze uit de experimenteel gevonden waarden van *B* eene krachtsfunctie zou afleiden, dan zou men hiervoor eene functie vinden, die niet beantwoordt aan de werkelijk bestaande. De goede overeenstemming, die Jones verkrijgt met de resultaten voor de inwendige wrijving maken het echter onwaarschijnlijk dat voor het gebied, waarover de metingen dezer laatste grootheid zich uitstrekken, het tweede effect een belangrijke rol speelt.

In Fig. 10 zijn op dezelfde wijze de door verschillende waarnemers gemeten waarden van *B* voor *helium* vergeleken met de theoretische kromme van Jones.

Het verdient hier opgemerkt te worden, dat door de formules van Jones in het bijzonder een maximum van *B* kan weergegeven worden, zooals dat reeds uit het experiment bij helium bekend was.

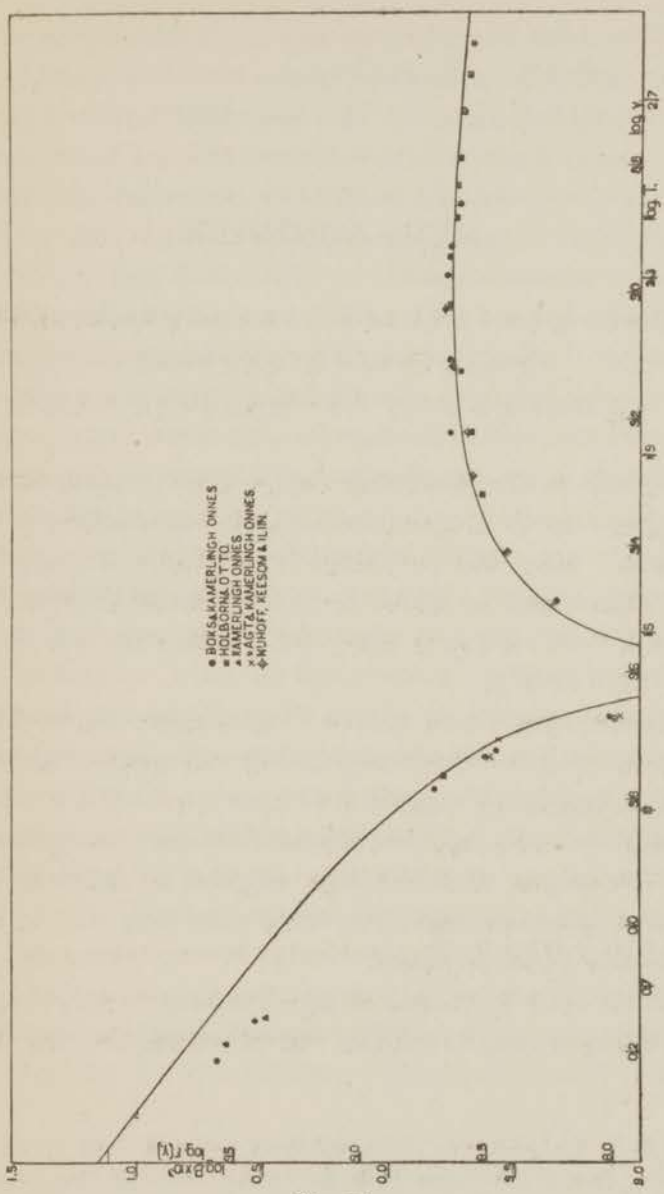


Fig. 10.

Vergelijking van de kromme volgens de theorie van J o n e s, met de experimenteele waarden van B voor helium $[m = 5,\ n = 14^1/_2]$.

ZESDE HOOFDSTUK

Over den invloed der zoogenaamde quanten-ontaarding op het gedrag der waarden van *B*

Ik wil in dit hoofdstuk eenige opmerkingen samenvoegen over de zoogenaamde quanten-ontaardingen van gassen. Voor een volledige theoretische behandeling der statistische methoden in de theorie der quanten kan ik het best verwijzen naar het proefschrift van G. E. Uhlenbeck [1]).

Terwijl men bij de oudere toepassingen der quantentheorie op de toestandsvergelijking van gassen vasthield aan de verdeeling volgens Boltzmann-Maxwell, is men er in den laatsten tijd meer en meer toe gekomen het ideale gas te behandelen volgens de methode der nieuwe quanten-mechanica waar men dan een andere statistiek moet toepassen.

Einstein [2]) trachtte in zijn toestandsvergelijking de opvattingen over de eenheid van alle energie zoover door

---

[1]) G. E. Uhlenbeck. Over statistische methoden in de theorie der quanta. Men zie echter ook R. H. Fowler. Proc. Roy. Soc. 113, 432, 1926.

[2]) A. Einstein. Berl. Ber. 22, 261, 1924; 23, 3, 1925.

te voeren, dat hij geen principieel verschil meer wenscht te maken tusschen de energieverdeeling bij lichtquanten en bij ideale gasmoleculen. Hij vervangt daartoe de verdeelingswet van Maxwell door die van Planck, en vat dus de moleculen van elkaar afhankelijk op. Want evenals men de samenhang der optische verschijnselen moet verklaren door naast de lichtquanten een undulatorisch veld aan te nemen, zoo schijnt het dat met ieder bewegingsverschijnsel een golfveld verbonden is,waarvan de natuur weliswaar nog duister is, doch dat in principe aantoonbaar moet zijn, bijvoorbeeld door de buiging door een kleine opening van een zeer ver afgekoeld gas. Dit stralingsveld treedt voornamelijk op bij de beschouwingen over de viscositeit en bij de verklaring van de optelbaarheid van de entropiën der componenten van gasmengsels. Het is analoog aan dat hetwelk door de Broglie[1]) b.v. bij het electron werd ingevoerd.

Fermi[2]), en na hem Dirac[3]), hebben de onderlinge afhankelijkheid der moleculen op een geheel andere wijze ingevoerd, en zijn zoo tot een statistiek gekomen, die juist de omgekeerde afwijkingen van de klassieke statistiek oplevert, als de beschouwingen van Einstein geven. Men heeft uit de bestudeering der spectra afgeleid, dat men de bewegingstoestand der electronen in het atoom door vier quantengetallen beschrijven kan.

Het zoogenaamde Pauli-verbod of aequivalentieregel zegt nu, dat die vier getallen voor de electronen in één

---

[1]) L. de Broglie. Thèses, Paris, 1924.
[2]) E. Fermi. Atti Lincei (6), 3, 145, 1926; Zs. f. Phys. 36, 902, 1926.
[3]) P. A. M. Dirac. Proc. Roy. Soc. 112, 661, 1926.

atoom nooit *dezelfde* mogen zijn. Deze regel, die dus empirisch uit de beschouwing der spectra volgt, en waarvoor men de oorzaak nog niet begrepen heeft, breidt men, hoe vreemd het ook schijnt, uit op het ideale gas. Men stelt dus, dat in een ideaal gas nooit twee moleculen *dezelfde*, door drie getallen gedefinieerde, translatiesnelheid kunnen bezitten, terwijl niet alle snelheden geoorloofd zijn, daar aan de bekende quantiseeringsregel $\int p \,.\, dq = \frac{nh}{2\pi}$ voldaan moet zijn. En men kan dit verbod weer uitdrukken door een statistische verdeelingswet, die door Fermi en Dirac is opgesteld.

Voor de uitwerking van de statistieken van Einstein en Fermi-Dirac verwijs ik nogmaals naar het proefschrift van Uhlenbeck. Om na te gaan wat de invloed hiervan kan worden op een ideaal gas, zullen wij de vergelijking van Einstein hier overschrijven. Voor Pauli-Dirac is die hetzelfde, wat de eerste benadering betreft, maar met het andere teeken voor de afwijkingen van den klassieken toestand.

Einstein heeft uit de toestandsvergelijking, die uit zijn statistiek volgt, een benaderingsvergelijking afgeleid, die voor kleine dichtheden geldig zou zijn.

Deze wordt:

$$pv = RT\left[1 - \frac{0.186\,\delta}{vT^{3/2}}\right],$$

waarin

$$\delta = \frac{h^3 N}{(2\pi m k)^{3/2}} = 2^{3/2}\,\gamma^{3/2} \; (= 398 \text{ voor helium}),$$

als $\frac{h^2 N^{2/3}}{4\pi m k} = \gamma$ wordt gesteld (= 27.0 voor helium).

(h, N, m en k hebben de gewone beteekenis, v is het volume uitgedrukt in eenheden betrekking hebbende op het moleculair gewicht van de stof in normale condities, om dus Amagat-eenheden te krijgen moeten wij deelen door 22414. Nemen wij p in atmosferen, dan wordt $R = \frac{1}{273.09}$. Voor helium wordt de vergelijking in Amagat-eenheden dus:

$$pv_A = RT[1 - 3.303\, T^{-3/2} . d_A . 10^{-3}]).$$

Wij zien dus dat, als wij een ideaal gas ons denken, met een moleculaire massa gelijk aan die van helium, wij voor lage temperaturen een afwijking van de wet van Boyle zouden moeten verwachten, evenredig in eerste benadering met de eerste macht van de dichtheid, een optreden dus van een B.

Een groote moeilijkheid wordt nu echter gevoeld, wanneer wij er toe willen overgaan, die afwijkingen te toetsen aan de experimenteele waarden. Immers in de theoretische beschouwingen is steeds sprake van een ideaal gas, en wij weten niet of in het geval van een niet-ideaal gas de effecten van de quanten-ontaarding additief superponeerbaar zijn op de waarden van B, die uit de niet-idealiteit van het gas volgen: en zelfs wanneer men wist, dat die additiviteit bestond, dan blijft nog de vraag bij welke theoretische waarden men deze afwijkingen zou moeten optellen. Immers daar een volledige theorie voor de waarden van B nog niet bestaat, ondervindt de toetsing van de quanten-statistica aan het experiment hier de grootste moeilijkheden.

Maar indien de waarden van B tot in het laagste

heliumgebied geheel de formules van Jones zouden volgen, zou men met eenig vertrouwen zich voor de reëele gassen kunnen houden aan de oude Boltzmann-statistiek. Een afwijking van de theoretische kromme van Jones zou natuurlijk, vooral door het ontbreken van een inzicht in de natuur der krachten die Jones aaneemt, geen bewijs voor de onjuistheid der Boltzmann-statistiek zijn; een sterke aanwijzing in dien zin zou intusschen verkregen worden als deze afwijkingen precies de juiste waarde en het juiste verloop zouden hebben, door een der beide quanten-statistieken voorspeld. Beziet men nu in dit licht de experimenteele resultaten, dan blijkt dat de aard der afwijkingen nog niet wijst op de noodzakelijkheid van het aannemen van een afwijken van Jones, doch het experimenteele materiaal is helaas in het heliumgebied niet voldoende nauwkeurig om nu reeds een beslissing te kunnen treffen.

Ik wil er hier wel even op wijzen, dat het te hulp roepen van de quanten-statistiek van Einstein tot het verklaren van de afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden, op de wijze waarop Meiszner[1]) dat heeft gedaan met betrekking tot het Joule-Kelvin-effect van helium, geen rekening houdt met meer voor de hand liggende gronden voor het optreden van zoodanige afwijkingen. Slechts in het geval, dat bij twee stoffen de wet der overeenstemmende toestanden goed verwezenlijkt zou zijn over een belangrijk gebied van beider isothermen-net, zou men, indien de eene stof bij zeer lage

[1]) W. Meiszner. Zs. f. Phys. 36, 325, 1926; Handbuch der Physik, 11, 326, 1926.

temperaturen plotseling afwijkingen ging vertoonen, redenen hebben te gaan onderzoeken of dit verschijnsel misschien door quanten-mechanica verklaard kon worden.

Waar Meiszner nu een vergelijking maakt tusschen het Joule-Kelvin-effect voor lucht en helium, zou men van te voren reeds uit het verschillend gedrag van deze stoffen ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden bij zoo hooge temperaturen, dat van een invloed der quanten-mechanica nog geen sprake is, kunnen voorspellen, dat ook genoemd Joule-Kelvin-effect zich bij deze stoffen niet volgens de wet der overeenstemmende toestanden zal gedragen.

Men vindt dan ook, dat de quanten-theoretische correcties, indien men ze additief superponeerbaar veronderstelt, veel te klein zijn om de bestaande afwijkingen ook maar eenigszins te kunnen verklaren.

Het Joule-Kelvin-effect van helium is geheel in overeenstemming met de toestandsvergelijking van dit gas [1]), en men moet het afwijkend gedrag van deze toestandsvergelijking veeleer verklaren door de aanname dat voor helium de moleculaire krachten specifiek zijn.

Zoolang eene verklaring op dezen grond nog niet geheel uitgewerkt is, is het voorbarig een voor de thermische toestandsvergelijking tot nu toe door de experimenteele gegevens nog niet vereischte hypothese over een quanta-statistiek in te voeren.

---

[1]) Zie W. H. Keesom in Rapports et Comm. du 5ème Congrès Int. du Froid. Rome, 1928, p. 144.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Zonder een uitbreiding der metingen van de waarden van *B* van helium uit dit proefschrift, tot het temperatuurgebied tusschen 4° K. en 15° K., is het niet mogelijk op grond van isothermen-metingen eenig oordeel uit te spreken over het bestaan van een andere dan de Boltzmann-Maxwell-statistiek.

II.

Voor de praktijk zal voor het temperatuurgebied tusschen het kookpunt van vloeibaar helium en dat van waterstof, de temperatuurmeting waarschijnlijk met grooter nauwkeurigheid kunnen geschieden door middel van een inductieve bepaling van de susceptibiliteit van $Gd_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$, dan met een weerstandsthermometer.

III.

Het is met het oog op een gemakkelijke temperatuurmeting van belang na te gaan of de susceptibiliteit afhangt van de frequentie van het magneetveld.

IV.

Indien de krachten, waarmee Jones in zijn beschrijving van de temperatuur afhankelijkheid der waarden van *B* voor waterstof zoo'n goede aansluiting krijgt, realiteit hebben, is een nulpunts-rotatie der waterstofmoleculen zeer waarschijnlijk.

V.

Voordat men nadere theorieën baseert op een toepassing van het Pauli-verbod, is het wenschelijk na te gaan, wat in den zin van dit verbod, een afgesloten systeem beteekent.

VI.

De definitie van indeterminisme door het niet geldig zijn van zekere hyperbolische differentiaalvergelijkingen van de tweede orde, mag men niet uitbreiden tot een definitie van dit begrip in de wijsbegeerte [1]).

VII.

Het is wenschelijk om de proeven van Sizoo, Kamerlingh Onnes en De Haas over den invloed van een deformatie op de thermische en magnetische verstoring van de suprageleiding te herhalen met één kristaldraad, bij deformaties zoowel boven als onder de elasticiteitsgrens.

---

[1]) P. Jordan. Naturw. 15, 105, 1927.

VIII.

Ten onrechte beweert Sommerfeld[1]), dat de door hem opgestelde formule voor het metallisch geleidingsvermogen een interpretatie mogelijk maakt van de regel van Matthiesen.

IX.

Bij de gevallen van de beweging van vaste lichamen in vloeistoffen, die men kan berekenen, kan men voegen, de beweging van een lichaam met één vast punt in het zwaartepunt.

X.

Van physisch standpunt lijkt het mij beter de definitie van de geodetische lijn te laten vooraf gaan aan die van de parallel verschuiving van een vector, en niet omgekeerd.

XI.

De paradox van Burali-Forti hoort niet thuis in de wiskunde.

---

[1]) A. Sommerfeld. Zs. f. Phys. 47, 1, 1928.

XII.

De thermodynamische afleiding van de wet van Wiedemann en Franz door A. March[1]) gegeven, is onjuist.

---

[1]) A. March. Ann. d. Phys. 83, 296, 1927.

Boek- en Steendrukkerij Eduard IJdo. — Leiden.