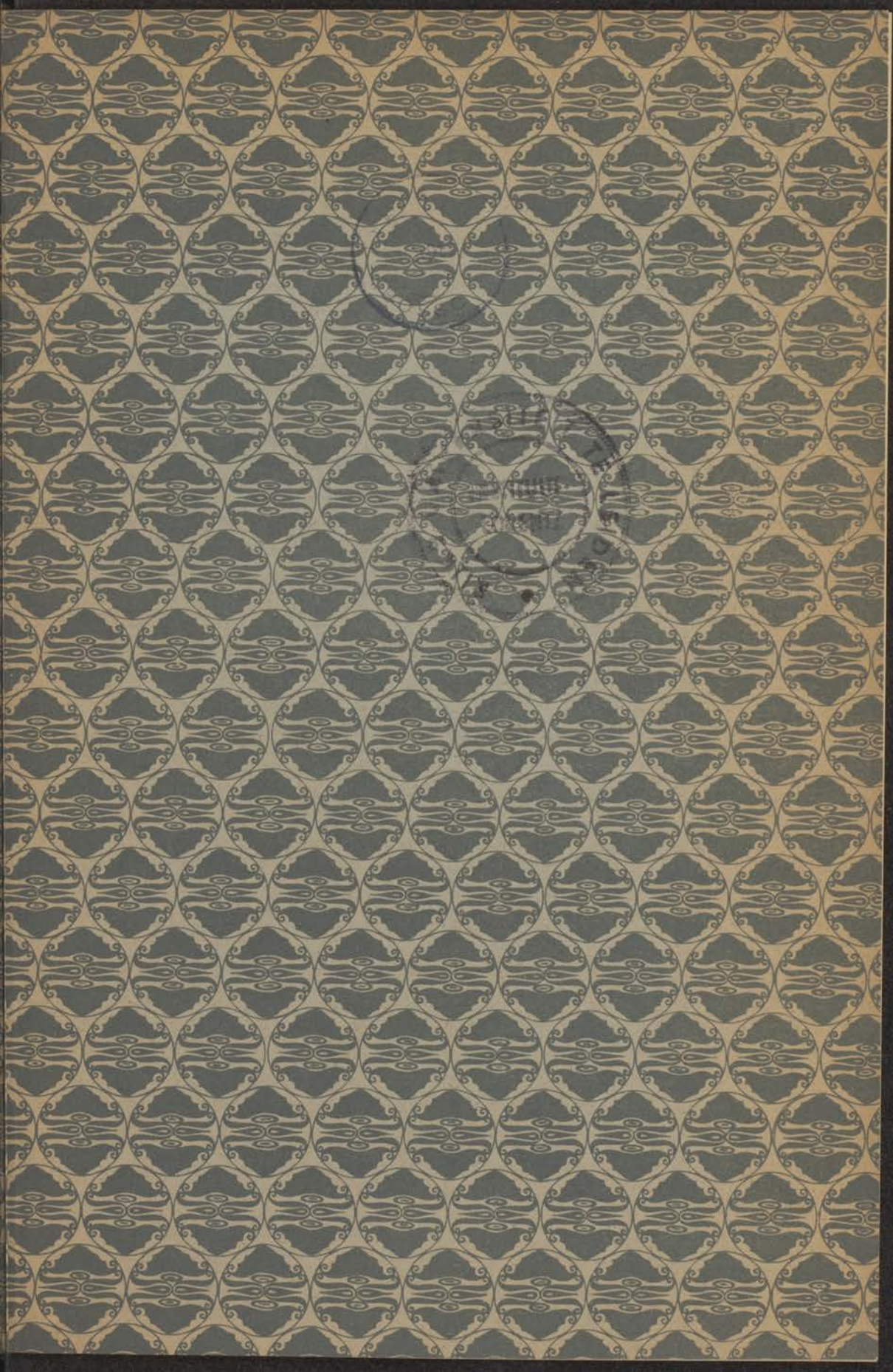


Universiteit Leiden



1 481 251 0



DIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

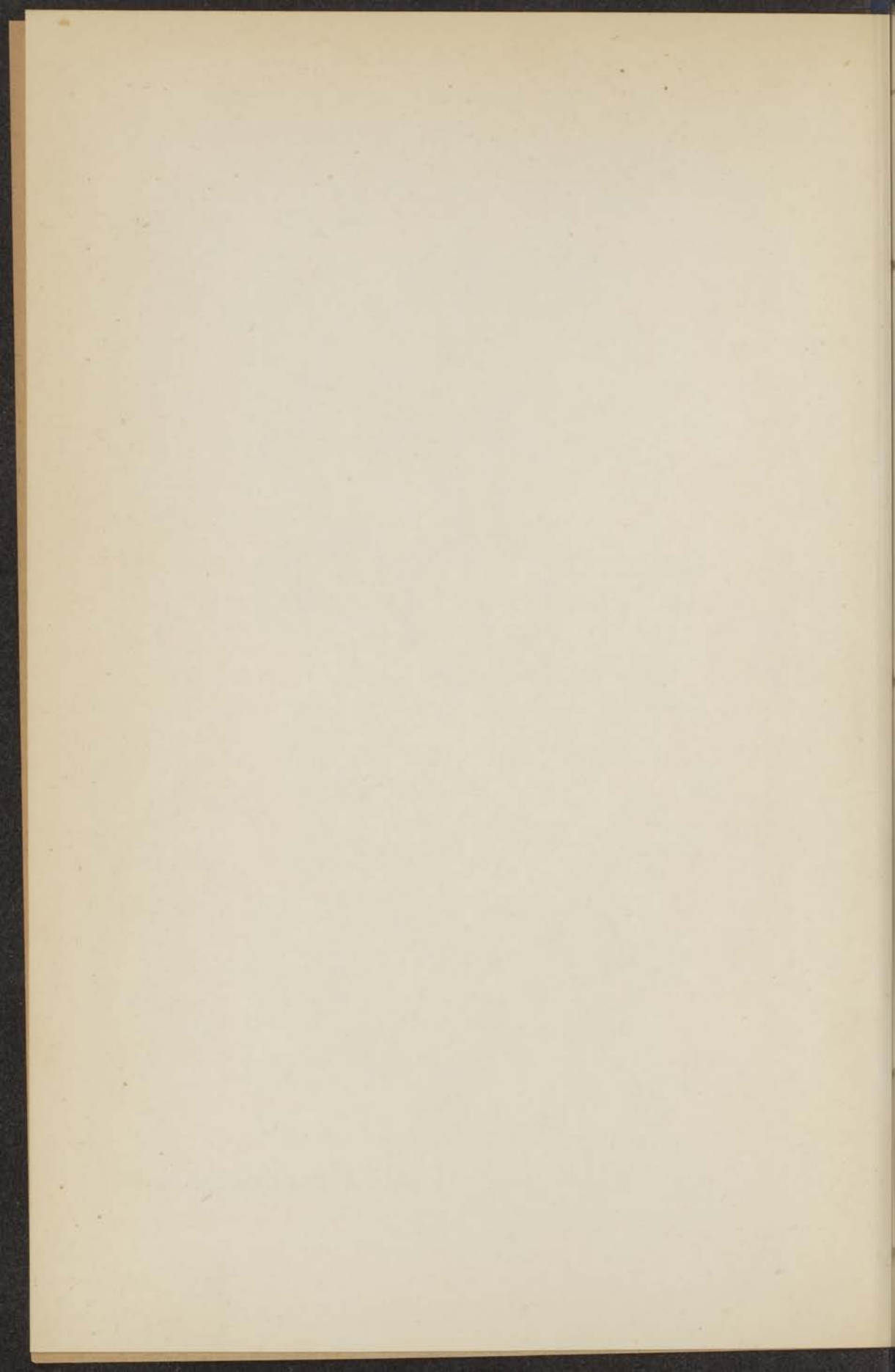
Postbus 9502

2300 RA LEIDEN

Tel.: 071 - 527 43-66 / 67



kast dissertaties



ARTISTEN LEESKAMER
GASSEN BIJ
ISOPYKNEN VAN
TEMPERATUREN.



FRANZ MICHIEL PER
METINGEN OVER ISOPYKNEN VAN GASSEN BIJ
LAGE TEMPERATUREN.

METINGEN OVER ISOPYKNEN VAN GASSEN BIJ
LAGE TEMPERATUREN.

FRANZ MICHIEL PER



LEIDEN 1904

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO. — LEIDEN.

METINGEN OVER ISOPYKNEN VAN GASSEN BIJ LAGE TEMPERATUREN.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE
RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS DR. L. VAN ITALLIE, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 25 JUNI 1923, DES
NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

FRANS MICHEL PENNING,

GEBOREN TE GORINCHEM.



LEIDEN. — EDUARD IJDO. — 1923.

METINGEN OVER ISOPYKNE VAN
GASSEN BIJ LAAG TEMPERATUUR.

VERHOOR VAN DE VEREENING VAN DEER
VAN DOCTOR EN DE W. K. KATHOLIEKE AAN DE
HUIS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEM. VAN 1871
HETONMAGNETISME VAN IJZELIG BLOED
IN DE FAMILIE VAN DE KATHOLIEKE
HOOR DE FAMILIE VAN DE KATHOLIEKE
TE VERHOOR VAN DE W. K. KATHOLIEKE AAN DE



FRANS MICHEL FRANKING



LEIDEN — EUGENIE LAMMERS — 1871



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

Nu ik dit proefschrift voltooid mag zien, is het mij een aangename plicht, mijn oprechten dank te betuigen aan U, Hooggeleerden in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik heb genoten.

In 't bijzonder wil ik mijn erkentelijkheid uitspreken jegens U, die mij in de physica hebt opgeleid. Helaas is hij uit Uw midden heengegaan, wiens naam ik hier het eerst had willen noemen. Nu mijn woorden hem niet meer kunnen bereiken, kan ik slechts zeggen, dat de nagedachtenis van Professor KUENEN steeds bij mij in dankbare herinnering blijven zal.

Hooggeleerde EHRENFEST! De indruk, dien Gij, zoo in Uw college's als door Uw colloquium hebt weten te geven van het mooie der physica-studie, zal moeijlijk bij mij kunnen worden uitgewischt.

Hooggeleerde LORENTZ! Ik stel het op hoogen prijs nog te behooren tot hen, die Uw Maandagochtendcolleges mochten volgen.

Aan U ben ik het meest verschuldigd, Hooggeleerde KAMERLINGH ONNES, hooggcachte Promotor! Het was mij een groot voorrecht, op Uw Laboratorium te mogen werken, maar vooral dit te mogen doen onder Uw opwekkende leiding en Uw voortdurende belangstelling! De bijzondere welwillendheid, waarmee Gij mij steeds zijt tegemoet gekomen, zoowel bij mijn werk als in meer persoonlijke aangelegenheden, zal mij steeds met groote dankbaarheid jegens U blijven vervullen.

Tenslotte gevoel ik behoefte, allen, die mij in het Leidsche Laboratorium bij mijn werk hebben bijgestaan, zoowel op wetenschappelijk als op technisch gebied, hartelijk te danken voor hun hulpvaardigheid. Mee hierdoor zal ik met de aangenaamste herinneringen aan den tijd van mijn assistentschap terugdenken.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Frage ist die, ob die
Kommunisten durch ihre Tätigkeit in der Arbeiterbewegung
den Kampf der Arbeiter für die Verbesserung ihrer Lage zu
fördern vermögen.

In der ersten Hälfte der Arbeit wird die Frage der
Tätigkeit der Kommunisten in der Arbeiterbewegung
behandelt, in der zweiten Hälfte wird die Frage der
Tätigkeit der Kommunisten in der Arbeiterbewegung
behandelt.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil
wird die Tätigkeit der Kommunisten in der Arbeiterbewegung
behandelt, im zweiten Teil wird die Tätigkeit der
Kommunisten in der Arbeiterbewegung behandelt, im
dritten Teil wird die Tätigkeit der Kommunisten in der
Arbeiterbewegung behandelt.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil
wird die Tätigkeit der Kommunisten in der Arbeiterbewegung
behandelt, im zweiten Teil wird die Tätigkeit der
Kommunisten in der Arbeiterbewegung behandelt, im
dritten Teil wird die Tätigkeit der Kommunisten in der
Arbeiterbewegung behandelt.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil
wird die Tätigkeit der Kommunisten in der Arbeiterbewegung
behandelt, im zweiten Teil wird die Tätigkeit der
Kommunisten in der Arbeiterbewegung behandelt, im
dritten Teil wird die Tätigkeit der Kommunisten in der
Arbeiterbewegung behandelt.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil
wird die Tätigkeit der Kommunisten in der Arbeiterbewegung
behandelt, im zweiten Teil wird die Tätigkeit der
Kommunisten in der Arbeiterbewegung behandelt, im
dritten Teil wird die Tätigkeit der Kommunisten in der
Arbeiterbewegung behandelt.

INHOUD.

INLEIDING	Bladz. 1
---------------------	----------

HOOFDSTUK I.

Onderzoek van vroegere metingen	7
§ 1. De methode van onderzoek	7
§ 2. Het bewijsmateriaal van WEISS	9
§ 3. Vroeger te Leiden verrichte metingen	14

HOOFDSTUK II.

Isopyknen van Lucht	19
§ 1. De keus der bepalingen	19
§ 2. De inrichting der metingen	20
§ 3. Het normaal volume	25
§ 4. De pakking van den piezometer	27
§ 5. De metingen bij 20° C.	31
§ 6. De berekening der pv_A 's	36
§ 7. De resultaten voor pv_A	41
§ 8. De nauwkeurigheid	45
§ 9. De vorm der isopyknen	50
§ 10. Vergelijking der resultaten met die van WITKOWSKI	55

HOOFDSTUK III.

Isopyknen van Helium	59
§ 1. De keus der bepalingen	59
§ 2. De inrichting der metingen	60
§ 3. Het normaalvolume	62
§ 4. De waarden van pv_A	62
§ 5. De vorm der isopyknen	65
§ 6. Aansluiting aan vroegere metingen	67

HOOFDSTUK IV.

	Bladz.
Isopyknen van Waterstof	69
§ 1. De keus der bepalingen	69
§ 2. De inrichting der metingen.	72
§ 3. De waarden van pv_A	77
§ 4. De vorm der isopyknen	81
§ 5. Vergelijking van de uitkomsten met die van KAMERLINGH ONNES en BRAAK.	84
STELLINGEN.	87

INLEIDING.

De vorm der isopyknen ¹⁾ (lijnen van constante dichtheid in een druk-temperatuur diagram) is van groot belang voor de toestandsvergelijking van een stof. VAN DER WAALS ²⁾ ging er van uit, dat deze lijnen recht waren, en verschillende andere toestandsvergelijkingen, ook van recenten datum ³⁾, berusten op dezelfde veronderstelling. Een bestudeering van het voorhanden materiaal leidde echter later algemeen tot de conclusie, dat de isopyknen gewoonlijk als kromme lijnen moeten worden beschouwd. En wel werd door SYDNEY YOUNG en door KEESOM de regel gevonden ⁴⁾, dat (althans voor gassen) de isopyknen naar den kant der temperatuur-as concaaf of convex zijn al naar gelang de dichtheid kleiner of grooter is dan ongeveer de kritische.

Voor eenige jaren werd door WEISS ⁵⁾ echter een geheel andere interpretatie van de resultaten der bestaande metingen gegeven. Volgens hem zouden de isopyknen niet gekromd zijn, maar bestaan uit rechte stukken, die met een knik in elkaar overgaan. Deze opvatting wordt gesteund door een analogie met magnetische verschijnselen. In hoofdzaak komt zijn beschouwing op het volgende neer.

1) Ook wel isometrische lijnen, isopleren of isochoren genoemd.

2) J. D. VAN DER WAALS. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 1899 p. 68 e. v.

3) B. v. F. G. KEYES. Washington. Proc. Nat. Acad. Sci. 3 (1917), p. 323.

4) Comm. from the Phys. Lab. Leiden, Suppl. N^o. 23, p. 142.

5) P. WEISS. Ferromagnétisme et Équation caractéristique des Fluides. Journ. de Phys. 7 (1917), p. 129.

Wanneer men bij nikkel de lijnen van constante magnetisatie teekent in een veldsterkte-temperatuur diagram, blijkt men te doen te hebben met geknikte rechten. Men kan deze lijnen vergelijken met de isopyknen van gassen en vloeistoffen — de magnetisatie komt dan overeen met de dichtheid en de veldsterkte met den druk, terwijl de temperatuur in beide gevallen dezelfde rol speelt.

Deze analogie gaat door bij verschillende thermodynamische betrekkingen, die men voor deze grootheden kan opstellen. Wanneer men het inwendige veld van de ferromagnetische stof (H_m) definieert als:

$$H_m = - \frac{\partial U}{\partial \sigma}$$

(waarin U de energie per massa eenheid en σ de specifieke magnetisatie) kan men gemakkelijk de volgende formule's afleiden:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_\sigma}{\partial \sigma} = - \frac{\partial \frac{H + H_m}{T}}{\partial T} \dots \dots \dots (1)$$

en

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{H + H_m}{T} \dots \dots \dots (2)$$

waaruit volgt:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_\sigma}{\partial \sigma} = - \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \dots \dots \dots (3)$$

Hierin is T de abs. temperatuur, c_σ de spec. warmte bij constante magnetisatie, H het uitwendige veld. In een gebied waar de lijnen van constante magnetisatie recht zijn wordt nu (3) = 0 en kan men dientengevolge schrijven:

$$\frac{H + H_m}{T} = \Phi_1(\sigma) \text{ en } H_m = \Phi_2(\sigma).$$

Volgens deze formule's geldt voor een lijn met constante σ ($=\sigma_1$) de vergelijking:

$$H = T\phi_1(\sigma_1) - \phi_2(\sigma_1)$$

en men kan in de figuren $\phi_1(\sigma_1)$ en $\phi_2(\sigma_1)$ aflezen. Doet men dit voor alle mogelijke waarden van σ , dan kunnen op deze manier de functies ϕ_1 en ϕ_2 bepaald worden.

Voor vloeistoffen en gassen kan men precies analoge formule's opschrijven wanneer men met WEISS invoert den inwendigen druk Π , gedefinieerd als:

$$\Pi = \frac{\partial U}{\partial v}$$

(U = energie per massa-eenheid, v = volume). Men komt dan tot de formule's:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial \frac{p + \Pi}{T}}{\partial T} \dots \dots \dots (4)$$

en:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p + \Pi}{T} \dots \dots \dots (5)$$

waaruit volgt:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}, \dots \dots \dots (6)$$

T is weer de abs. temperatuur, c de soortelijke warmte bij constant volume, p de druk. Zijn de isopyknen over een bepaald gebied recht, dan wordt (6) daarvoor = 0 en geldt:

$$\frac{p + \Pi}{T} = f_1(v) \quad \text{en} \quad \Pi = f_2(v).$$

Op dezelfde manier als boven kunnen de functies f_1 en f_2 uit de isopyknefiguren worden afgeleid. Deze functies

worden door WEISS dan nader bestudeerd, en wel leidt hij uit het voorhanden materiaal af, dat:

$$\frac{p + \Pi}{T} = \frac{\zeta R}{v - b} \quad \text{en} \quad \Pi = \frac{a}{v^\gamma}$$

welke formule's samen leiden tot de toestandsvergelijking:

$$\left(p + \frac{a}{v^\gamma}\right)(v - b) = \zeta RT.$$

In deze vergelijking stelt R de gasconstante voor; a , b , γ en ζ zijn constanten, die echter in 't algemeen voor elk gebied van rechte lijnige isopyknen andere waarden hebben. Bovendien kunnen deze grootheden binnen één dergelijk gebied sprongsgewijze veranderen. Wanneer een stof over een groot gebied is onderzocht moet WEISS er zoodoende een tamelijk groot aantal waarden voor aannemen ¹⁾.

De aanleiding tot het in dit proefschrift behandelde onderzoek waren deze beschouwingen van WEISS ²⁾. Indien zij juist bleken zou het voor de hand liggen voortaan de metingen over het toestandsvlak te verrichten volgens isopyknen, of althans de uitkomsten steeds volgens isopyknen te rangschikken. De reeksontwikkeling van KAMERLINGH ONNES ³⁾ b.v. zou dan als voorstelling der resultaten ondoelmatig zijn, o.a. ook omdat er volgens de voorstelling van

1) Onder de voorbeelden, die WEISS voor de waarden van ζ geeft, bevinden er zich b.v. 7 voor isopentane. Daar meestal alle 4 constanten tegelijk veranderen, zou dat alleen reeds 28 constanten voor de toestandsvergelijking van isopentane opleveren.

2) Gedeeltelijk valt de inhoud van dit proefschrift samen met het bekroonde antwoord op een door de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te Leiden uitgeschreven prijsvraag: „Verlangd worden metingen en een kritisch onderzoek omtrent de vraag of de isopyknen in het druk-temperatuur-diagram voor vloeistoffen en gassen rechte of geknikte rechte, dan wel vloeiend gekromde lijnen zijn.”

3) Leiden, Comm. Suppl. N^o. 23, p. 113.

WEISS discontinuë richtingsveranderingen in de isothermen moeten optreden.

In dit proefschrift wordt in de eerste plaats een kort overzicht gegeven over vroegere metingen; vooreerst worden de door WEISS aangehaalde nagegaan, vervolgens die welke vroeger in Leiden zijn verricht (Hoofdstuk I). Daarna worden nieuwe experimenteele onderzoekingen behandeld.

De eerste metingen die door mij over dit onderwerp werden gedaan, hadden betrekking op zuurstof. Wanneer men mocht aannemen dat voor de temperatuur der eventueele „knikken” de wet der overeenstemmende toestanden gold, zou deze temperatuur bij de isopyknen van zuurstof -93° C. moeten bedragen, daar WEISS voor lucht ongeveer -122° C. aangeeft. Beneden -93° zouden deze lijnen bij zuurstof dan recht moeten zijn. Voor een vijftal temperaturen (tusschen -103° en -121°) werden nu metingen gedaan bij een dichtheid $d_A =$ ongeveer 150 en het resultaat was een duidelijke afwijking van een rechte lijn. Deze metingen hadden tevens een ander doel en tengevolge daarvan was de keus van het toestel niet zeer gunstig voor het bepalen der genoemde isopyknen. Bovendien bestond er een onzekerheid in de waarde van het normaalvolume, terwijl ook de hoeveelheid gas in den glasecapillair van het kleine reservoir niet nauwkeurig berekend kon worden wegens het ontbreken van een hulpecapillair bij de metingen ¹⁾. Om deze redenen zijn de genoemde bepalingen over zuurstof meer als oriënteerende beschouwd en daarom verder niet in dit proefschrift beschreven.

Het meest sprekende voorbeeld dat WEISS van geknikt-rechtlignige isopyknen in teekening brengt, heeft betrekking op lucht. Enkele dezer isopyknen werden daarom, speciaal

¹⁾ Cf. p. 37 van dit proefschrift.

voor dit doel, opnieuw gemeten. Deze bepalingen vindt men in Hoofdstuk II besproken. Ze leidden tot het resultaat dat de knik hier niet reëel is.

Intusschen blijft deze kwestie van den vorm der isopyknen, die WEISS door zijn verhandeling weer naar voren heeft gebracht, van groot belang voor de beoordeeling van de wijze, waarop de experimenteele studie van de toestandsvergelijking het best wordt aangevat. Ook voor de thermometrie is zij van beteekenis: bij rechte lijnige isopyknen zou een gasthermometer direct absolute graden beneden 0° C. aanwijzen ¹⁾.

Behalve lucht werden daarom nog andere gassen onderzocht. Om na te gaan in hoeverre ook de isopyknen van de meest eenvoudige stoffen reeds van rechte lijnen afwijken, werden hiervoor helium en waterstof ²⁾ gekozen. De metingen over helium vindt men in Hoofdstuk III, die over waterstof in Hoofdstuk IV.

1) Cf. KEYES, TOWNSHEND and YOUNG. Journ. of. Mathem. and Phys. 1 (1922), p. 243.

2) Volgens WEISS (loc. cit. p. 138) zouden de isopyknen van waterstof, afgeleid uit de metingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK, geheel recht zijn tusschen $68^{\circ}.3$ en $169^{\circ}.4$ K., „met systematische afwijkingen aan beide zijden van dit interval”.

HOOFDSTUK I.

ONDERZOEK VAN VROEGERE METINGEN.

§ 1. De methode van onderzoek.

In het geciteerde artikel van WEISS wordt het geknikt zijn der isopyknen blijkbaar alleen afgeleid uit een p - T diagram. Behalve bij lucht maken de beide rechte segmenten der aldaar geteekende isopyknen slechts een kleinen hoek met elkaar en de afwijkingen, wanneer men door alle punten één rechte trekt, worden dan ook gering. Om zich duidelijker van de waarschijnlijkheid van een knik rekenschap te geven kan men b.v. de volgende wegen inslaan.

Ten eerste kan men de beide uiterste punten der te onderzoeken isopykne door een rechte lijn verbinden en de afstanden in de p -richting van de andere waargenomen punten tot deze lijn bepalen. Het best geschiedt dit door berekening. Daarna kan men de genoemde afstanden vergroot als functie van de temperatuur uitzetten. Men krijgt dan een „afwijkingskromme”, zooals b.v. bij de berekening van de weerstanden van platina-thermometers wordt gebruikt¹⁾. Bestaat de oorspronkelijke isopykne nu uit twee rechte stukken, dan de „afwijkingskromme” eveneens, zoodat men hierin een middel heeft om zich over de al of niet rechtlijnigheid een oordeel te vormen.

1) Leiden, Comm. N°. 141a, p. 9.

In de tweede plaats kan men vragen naar de eerste afgeleide van de isopykne naar de temperatuur: $\frac{dp}{dT}$. Deze zal gevormd worden door twee horizontale rechte lijnen, evenwijdig aan de T -as, wanneer de isopykne uit twee rechte stukken bestaat. Wat men uit de waarnemingen kan afleiden zijn slechts gemiddelde waarden van $\frac{dp}{dT}$ over eindige temperatuurgebieden. Wanneer men deze gemiddelde waarden $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)$ als functie van T uitzet, krijgt men een figuur bestaande uit horizontale rechte lijnen (vgl. fig. 9). De werkelijke afgeleide zal nu binnen elk interval ΔT éénmaal de waarde $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ aannemen, of daarvan zooveel verschillen als met de waarnemingsfouten overeenkomt. Hoeveel dit laatste is kan men eveneens aangeven op de grafiek door telkens twee horizontale rechten op den vereischten afstand onder en boven de lijn voor $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ te trekken. Men krijgt zoodoende een aantal rechthoeken, die door de ware afgeleide en wel ongeveer middenin moeten worden gesneden.

Bestaat de isopykne uit 2 rechte lijnen, dan behoeft één rechthoek niet door de $\frac{dp}{dT}$ -lijn te worden gesneden, n.l. die voor het interval ΔT dat de temperatuur van den knik bevat.

Over de waarschijnlijkheid van den vorm der isopykne kan men zich nu blijkbaar een oordeel vormen door eerst voor de afgeleide twee horizontale lijnen te nemen, daarna een continuë lijn, en te zien welke het dichtst bij de waargenomen $\frac{\Delta p}{\Delta T}$'s aansluit. Is dit op het gezicht niet voldoende te beoordeelen dan kan men voor beide gevallen de som

der kwadraten van de afwijkingen in het midden van een ΔT -interval berekenen. Dit werd b.v. gedaan voor isopentaaan (zie onder).

Wat bij de eerstgenoemde methode, die we ter bekorting „de methode der afwijkingskromme” zullen noemen, een voordeel is, n.l. veel punten op de isopykne te gebruiken, schijnt bij de tweede („die der afgeleide”) een nadeel. Immers, hoe dichter men de punten bij elkaar neemt, hoe onzekerder de waarde van de helling wordt. Zoodra dit een bezwaar wordt voor de overzichtelijkheid, doet men beter de punten te combineeren tot groepen met grootere intervallen (b.v. eerste groep punt 1, 4, 7, 10 etc., tweede groep punt 2, 5, 8, 11 etc.) en voor elk dezer groepen afzonderlijk de waarschijnlijkste waarden van de afgeleide te bepalen.

We hebben boven van 2 rechte stukken gesproken, omdat de teekeningen van WEISS slechts één knik bevatten in een isopykne. Al wordt bij de keuze tusschen een rechte met één knik en een kromme voor deze laatste beslist, dan blijft natuurlijk nog de mogelijkheid dat een combinatie van drie rechte stukken een betere aansluiting geeft dan de kromme. Dit is echter niet verder nagegaan — neemt men het aantal rechte stukken groot genoeg dan zal men altijd een even goede of betere aansluiting als bij een kromme kunnen vinden.

§ 2. Het bewijsmateriaal van Weiss.

Als karakteristieke voorbeelden van geknikt-rechtlignige isopyknen brengt WEISS vier reeksen in teekening: die van lucht, aethyleen, aether en isopentaaan. Aangezien verwacht mag worden dat deze het sterkst sprekend zijn, werden zij allereerst volgens de in § 1 genoemde methoden nader onderzocht.

A. *Lucht*. Hiervoor zij verwezen naar Hoofdstuk II.

B. *Aethyleen*. De isopyknen hiervan werden door WEISS ontleend aan AMAGAT¹⁾. Uit diens gegevens werden door mij op groote schaal isothermen geteekend (pv_A uitgezet als functie van d_A) en hierop bij constante d_A de waarde van pv_A afgelezen. De waarden van p kunnen dan hieruit berekend worden. De lijnen die men op deze wijze voor $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ krijgt noodzaken echter niet tot het aannemen van een knik, integendeel lijkt er voor een schuin naar boven loopende $\frac{dp}{dT}$ -lijn meer te zeggen dan voor een uit twee horizontale stukken bestaande. Wanneer men de „methode der afwijking-kromme” toepast, krijgt men lijnen als in onderstaande figuur geteekend.

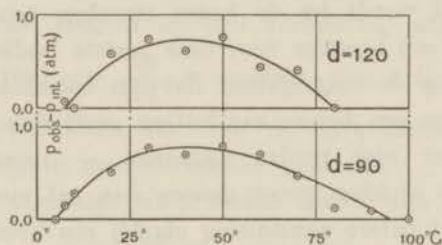


Fig. 1. Aethyleen.

Als ordinaat is hierin uitgezet $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}$, d.w.z. het verschil (in atmosferen) tusschen de waarde van p bij een bepaalde temperatuur en die welke men verkrijgt door lineaire interpolatie tusschen twee uiterste temperaturen van een isopykne. De in deze figuur getrokken krommen sluiten minstens even

1) E. H. AMAGAT. Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions. Ann. de Chim. et de Phys. (6) 29 (1893), p. 68—136, 505—576.

goed bij de punten aan als de twee geknikte rechten, die men er volgens WEISS door zou moeten leggen.

Over deze metingen kan nog worden opgemerkt, dat hierbij alle drukken beneden 100 atm. zijn, terwijl de metingen van AMAGAT vooral voor hoogerem druk waren ingericht. De eigenlijke tabel voor de pv 's van aethyleen geeft de waarden voor 1—1000 atm., opklimmend eerst met 25, later met 50 atm. In een „tableau supplémentaire” worden de, voor de hier besproken isopyknen gebruikte, pv 's opgegeven, opklimmend met 1, 2, 5, 10 atmosferen, zooals ze op grafieken werden afgelezen. Hoeveel bepalingen er voor deze „tableau supplémentaire” zijn gedaan wordt door AMAGAT niet vermeld.

C. *Aether*. De isothermbepalingen hierover zijn eveneens door AMAGAT verricht. De $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ -waarden worden door AMAGAT zelf opgegeven ²⁾ van 0° tot 100° C. voor intervallen van 10 gr., verder nog voor het interval van 100° tot 139° ²⁾. Wanneer men deze waarden op de meergenoemde manier uitzet, verkrijgt men een figuur, die m.i. ondubbelzinnig beslist vóór continu gekromde isopyknen, en tegen geknikt-rechtlignige. Tot hetzelfde resultaat leidt de methode van de „afwijkingkromme”. In fig. 2 zijn enkele voorbeelden van de bij deze laatste methode optredende lijnen gegeven.

D. *Isopentaan*. Als vierde voorbeeld neemt WEISS 7 isopyknen van onverzadigden isopentaandamp, zooals die volgen uit de metingen van YOUNG ³⁾. Deze laatste geeft zelf weer in zijn verhandeling voor 5 hiervan de waarden van $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ op.

1) Door WEISS worden alle dichtheden uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume — om de vergelijking gemakkelijk te maken is dit door mij eveneens gedaan.

2) AMAGAT, loc. cit. Tabl. N°. 59.

3) London Proc. Phys. Soc. 13 (1894—1895), p. 602.

De afwijking der isopykne van één ongeknikte rechte is hier gering — men heeft slechts met kleine dichtheid te doen. Om toch iets over den aard van deze afwijking te kunnen zeggen, werd eerst nagegaan wat de waarschijnlijkste loop van de geknikte rechte is, wanneer men aanneemt dat de knik bij de door WEISS ervoor opgegeven temperatuur optreedt. Daarna werden krommen geteekend voor de afge-

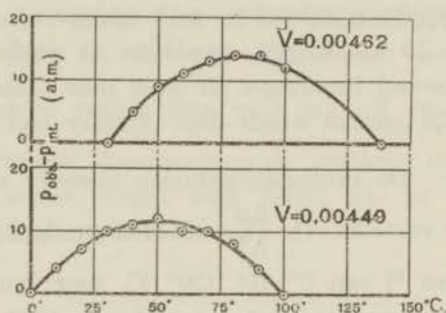


Fig. 2. Aether.

leiden. Deze werden voor alle isopyknen getrokken langs eenzelfde mal, waarvan de kromming geleidelijk toenam — ervoor zorgend, dat de kromme naar de hooge temperatuur toe horizontaal ging loopen. Dit komt overeen met wat men bij een isopykne in 't algemeen zal verwachten, n.l. dat naar de hooge temperatuur de kromming geringer wordt, dus de afgeleide meer en meer overgaat in een horizontale rechte. Zoowel voor de discontinuë als voor de regelmatig gekromde $\frac{dp}{dT}$ -lijn werden nu, in het midden van elk interval ΔT , de afwijkingen bepaald van de door SYDNEY YOUNG opgegeven $\frac{\Delta p}{\Delta T}$'s. Neemt men de som van de kwadraten dezer afwijkingen, dan vindt men in drie van de vijf ge-

vallen een grooter bedrag voor de geknikte dan voor de continu gekromde isopykne, wat dus in het voordeel van de laatste is. Bovendien moet worden opgemerkt, dat de gebruikte mal vrij willekeurig genomen is — een met ander krommingsverloop geeft misschien nog beter aansluiting.

Tenslotte werd ook op deze 5 isopyknen nog de andere methode toegepast. Als voorbeeld zijn in fig. 3 de waarden

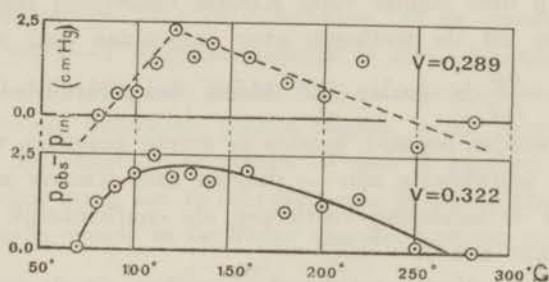


Fig. 3. Isopentaan.

van $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}$ voor 2 isopyknen uitgezet, n.l. voor $v = 0.289$ en voor $v = 0.322$ ¹⁾. De eerste geeft het sterkste voorbeeld van den geknikt-rechtljnigen vorm (waarom in de figuur ook 2 rechte lijnen door de punten getrokken zijn), de tweede van den gebogen vorm. Uit deze figuur blijkt intusschen, dat het aannemen van een knik weinig dwingend is.

Wanneer men bovendien de $\frac{\Delta p}{\Delta T}$'s voor hoogere dichtheden in teekening brengt, treedt de gekromde vorm nog meer naar voren, zoodat er alles saamgenomen, ook op grond van dit materiaal van SYDNEY YOUNG, het meest voor den laatstgenoemden vorm der isopyknen te zeggen valt.

1) Om in overeenstemming te blijven met de figuren van WEISS is hier de druk in c.M. kwik opgegeven.

§ 3. Vroeger te Leiden verrichte metingen.

A. *Koolzuur*. Door KEESOM werden 9 isothermen van koolzuur gemeten tusschen 25° en 58° C. ¹⁾ De hieruit door hem afgeleide isopyknen gaven waarden van $\frac{\Delta p}{\Delta T}$, die over het algemeen een afname met T vertoonden bij dichtheden beneden de kritische en een toename bij dichtheden daarboven. Op deze manier vond KEESOM denzelfden regel, dien S. YOUNG uit de metingen over isopentaan had afgeleid. Daar de $\frac{\Delta p}{\Delta T}$'s echter uit kleine temperatuurintervallen moesten worden bepaald, konden de ervoor gevonden waarden niet zeer nauwkeurig zijn — daarom nam KEESOM ze in de genoemde verhandeling voorloopig als onafhankelijk van de temperatuur aan ²⁾.

Uit deze metingen volgt wel in welken zin de isopyknen van rechte lijnen afwijken, maar de juiste vorm kan er niet met zekerheid uit worden afgeleid. De „afwijkingskrommen” vertoonen een dergelijk karakter als die van fig. 3. In verschillende gevallen geven zelfs twee rechte lijnen betere aansluiting dan een kromme, maar men kan toch niet zeggen, dat de metingen over koolzuur tot het aannemen van dezen vorm voor de isopyknen noodzaken.

B. *Waterstof*. Zie Hoofdstuk IV.

C. *Helium*. Zie Hoofdstuk III.

D. *Argon* ³⁾. Bij de resultaten voor argon werd de methode der „afwijkingskromme” toegepast op de isopyknen

1) Leiden, Comm. N°. 88.

2) Leiden, Comm. N°. 88, p. 54.

3) Leiden, Comm. N°. 118b.

met d_A ¹⁾ = 27, 35, 50, 73, 90, 119. De p 's werden berekend volgens de, uit de waarnemingen afgeleide, viriaalcoëfficiënten. Door de punten bij de hoogere temperaturen kan men gemakkelijk een continu gekromde lijn trekken, maar daarbeneden krijgt men eigenaardige afwijkingen, die grooter worden, naarmate de dichtheid toeneemt. Om door alle punten een isopykne te trekken, die van de waarnemingen niet meer dan 0.1 % afwijkt, zou men er een buigpunt in moeten aannemen. Voor de dichtheden 119 en grooter is dit reeds in een $p-T$ diagram duidelijk te zien. (Nagegaan voor $d_A = 120, 140, 160, 180, 200$ en 320). Hoe voor deze hoogere dichtheden de isopyknen precies loopen, is uit deze punten niet met zekerheid op te maken — men is geneigd den onregelmatigen vorm toe te schrijven aan de moeilijkheden die de metingen, vooral in de buurt van het kritisch punt meebrengen.

Bij de laagste temperaturen blijken eveneens groote verschillen op te treden ²⁾ tusschen de waargenomen en de, volgens de viriaalcoëfficiënten berekende pv_A 's; het eigenaardige verloop der getrokken isopyknen kan hierdoor echter niet worden verklaard; dit blijft bestaan, wanneer men de pv_A 's en daarmee de p 's door grafische interpolatie aan de waarnemingsresultaten zelf ontleent.

In ieder geval kan men zeggen, dat het aannemen van een knik de moeilijkheden in de argonisopyknen niet oplost.

E. *Neon* ³⁾. Voor neon werden eveneens, met de viriaalcoëfficiënten die het nauwst aan de waarneming aansluiten, isopyknen berekend, en daarop voor $d_A = 70, 120, 140, 160,$

1) In het vervolg zijn de dichtheden uitgedrukt in het practisch normaalvolume als eenheid, d.w.z. het volume, dat het gas inneemt bij 0° en 1 atm.

2) Loc. cit. p. 24.

3) Leiden, Comm. N°. 147d en 154a.

200 en 320 de methode der afwijkingskromme toegepast. Bij de kleinere dichtheden (tot 160) wijzen de lijnen op een vloeiende kromming der isopyknen, maar bij hogere dichtheden worden de afwijkingen weer onregelmatiger, evenals bij argon. Voor dichtheden van 220 tot 420 werden eenvoudig $p-T$ diagrammen geteekend. De punten bij -217° liggen daarin aanmerkelijk boven de rechte lijn door de eerste en de laatste der andere punten getrokken, terwijl ze bij kleine dichtheden onder die lijn lagen. Om ten behoeve van deze ééne isotherm van -217° een knik in de isopyknen bij groote dichtheid aan te nemen is m.i. echter niet geraden, aangezien juist voor deze isotherm vermeld wordt, dat de twee afzonderlijke waarnemingsreeksen, die ervoor werden gedaan, met een tusschenpoos van enkele jaren, niet goed bij elkaar aansluiten¹⁾ (afwijkingen tusschen berekende en waargenomen pv_A tot $1/2\%$ toe). Nu liep de tweede reeks van $d_A = 120$ tot 210, voor het laatste punt ervan is $(pv_A)_{\text{obs}} - (pv_A)_{\text{calc.}} = -1/2\%$; neemt men nu echter bij $d_A = 200$ voor p niet de waarde uit de reeksontwikkeling, maar de gemetene, dan komt het punt bij -217° juist zooveel lager dat de kromming van deze isopykne regelmatig wordt, en met die van kleinere dichtheden overeenstemt. De eerste reeks begint bij 360 en loopt tot 630 — we zouden dus geneigd zijn aan te nemen, dat hierin een systematische fout schuilt. Bovendien is tegen het aannemen van een knik, dat de kritische dichtheid ongeveer 540 is²⁾, en dus deze knik voor $d_A = 200$ tot 500 een tegengestelde afwijking van een rechte lijn geven zou, als volgens het criterium van SYDNEY YOUNG en KEESOM het geval moest zijn.

1) Leiden, Comm. N°. 154a, p. 11.

2) E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN et H. KAMERLINGH ONNES. Paris C. R. 175 (1922), p. 933.

F. *Thermometerbepalingen.* De bepalingen met een gas-thermometer van constant volume zijn, op weinig na, isopykne-bepalingen bij kleine dichtheid, en deze kunnen dus ook iets leeren over den vorm der isopyknen. Vooral komen hiervoor in aanmerking bepalingen met den differentiaalthermometer, waarbij men één thermometer gevuld heeft met een gas, waarvan de isopyknen bekende, bijna rechte, lijnen zijn, terwijl de andere een minder „ideaal” gas bevat. Op deze wijze kan men het verschil in druk tusschen beide gassen bij eenzelfde temperatuur meten, en zoodoende als het ware rechtstreeks de afwijking der isopykne van een bijna ideale bepalen. Dergelijke metingen zijn enkele jaren geleden te Leiden verricht ¹⁾ en daaruit is de viriaalcoëfficiënt B_T berekend voor zuurstof, argon, stikstof en neon. Bij deze geringe dichtheden mogen de C etc. in de reeksontwikkeling van KAMERLINGH ONNES worden weggelaten en is dus:

$$pv = RT \left(1 + \frac{B_T}{v} \right)^2$$

of

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{R}{v^2} B_T T$$

Bij constante v geeft in een p - T diagram de eerste term van p een rechte lijn, de tweede geeft dus de afwijking der isopykne van deze rechte lijn aan. Is de isopykne recht, dan moet de lijn die $\frac{R}{v^2} B_T T$ of $B_T T$ als functie van T voorstelt ook recht zijn en omgekeerd. Zet men het verloop van $B_T T$ met T grafisch uit, dan blijkt, dat de isopyknen

1) Leiden, Comm. N°. 156a. P. G. CATH. Proefschrift Leiden 1917. Voor de berekening werden de gegevens uit dit laatste gebruikt, daar in Comm. N°. 156a de B's een kleine vereffening hebben ondergaan (zie aldaar p. 27, noot 2).

2) v is hier uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume.

niet recht kunnen zijn, en dat er meer te zeggen valt voor een vloeiende kromming, dan voor een rechte lijn met één of enkele knikken. Neemt men het aantal knikken groot genoeg, dan kan men ook met rechte lijnen een goede aansluiting krijgen, maar gelijk reeds werd opgemerkt, zal men dit altijd hebben zolang men van de onderzochte lijn slechts een beperkt aantal punten en deze nog niet absoluut nauwkeurig kent.

De conclusie uit het materiaal van dit hoofdstuk kan zijn: de isopyknen verschillen van rechte lijnen en de afwijkingen zijn van dien aard, dat een vloeiende kromming waarschijnlijker moet geacht worden dan geknikt-rechtlĳnigheid.

HOOFDSTUK II.

ISOPYKNEN VAN LUCHT.

§ 1. De keus der bepalingen.

De isopyknen van lucht, die WEISS aanhaalt, zijn ontleend aan de waarnemingen van WITKOWSKI over den uitzettingscoëfficiënt van lucht bij constanten druk ¹⁾). Daar deze metingen tot de eerste behooren, die op cryogeen gebied zijn verricht, en het constant houden der temperaturen daarbij nog veel te wenschen overliet ²⁾), lag het voor de hand enkele punten daarvan te herhalen. De dichtheden, die WEISS in teekening brengt gaan van 40 tot 120. Hieruit werden gekozen de isopyknen met $d_A = 80, 90, 100$ in het gebied van -145° tot -70° C. De knik bevindt zich volgens WEISS bij -122° , het was dus wenschelijk in ieder geval bij deze temperatuur te meten en verder de lagere temperaturen als de belangrijkste, dichter oopen te nemen dan de hoogere. Mede in verband met de metingen van WITKOWSKI werd zodoende besloten, te nemen $-145^\circ, -140^\circ, -135^\circ, -130^\circ, -122^\circ, -103^\circ.5, -84^\circ$ en -70° (dit laatste punt niet bij $d_A = 100$, omdat daarbij de druk te groot werd).

¹⁾ A. W. WITKOWSKI. Phil. Mag. (5) 41 (1896), p. 288.

²⁾ Zie dit hoofdstuk § 10.

§ 2. De inrichting der metingen.

De metingen hadden plaats volgens de piezometer-methode, zooals die te Leiden voor isothermbepalingen pleegt te worden gebruikt. De toestellen die hiervoor dienen, zijn elders¹⁾ uitvoerig beschreven, zoodat hier met een zeer korte uiteenzetting kan worden volstaan.

De gebruikte piezometer bestaat uit een glazen reservoir van 500 cM³. inhoud met een dikwandigen steel, aan het uiteinde waarvan een stalen koppelstuk is gesoldeerd. Hieraan wordt een staalcapillair (van 300 mM³.) geschroefd, die aan het andere uiteinde op dezelfde manier verbonden is met het zgn. „kleine reservoir”. De verschillende onderdeelen zijn van te voren zorgvuldig gecalibreerd. Bij de metingen wordt nu het gas uit het groote reservoir door middel van kwik in den steel en het kleine reservoir samengeperst. De eerste bevindt zich in een waterbad, dat door een nauwkeurig regelenden thermostaat op constante temperatuur (ongeveer 20° C.) wordt gehouden. Het kleine reservoir is gemonteerd in den „cryostaat”, waar de lage temperatuur wordt teweeggebracht door onder geschikten druk kokende vloeistoffen (voor de temperaturen — 84° en — 70° werd chloormethyl gebruikt, voor de overige aethyleen). De totale hoeveelheid gas in het toestel is bekend door de bepaling van het normaalvolume (volume bij 0° C. en 1 atm.) vóór en na de metingen. Kent men nu bovendien den isotherm van 20° C., dan kan men ook de hoeveelheid gas in steel (en staalcapillair) berekenen — daaruit volgt dan hoeveel gas zich in het kleine reservoir bevindt. Op deze manier is dus de dichtheid d_A bij de lage temperatuur bekend.

De temperaturen worden (volgens de methode der „over-

1) Leiden, Comm. N°. 69, 78, 97 enz. Proefschriften van Dr. C. BRAAK (Leiden, 1908) en Dr. C. A. CROMMELIN (Leiden, 1910).

grijpende nevensluiting'') gemeten met twee weerstands-thermometers van platina, die op verschillende punten vergeleken zijn met den heliumthermometer van constant volume. De temperatuurbepaling is hierdoor tot op ongeveer 0.02 gr. zeker. Deze thermometers dienen tevens voor het constant houden der temperatuur in den cryostaat. Volgens de aanwijzingen hiervan wordt n.l., wanneer de temperatuur te veel stijgt of daalt, de druk van het vloeistofbad resp. verlaagd of verhoogd.

De druk van het gas in den piezometer wordt gemeten met den gesloten waterstofmanometer „M 60''¹⁾, die geealibreerd is met den open manometer van KAMERLINGH ONNES.

Het was nu de bedoeling op deze manier isopyknen te bepalen, in tegenstelling met de metingen van WITKOWSKI, waarbij het om punten met denzelfden druk ging. Wanneer men bij dergelijke bepalingen de geheele hoeveelheid samengeperst gas op dezelfde temperatuur heeft, kan men (op de correctie voor de uitzetting van het glas na) constante dichtheden verkrijgen door het kwik telkens tot dezelfde hoogte in het toestel te laten opstijgen. Bij metingen beneden het vriespunt van kwik kan men deze methode echter niet toepassen — men heeft daarbij steeds een deel van het gas op hogere temperatuur (20° C.). Hierbij moet dus telkens de instelling van het kwik van te voren worden berekend. Dit kan op de volgende manier geschieden.

Wil men b.v. de dichtheid 100 verwezenlijken, dan moet de hoeveelheid gas in het kleine reservoir $100 V_r$ bedragen, dus die in steel en staalcapillair $V_N - 100 V_r$ (V_r = volume klein reservoir, V_N = normaalvolume). De druk kan voor ieder punt aan de metingen van WITKOWSKI worden ontleend, en daaruit volgt dan het volume dat het gas in steel

1) Leiden, Comm. N°. 69, 78, 97 enz.

en staalcapillair onder dien druk moet innemen, en dus de instelling van het kwik. Behalve deze laatste werd ook de bijbehorende aflezing van M 60 berekend en een grafiek gemaakt van de aflezing van den steel t.o.v. die van M 60. Op die grafiek werden alle punten voor de dichtheid 100 met elkaar verbonden, en hierin had men nu een middel, steeds op constante dichtheid te stellen, ook wanneer de drukken van WRRKOWSKI aanzienlijk van de werkelijke mochten verschillen. Wanneer men n.l. slechts zorgde aflezingen van steel en manometer te krijgen, die volgens deze lijn bij elkaar behooren, was men er zeker van een hoeveelheid gas $V_N - 100 V_r$ in steel en staalcapillair te hebben, en dus een dichtheid 100 in het kleine reservoir.

De lucht voor het vullen werd bij de eerste reeks metingen uit het vertrek genomen, later van buiten het gebouw. Om er vocht en koolzuur uit te verwijderen werd ze eerst door een droogbatterij met versch bereide vloeistoffen (H_2SO_4 en KOH) geleid en daarna nog door een spiraal, gedompeld in vloeibare zuurstof, of vloeibare lucht, die door lang staan een belangrijk hooger kookpunt gekregen had. Verder bevond zich in de leiding een metalen regelkraan, teneinde het instroomen van de lucht zeer langzaam te kunnen doen plaats hebben. Daar er bij het gewone gebruik van een droogbatterij, tengevolge van de vloeistoffen in de buizen steeds een drukverschil tusschen binnen en buiten blijft bestaan, werd tusschen de droogbatterij en de buitenlucht een glazen bol met kraan aangebracht, waarin men met kwik overdruk kon teweeg brengen. Op die manier kon de piezometer met lucht van 1 atm. worden gevuld.

Nadat het normaalvolume was bepaald werden de metingen bij lage temperaturen op de gebruikelijke manier verricht. Om zooveel mogelijk den storenden invloed van veranderingen in de kamertemperatuur te verminderen, was bij de

meeste metingen een in ijs geplaatste luchtbus van 12 L. inhoud in de drukleiding ingeschakeld. Verder was van tevoren berekend hoeveel schaaldeelen de aflezing van den meniscus in den piezometer mocht verlopen om in de einduitkomst voor d_A een verandering van 0.01 % te veroorzaken. Hierin had men een gemakkelijk middel om de constantheid der instelling te beoordeelen. Op een enkele uitzondering na veranderde de meniscus het laatste kwartier vóór de meting minder dan $2 \times$ het bedrag van de grafiek.

Dat bovendien het kwik in den steel snel veranderingen in de temperatuur van het bad volgt, blijkt uit fig. 4. Deze heeft betrekking op een punt (XX 2) waarin de temperatuur abnormaal veel schommelde (meestal blijft gedurende een meting het verschil met de gemiddelde temperatuur beneden 0.01 gr.). De aflezingen der beide weerstandsthermometers en van het

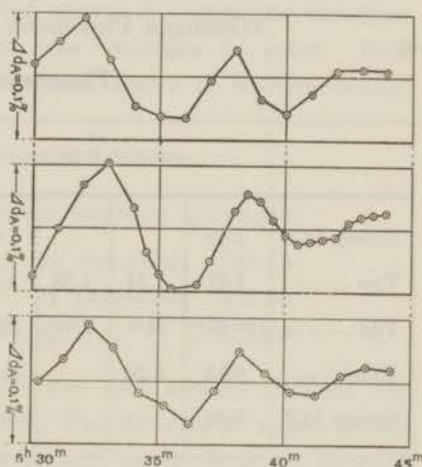


Fig. 4.

kwik in den piezometersteel zijn hierin als functie van den tijd uitgezet; de verandering is voor alle drie uitgedrukt in percenten van de einduitkomst voor d_A (0.01 gr. komt hier overeen met $1.8 \times 10^{-4} d_A$).

Gedurende de metingen werden elke minuut de galvanometeruitslagen der beide thermometers afgelezen, terwijl om de vijf minuten de gevoeligheid (uitslag voor een weerstandsvermeerdering van 0.1Ω) en de nulstand werden bepaald. De aflezingen van manometer en piezometer hadden ook

meestal gelijktijdig plaats, en wel gedurende 10 à 30 minuten, al naar de constantheid der instelling. De eerste geschieden met het bloote oog, de tweede met den oculairmicrometer van een kathetometer. Als voorbeeld zijn hieronder de aflezingen van den piezometer (in schaaldeelen; 1 schaaldeel = ongeveer 0.27 m.M.) en den manometer (in c.M.) opgegeven voor punt V 3¹).

TABEL I.

Aflezingen Piezometer en Manometer.

Piezometer.

	V 3 ^a					3 ^b		
Streep 14.5	1.63			1.64			1.59	
Top	1.81	1.94	1.88	1.94	2.06	1.64	1.29	1.33
Tijd	12 ^h 21 ^m	24 ^m	27 ^m	29 ^m	32 ^m	33 ^m	35 ^m	37 ^m
Rand	6.15	6 20		6.25			6.18	
Streep 14.7	9.04			9.09			9.03	

Manometer.

	V 3 ^a			3 ^b
Tijd	12 ^h 17 ^m	24 ^m	31 ^m	38 ^m
Aflezing	38.69	38.70	38.70	38.70

1) Dit punt werd bij de berekening in tweeën gesplitst, zie p. 41.

Ter contrôle werden eenige punten bij 20° C. gemeten. Deze klopten echter niet met de waarden, volgens de reeksontwikkeling met viriaalcoëfficiënten afgeleid uit de waarnemingen van AMAGAT¹⁾. Het verschil bedroeg tot 0.4 % toe (zie fig. 5). Hoewel aan deze metingen niet dezelfde zorg was besteed als aan die bij lage temperatuur, was dit verschil toch veel te groot om aan waarnemingsfouten te worden toegeschreven.

Een tweede onregelmatigheid vertoonde het normaalvolume; het verschil tusschen de vóór en na de eigenlijke metingen daarvoor gevonden waarden was eveneens te groot. Deze twee omstandigheden dienden eerst nader te worden gezien.

§ 3. Het normaalvolume.

Hiervoor werden de volgende waarden gevonden.

Vóór de metingen	24 November	533.15
Na „ „	21 December	533.60
	22 „	533.56

De oorzaak van dit verschil kon niet aan de methode der metingen worden toegeschreven. Van de drie te meten grootheden: druk, temperatuur en volume, wordt de eerste bepaald door met een nauwkeurigen kathetometer de 4 menisci van de *U*-buis en den barometer, elk op 0.02 m.M., af te lezen; de temperatuur van het groote reservoir blijft gedurende een geheele reeks metingen (die ongeveer 2 uur in beslag neemt) tot op enkele honderdste graden constant en wordt op verschillende zorgvuldig geijkte thermometers afgelezen; voor de bepaling van het volume worden de reeds genoemde aflezingen van den kwikmeniscus in het eene been der *U*-buis gebruikt, waarbij een fout van 0.1 m.M. het eind-

1) Zie Leiden, Comm. N°. 88, p. 20.

resultaat nog slechts met 0.001 % beïnvloedt. Dat de metingen zelf veel nauwkeuriger zijn dan met het bovengenoemde verschil overeenkomt, blijkt trouwens ook wanneer men de verschillende uitkomsten van een serie metingen beschouwt, b.v. die op 24 November.

TABEL II.

Uitkomsten Normaalvolume-bepaling.

N ^o .	Tijd.	Norm. vol.
1	6 ^h 42 ^m	533.138
2	7 ^h 26 ^m	533.134
3	7 ^h 58 ^m	533.151
4	8 ^h 23 ^m	533.181

Ook het verschil tusschen de waarden voor 21 en 22 December wijst in dezelfde richting ¹⁾.

De oorzaak moet dus in een verandering van den gasinhoud gezocht worden. Dit bleek temeer bij latere herhalingen van de metingen, volgens welke de toename tenslotte na 6 maanden 2 c.M³. bedroeg. Een dergelijk toenemen bij lang staan werd vroeger ook reeds meermalen geconstateerd ²⁾ — konden de metingen echter vlug achter elkaar worden afgewerkt, dan was de invloed daarvan vrijwel te verwaarloozen.

¹⁾ Zie voor uitvoeriger beschrijving van de bepaling van het normaalvolume de proefschriften van Dr. J. C. SCHALKWIJK (Leiden, 1902) en Dr. C. BRAAK (Leiden, 1908).

²⁾ Zie b.v. een dezer dagen in de Arch. Néerl. verschijnend artikel van H. A. KUYPERS en H. KAMERLINGH ONNES: „Isothermes de l'oxygène à 0° et 20° C.”.

Bij het zoeken naar de mogelijke oorzaken bleek het op druk brengen van invloed. Op 21 Februari werd de piezometer, voor het eerst na de metingen bij lage temperatuur, weer geperst. Den volgenden dag werd er nog eens (van $9^h 10^m - 9^h 40^m$) 60 atm. druk op gebracht. Onmiddellijk daarna werd de piezometer uit de persbus genomen en het normaalvolume bepaald. Het resultaat bleek:

Eerste reeks metingen ($1^h 20^m - 2^h 40^m$) ... 534.14.

Tweede „ „ ($3^h 30^m - 4^h 40^m$) ... 534.14⁵.

Vóór het persen was gevonden (17 Februari) 534.52.

Hierna nam het weer regelmatig toe. Het afnemen door persen wijst op condensatie, en het lag voor de hand na te gaan of er waterdamp aanwezig kon zijn. Hiertoe werd de piezometer eind Mei nog eens geperst tot 50 atm. terwijl het kleine reservoir zich in een bad met alcohol bevond van ongeveer -50° C. Daarbij verscheen in den glascapillair een witte aanslag die bij het weer opwarmen smolt tot een kleurlooze vloeistof, zeer waarschijnlijk dus water.

Nog een ander licht werd op de kwestie geworpen door de omstandigheid, dat ook bij de metingen over zuurstof en helium een toename bleek op te treden van dezelfde grootte, n.l.:

He-isothermen (piez. 500 c.M³.) 1.03 c.M³. in 62 d., 0.017 c.M³. per dag.

*O*₂- „ „ („ 2000 „) 1.05 „ „ 72 „ 0.015 „ „ „

Bij lucht was de toename den eersten tijd..... 0.016 „ „ „

Het eenige gedeelte van het toestel, dat deze series metingen gelijk hadden was de pakking — het lag voor de hand, dat deze de oorzaak was van waterdamp in het toestel.

§ 4. De pakking van den piezometer.

Bij de eerste metingen met piezometers voor lage temperaturen werd gebruik gemaakt van leerpakking, gedrenkt in

was of paraffine¹⁾). Later kwam hiervoor fiber in gebruik, dat verschillende voordeelen boven leer bezat. Het in § 3 meegedeelde maakte het echter waarschijnlijk dat fiber waterdamp afstond, en de bereiding ervan met $ZnCl_2$ versterkte dit vermoeden. Intusschen was het toch wenschelijk dit nader te bevestigen. Dit gebeurde op twee manieren.

In de eerste plaats werd een stuk fiber van 3.92 gram gedurende 14 uur in een exsiccator gelegd. Daarna bleek het gewicht 3.776 gr. Dit nam echter weer zeer snel toe, zooals uit onderstaand lijstje blijkt:

10 Maart	9 uur voorm.	3.778.
	10 " "	3.815.
	11 " "	3.828.
11 Maart	9 " "	3.899.
13 Maart	9 " "	3.911.

Hieruit kan men concludeeren, dat fiber water uit vochtige lucht absorbeert en in de droge lucht weer afgeeft.

In de tweede plaats werden de omstandigheden van den piezometer nagebootst in een contrôletestelletje, bestaande uit een reservoir van ongeveer 50 c.M³. en een verdeelde U-buis, beide met piezometerkoppelstukken. Deze werden met fiber-pakkingen, van denzelfden vorm als vroeger, geschroefd aan een staalcapillair. Wegens het 10 maal zoo kleine volume moest hierbij de invloed van eenzelfde hoeveelheid waterdamp tien maal zoo groot zijn.

Het toestel werd leeggepompt, met lucht gevuld, en daarna het normaalvolume ervan gemeten op twee manieren: het reservoir eerst in een vacuumglas met water op kamertemperatuur, daarna in ijs. Resp. 2 en 3 maanden later werd de bepaling herhaald, en de resultaten bleken als volgt:

1) Leiden, Comm. N^o. 69, p. 7.

TABEL III.

Normaalvolume contrôletoesel.

Datum.	Res. op kamert.	Res. op 0°.
16 Juli	51.58	51.60
7 September	52.12	51.79
12 October.....	52.15	51.80

Deze metingen voldoen inderdaad aan de verwachting: de druk is in 3 maanden met 9 m.M. toegenomen, en verder wijst het verschil in de waarden voor 0° en kamertemperatuur er op, dat men hier inderdaad met waterdamp te doen heeft, waarvan bij 0° een deel is gecondenseerd. Trekt men door de punten bij kamertemperatuur een kromme lijn, dan blijkt de toename in het begin wat grooter geweest te zijn dan bij de piezometerbepalingen. Volgens deze zou het normaalvolume na 10 dagen n.l. 51.74 moeten zijn geworden, terwijl het volgens de kromme 51.81 bedraagt. Dit is echter wel begrijpelijk wanneer men in aanmerking neemt, dat de waterdamp bij den piezometer, om in het kleine reservoir te komen, door den nauwen glascapillair heen moet diffundeeren, en daar bovendien door het kleine volume spoedig verzadigd zal zijn.

Was op deze manier de oorzaak van het toenemen van het normaalvolume aan het licht getreden, tevens bleek hieruit de onbruikbaarheid van fiber voor piezometerpakking. Het leek nu het beste weer tot het leer terug te keeren. Een stuk leer werd eerst met benzine behandeld, om er eventueel aanwezige vluchtige oliën uit te verwijderen, daarna geruimen tijd verwarmd om benzine en water eruit te verdrijven en

dadelijk daarna gedrenkt in een mengsel van 50 % was en 50 % paraffine. Het aldus behandelde leer bleek echter niet veel beter dan het fiber. Het werd als pakking gebruikt bij de reeks C der metingen, maar het normaalvolume nam ook hierbij met den tijd toe (0.49 c.M³. in 44 dagen). En toen het genoemde stuk leer, na een nacht in een exsiccator gedroogd te zijn, opnieuw gewogen werd, bleek het gewicht met 0.140 G. (op een totaal van 6.9 G.) verminderd. Hierna nam het weer geleidelijk toe.

Beter slaagde de proefneming met metaalpakking. Als zoodanig werd genomen een mengsel van lood met 3 % antimoon. Dit voldeed als pakking uitstekend, en bracht ook geen toename van het normaalvolume mee: in 3 maanden veranderde het (bij reeks E der metingen) minder dan 0.02 %. Bepalingen met het contrôletoeslletje, als boven gebruikt voor fiber, gaven hetzelfde resultaat.

Tenslotte werden de proeven met leer nog voortgezet, aangezien dit bij vroegere metingen met succes was gebruikt¹⁾. Wanneer het eerst geruimen tijd in een exsiccator gedroogd werd en onmiddellijk daarna in zuivere was gedompeld, dan bleek het gewicht in de lucht weer toe te nemen (in 't begin 2½ m.G. per dag op een totaal gewicht van 7 G.); het absorbeerde dus toch nog waterdamp. Het was blijkbaar noodig eerst alle water aan het leer te onttrekken, en het daarna geheel van de buitenlucht af te sluiten. Het werd daartoe eerst een dag of tien in een exsiccator gedroogd, daarna in heete was gelegd en daarin afgekoeld. Vervolgens werd het overtollige was ervan verwijderd, een pakkingring eruit gesneden, en, met deze bij het reservoir, het contrôletoeslletje in elkaar geschroefd. Om de koppelplaats heen

1) Toch vertoonde ook toen het normaalvolume neiging tot toenemen; van de 8 opgegeven normaalvolume's in Comm. N°. 78 en 97a bleken er 7 na de drukmetingen grooter dan daarvóór.

werd watervrije olie gebracht, en het toestel daarna dadelijk leeggezogen. Het leer had dus geen gelegenheid meer, water op te nemen. De andere koppelplaats aan de *U*-buis bevatte loodpakking. Het toestelletje werd daarna met gas gevuld en het normaalvolume ervan bleek nu niet te veranderen. (Zie onderstaande Tabel.)

TABEL IV.

Normaalvolume contrôletestel.

12 Mei	50.18
15 „	50.22
20 „	50.18
13 Juni	50.19

Wenscht men om de een of andere reden bij piezometers geen lood, maar leer als pakking te gebruiken, dan zal het dus aanbeveling verdienen de koppelplaatsen onder olie te houden en geen pakking te nemen, die eenigen tijd aan de lucht heeft blootgestaan.

§ 5. De metingen bij 20° C.

Als tweede moeilijkheid werd genoemd het niet overeenstemmen der gemeten punten bij 20° met de reeksontwikkeling voor die temperatuur. Deze is afgeleid uit de isothermen van AMAGAT, bepaald voor drukken van 100—3000 atm.¹⁾ Indirect is deze bevestigd door de metingen van KEESOM over mengsels van koolzuur en zuurstof²⁾. Aan den anderen kant heeft AMAGAT in 1884 metingen over den luchtisotherm van 16° gedaan bij de door mij gebruikte, kleinere dichtheden³⁾, en deze komt veel beter met mijn metingen overeen

1) E. H. AMAGAT. Loc. cit. Tabl. N°. 5 en N°. 10.

2) Leiden, Comm. N°. 88, p. 31.

3) E. H. AMAGAT. Loc. cit. Tabl. N°. 11.

(zie fig. 5). Voor een nadere beslissing was het wenschelijk ook de andere beschikbare resultaten te raadplegen. Hiervoor komen in aanmerking:

1. De metingen van REGNAULT bij temp. tusschen 4° en 5° C., en dichtheden van 1—25 ¹⁾ REGNAULT meet niet rechtstreeks de dichtheid voor een bepaalden druk, maar de verandering van pv_A , wanneer het gas tot op $\frac{1}{2}$ van het volume wordt gecomprimeerd. Hierdoor is men in de ongunstige omstandigheid, dat de waarde van pv_A bij 21 atm. verkregen wordt als een product van 4 getallen, die ieder hun eigen fout hebben. De uitkomsten werden herleid op 20° C., door gebruik te maken van den uitzettingscoëfficiënt voor lucht, zooals die volgt uit de reeksontwikkelingen voor de hooge-druk metingen van AMAGAT (1893) bij 0° , $15^{\circ}.7$, $99^{\circ}.4$ en $200^{\circ}.4$, waarvan Prof. KAMERLINGH ONNES mij de coëfficiënten ter inzage gaf ²⁾. Tusschen 0° en 16° klopt de aldus berekende uitzettingscoëfficiënt binnen 1% met de rechtstreeks door WITKOWSKI bepaalde.
2. De metingen van KOCH ³⁾ bij 0° ($p = 25, 50, 75$ atm. enz.), die op dezelfde manier als die van REGNAULT op 20° werden herleid.
3. De metingen van HOLBORN en SCHULTZE ⁴⁾ bij 0° , 50° , 100° , 150° en 200° en drukken tot 75 m. kwik. Hieruit werden de isopyknen voor $d_A = 10, 20, 30, 40, 50$ afgeleid. De „afwijkingskrommen” daarvan blijken zeer regelmatig gekromd en kunnen dus goed dienen ter

1) V. REGNAULT. Mém. de l'Inst. de France, 21 (1847), p. 374.

2) Cf. Leiden, Comm. N^o. 109c, p. 24.

3) P. P. KOCH. Ann. d. Phys. (4) 27 (1908), p. 311.

4) L. HOLBORN u. H. SCHULTZE. Ann. d. Phys. (4) 47 (1915), p. 1089.

interpolatie van de waarden van p en van pv_A voor de genoemde dichtheden bij 20° .

4. Ten slotte kan men bij constante p de pv_A 's voor lucht interpoleren tusschen de isothermen van zuurstof¹⁾ en stikstof bij 20° . De laatste werd kort geleden in het Leidsche Laboratorium bepaald, en Prof. KAMERLINGH ONNES was zoo goed, mij de resultaten daarvan ter inzage te geven.

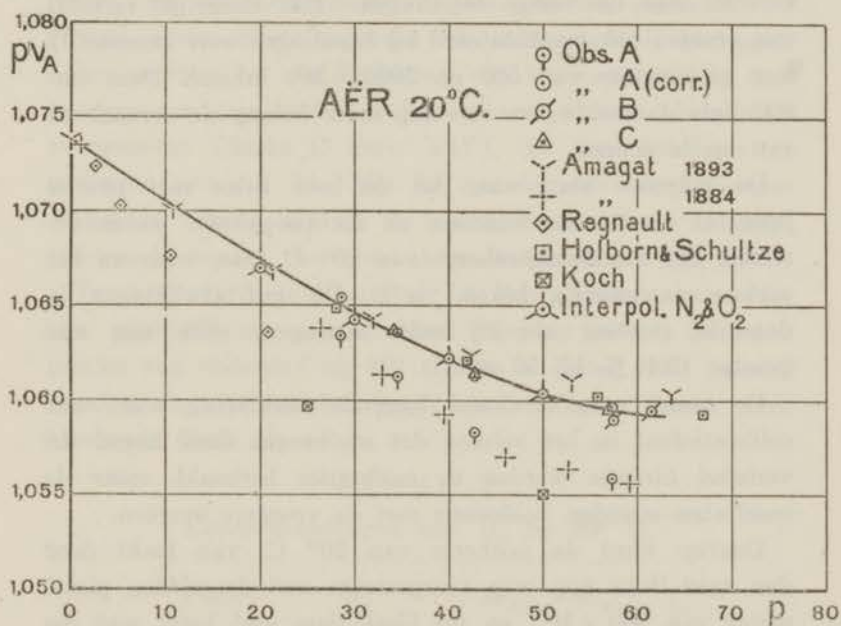


Fig. 5.

In fig. 5 zijn deze verschillende uitkomsten grafisch voorgesteld²⁾. Weliswaar liggen de isothermen volgens REGNAULT,

1) Zie noot 2, p. 26.

2) Hierin zijn dus de resultaten van HOLBORN en SCHULTZE, die van REGNAULT, en de geïnterpoleerde tusschen O_2 en N_2 vereffend, die van AMAGAT (1893) geëxtrapoleerd volgens de reeksontwikkeling.

AMAGAT (1884) en KOCH nog beneden de oorspronkelijk door mij gevondene, maar behalve de metingen van AMAGAT (1893) geven de onder 3 en 4 genoemde grootere waarden voor pv_A .

Om meerdere zekerheid te verkrijgen werd een piezometer met groot reservoir van 2000 c.M³. en klein reservoir van 10 c.M³. met lucht gevuld. Hiermee werden 2 punten bij 20° gemeten (Reeks B). Dit gaf inderdaad een aanmerkelijk verschil met de vorige bepalingen. Een dergelijk verschil was vroeger ook geconstateerd bij bepalingen over zuurstof¹⁾ met piezometers van 500 en 2000 c.M³. inhoud. Deze omstandigheid maakte het van nog meer belang de oorzaak er van op te sporen.

De volgende stap was, dat de heer Boks met precies hetzelfde toestel als waarmee de luchtisopyknen waren gemeten, den waterstofisotherm van 20° C. mat, waarvan het verloop nauwkeurig bekend is²⁾. Dit gaf afwijkingen in dezelfde richting als bij mijn metingen, zelfs nog wat grooter (0.46 % bij 53 atm.).

De meest voor de hand liggende verklaring was: een calibratiefout in het volume dat op hoogen druk komt. In verband hiermee werden de calibraties herhaald, maar de resultaten stemden voldoende met de vroegere overeen.

Daarop werd de isotherm van 20° C. van lucht door den heer Boks nog eens overgemeten met denzelfden piezometer van 500 c.M³., en nu bleek deze veel beter met die van AMAGAT (1893) overeen te stemmen. Het toestel had

1) Bepalingen van H. A. KUYPERS en H. KAMERLINGH ONNES. Een eerste mededeeling over deze metingen, die voor een deel reeds enkele jaren geleden plaats hadden, verschijnt dezer dagen in de Arch. Néerl. Hierbij werden voor het eerst (bij piezometers van dit type) ter onderlinge contrôle dezelfde punten gemeten met toestellen van verschillend volume.

2) Leiden, Comm. N°. 146b, p. 18.

slechts een geringe wijziging ondergaan: het kleine reservoir was van een nieuw uiteinde met koppelstuk voorzien wegens het afbreken van het oude, en aan den staaicapillair waren de overpijpjes opnieuw vastgesoldeerd. De verklaring van het verschil tusschen de oude en nieuwe metingen ligt nu voor de hand: bij het vastsoldeeren van het koppelstuk of van de overpijpjes moet, misschien ook door een holte in het gebruikte metaal, een schadelijke ruimte zijn overgebleven, die de onregelmatigheid heeft teweeg gebracht. De grootte ervan moet ongeveer 30 m.M³. hebben bedragen. Later werden, bij een herhaling van de metingen bij lage temperatuur (zie onder) ook nog eenige punten van 20° overgemeten (Reeks C Serie XIV), die deze conclusie bevestigden (zie fig. 5). Met de waarde voor het verborgen schadelijk volume, die uit de metingen van Reeks C volgt, werden de punten van reeks A gecorrigeerd (zie fig. 5).

Tenslotte werd de piezometer in den nieuwen vorm voor alle zekerheid nog gecontroleerd door er eenige isothermpunten van waterstof bij 20° C. mee te meten. Het verschil tusschen de waargenomen pv_A 's en de volgens Comm. 146b berekende bleek als volgt:

TABEL V.
Contrôle-metingen met H₂ bij 20° C.

Punt.	d_A	pv_A obs. — pv_A calc.
1	26.49	+ 0.04 %
2	28.86	+ 7
3	31.69	+ 5
4	40.02	+ 1
5	53.53	— 3
6	45.54	+ 3
7	39.92	+ 1

De volgens mijn metingen meest waarschijnlijke vorm van den luchtisotherm bij 20° C. is in fig. 5 door een lijn aangegeven. Hierop, en daarmee tevens op de juistheid van den piezometer, hebben we nu de volgende contrôle's:

1. Overeenstemming met de reeksontwikkeling van Comm. N^o. 88 tot op 0.12 %, met de metingen van HOLBORN en SCHULTZE tot op 0.06 %, met de interpolatie tusschen zuurstof en stikstof tot op 0.05 %.
2. Overeenstemming tusschen de uitkomsten voor een piezometer van 500 c.M³. en een van 2000 c.M³. (grootste verschil tusschen beide 0.07^s %).
3. Overeenstemming van de ermee gemeten waterstofisotherm met de waarde volgens Comm. N^o. 146b tot op 0.07 %.

§ 6. De berekening der pv_A 's.

In hoofdzaak geschiedde de berekening op dezelfde manier als bij de vroegere isothermmetingen¹⁾.

Voor de berekening van het normaalvolume werd als uitzettingscoëfficiënt tusschen de kamertemperatuur en 0° de waarde 0.0036737 gebruikt, afgeleid uit de meergenoemde reeksontwikkelingen voor de metingen van AMAGAT.

Voor de herleiding van de gashoeveelheid in den steel (op 20° C.) tot 0° en 1 atm. werd de isotherm van fig. 5 gebruikt; aangezien deze hoeveelheid hoogstens 35 % van de totale is, gaat een fout in den isotherm van 20° hoogstens voor 1/2 in de einduitkomst over.

Het volume van het glazen reservoir werd berekend volgens de formule²⁾:

1) Leiden, Comm. N^o. 78, 97a etc.

2) Leiden, Comm. N^o. 95b, p. 28 en 34. Bovendien werd afzonderlijk de volumevermeerdering door den inwendigen druk in rekening gebracht.

$$v_t = v_0 \left[1 + \left\{ k_1 \frac{t}{100} + k_2 \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right\} \times 10^{-6} \right]$$

waarin voor het reservoir van Thüringerglas $k_1=2761, k_2=362$
 en „ „ „ „ Jenaglas $k_1=2505, k_2=353$.

Om de gemiddelde temperatuur van den glascapillair van het kleine reservoir te bepalen was hierlangs een hulp-capillair aangebracht, gevuld met helium, die dienst deed als thermometer van constant volume ¹⁾. Is de druk hierin bij lage temperatuur p' en de nulpuntsdruk p'_0 , dan is de gemiddelde temperatuur:

$$T_g = \frac{p'}{p'_0} \times 273.1 = \frac{273.1}{\frac{1}{L} \int_0^L \frac{dl}{1 + \alpha t}} \dots\dots\dots (1)$$

waarin t de temperatuur op den afstand l van het onder-eind van den capillair, L de totale lengte van den capillair en α de spanningcoëfficiënt van helium. Men neemt nu aan, dat de temperatuurverdeling in den glascapillair de zelfde is als in den hulpcapillair, en berekent dan gewoonlijk de gashoeveelheid in de eerste met de formule ²⁾:

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \alpha_p t_g} \dots\dots\dots (2)$$

waarin V_0 het volume van het gas bij denzelfden druk p maar op 0° C., V_t het volume van den glascapillair en α_p de uitzettingcoëfficiënt van het gas tusschen 0° en t_g ($= T_g - 273.1$). In werkelijkheid is de hoeveelheid gas bij 0° en den druk p echter:

$$V'_0 = \frac{V_t}{L} \int_0^L \frac{dl}{1 + \alpha_p t} \dots\dots\dots (3)$$

waarin α_p varieert met de temperatuur.

¹⁾ Leiden, Comm. N°. 102c, p. 19. Zie ook Fig. 11.

²⁾ Van de glasuitzetting mag men wegens de kleinheid van het volume afzien.

Bij de metingen met den gasthermometer, en in gevallen waarin α_p weinig van α verschilt, kan men met voldoende benadering (3) gelijk nemen aan (2). Bij onze bepalingen over lucht varieert α_p echter sterk met de temperatuur, zoodat deze grootheid voor het koudste deel van den capillair 20 % kan verschillen met die voor de gemiddelde temperatuur t_g . Om de fout, door het aannemen van een constante α_p in (2) veroorzaakt, na te gaan, werd voor enkele gevallen de gasinhoud van den glascapillair op 2 manieren berekend:

- I. Met de formule (2) door t_g te nemen als bepaald door (1);
- II. Door het volume in 3 stukken te verdeelen n.l. een gedeelte A buiten den cryostaat op de kamertemperatuur t_A , een gedeelte C in de vloeistof van het bad op de temperatuur van het kleine reservoir t_C , en het overblijvende gedeelte B op de varieerende temperatuur. Voor elk dezer 3 stukken geschiedde de berekening volgens (2), terwijl voor elk stuk de passende waarde van α_p werd genomen. t_B werd uit den druk p' van den hulpecapillair berekend volgens de formule:

$$t_B = \frac{273.1 L_B}{\frac{L p'_0}{p'} - \frac{L_A}{1 + \alpha t_A} - \frac{L_C}{1 + \alpha t_C}}$$

waarin L_A , L_B en L_C de lengte's der stukken A , B en C voorstellen, terwijl $L = L_A + L_B + L_C$.

Het verschil in einduitkomst, veroorzaakt door deze twee manieren van rekenen bedroeg tot 0.06 % toe, wat niet geoorloofd is. Bij de definitieve berekening der isopyknen werd de omslachtigere methode II toegepast, terwijl dan het volume C opgeteld werd bij het kleine reservoir.

De α_p 's werden ontleend aan de bepalingen van WITKOWSKI¹⁾. De nauwkeurigheid daarvan is voor dit doel voldoende (Cf. § 10).

Volgens het in § 3 en § 5 opgemerkte zijn nog twee bijzondere correcties noodig: voor den waterdamp in het gas, en voor de verborgen schadelijke ruimte in de koppelplaatsen. Wat het eerste betreft — daar het normaalvolume in het begin met ongeveer 0.016 c.M³. per dag toenam, kon worden berekend wat het normaalvolume was op den dag van vulling (4 dagen vóór de eerste bepaling ervan). Deze waarde werd gebruikt voor de berekening der metingen bij lage temperaturen met een kleine correctie voor den druk van den waterdamp in den piezometersteel. Deze behoefde echter alleen bij de eerste drie metingen te worden aangebracht en bedroeg daarbij resp. 0.02, 0.01⁵ en 0.01 % (in de einduitkomst voor d_A). Na deze metingen werd de druk afgeblazen, terwijl het kleine reservoir koud bleef — het gas dat daarbij in het groote reservoir terugstroomde was dus ongeveer droog, en bij een volgende samenpersing was daardoor de correctie overbodig. Bij de metingen bij 20° C. werd het normaalvolume vermeerderd met het bedrag van den sinds de vulling naar binnen gekomen waterdamp. Dit was nog zoo weinig, dat ook bij den hoogsten druk geen condensatie kon optreden.

Veel belangrijker is de correctie voor het verborgen schadelijk volume bij de koppelplaatsen. Met den piezometer zonder dit schadelijk volume werden 9 punten herhaald (reeks C, zie § 7) n.l. 3 bij 20° C., 3 bij — 84° C. en 3 bij — 145° C. Het volume der verborgen ruimte moest nu zoo worden gekozen, dat de aansluiting tusschen de oude uitkomsten (reeks A) en de nieuwe bevredigend werd. Dit

1) Loc. cit.

geschiedde door er voor aan te nemen 34.1 m.M³. In tabel VI is het verschil in % tusschen de gecorrigeerde uitkomsten van reeks A en die van reeks C opgegeven.

TABEL VI.

Vergelijking reeks A (gecorr.) met reeks C.

Θ	d_A	Δpv_A in %.
+ 20°.00	32.06	0.00
+ 20°.00	40.90	- 0.01
+ 20°.00	53.76	+ 0.03
- 84°.08	79.88	+ 0.03
- 84°.08	89.57	+ 0.01
- 84°.08	97.71	- 0.02
- 145°.05	79.00	- 0.05
- 145°.05	89.26	- 0.03
- 145°.05	99.01	- 0.05

Ook bij deze laatste metingen moest nog een dergelijke kleine correctie als bij de vorige reeks worden aangebracht voor waterdamp, daar de hierbij gebruikte leerpakking eveneens niet geschikt bleek (Cf. § 4).

Later werden nog twee reeksen contrôlemetingen (D en E) verricht waarbij geen waterdamp meer naar binnen kon komen en die de juistheid der aangebrachte correctie voor het verborgen schadelijk volume nader bevestigden (zie § 7).

Hoewel bij de metingen steeds werd gestreefd naar een constante instelling (zie § 2), bleven er toch altijd kleine

verschillen in de aflezingen bij één punt over. Hierom werden bij verscheidene punten de aflezingen in twee of drie groepen gesplitst en voor elk daarvan de berekening afzonderlijk uitgevoerd. Voor de eerste reeks zijn ook de resultaten dezer afzonderlijke berekeningen opgegeven, aangeduid met a , b en c (tabel VIII).

§ 7. De resultaten voor pv_A .

In tabel VIII zijn de resultaten der verschillende metingen opgegeven. Daarin beteekent

Reeks A: de oorspronkelijke reeks metingen, gecorrigeerd voor het verborgen schadelijk volume op de wijze als in § 6 aangegeven;

Reeks B: de reeks contrôlemetingen bij 20° met een groot reservoir van 2000 c.M³;

Reeks C, D: de reeksen contrôlemetingen met denzelfden piezometer van reeks A, maar zonder verborgen schadelijk volume. Gedurende de metingen van reeks D barstte het kleine reservoir, zoodat het normaalvolume na de metingen ontbreekt;

Reeks E: als de reeksen C en D, maar met een ander klein reservoir (vervaardigd uit Jenaglas);

Reeks F: de reeks contrôlemetingen met waterstof bij 20° C., met hetzelfde toestel als bij de reeksen C en D.

Eerst zijn nog in tabel VII de uitkomsten voor het normaalvolume opgegeven. Tevens wordt voor elke reeks het aantal dagen vermeld, dat er tusschen de bepalingen vóór en na verliep, alsmede de soort pakking, die gebruikt werd.

TABEL VII.
Normaalvolume's.

Reeks.	Vóór.	Na.	Aantal dagen.	Pakking.
A.	533.18	533.63	27	Fiber.
		533.59	28	
B.	1846.54	1846.33	12	Fiber.
	1846.56		11	
C.	527.28	527.52	21	Leer.
		527.64	23	
D.	520.65	—	—	Lood.
E.	515.80	515.72	28	Lood.
F.	515.51	515.52	17	Lood.

TABEL VIII.
Waarden van pv_A bij lucht.

Reeks	Serie, N ^o .	\ominus	p	d_A	pv_A
A.	I 1	+ 20.00	28.548	26.795	1.06543
C.	XIV 4	+ 20.00	34.103	32.060	1.06371
A.	I 4	+ 20.00	34.454	32.393	1.06363
A.	I 3	+ 20.00	42.747	40.278	1.06129
C.	XIV 3	+ 20.00	42.779	40.305	1.06137
C.	XIV 2	+ 20.00	56.959	53.759	1.05952
A.	I 2	+ 20.00	57.300	54.069	1.05976
B.	XI 2	+ 20.00	57.483	54.280	1.05900
B.	XI 1	+ 20.00	61.426	57.976	1.05951
A.	III 1	- 70.099	52.347	79.124	0.66158
D.	XVI 2	- 70.114	52.810	79.883	0.66109
A.	III 2	- 70.080	58.771	89.906	0.65369

Reeks	Serie, N ^o .	\ominus	p	d_A	p^v_A
D.	XVI 1	- 70.117	58.789	90.012	0.65313
D.	XV 1	- 70.074	58.860	90.096	0.65330
A.	II 1	- 84.078	47.755	79.775	0.59862
C.	XIII 3	- 84.094	47.788	79.879	0.59825
A.	II 4	- 84.075	47.852	79.983	0.59827
D.	XVII 3	- 84.071	48.031	80.339	0.59786
C.	XIII 2	- 84.084	52.753	89.569	0.58896
D.	XVII 2	- 84.072	52.846	89.756	0.58877
A.	II 2	- 84.083	52.962	89.974	0.58864
A.	II 3 ^a	- 84.071	56.250	96.485	0.58300
A.	II 3 ^b	- 84.071	56.255	96.496	0.58298
C.	XIII 1	- 84.083	56.870	97.713	0.58201
D.	XVII 1	- 84.075	57.691	99.366	0.58059
E.	XVIII 1	- 103.483	40.760	79.936	0.50991
A.	IV 1	- 103.506	41.013	80.569	0.50904
E.	XVIII 2	- 103.489	43.411	86.412	0.50238
A.	IV 2 ^a	- 103.482	45.013	90.416	0.49784
A.	IV 2 ^b	- 103.461	45.017	90.411	0.49791
A.	IV 3 ^a	- 103.481	48.393	99.114	0.48826
A.	IV 3 ^b	- 103.459	48.397	99.084	0.48845
A.	IV 3 ^c	- 103.493	48.400	99.130	0.48825
E.	XIX 1	- 122.045	33.861	79.845	0.42409
A.	VI 1	- 122.034	34.122	80.632	0.42318
A.	VI 2	- 122.030	36.736	89.329	0.41124
A.	VI 3	- 122.035	39.458	99.023	0.39847
A.	IX 1 ^a	- 129.963	30.961	80.130	0.38639
A.	IX 1 ^b	- 129.988	30.961	80.159	0.38625
A.	IX 1 ^c	- 129.969	30.949	80.159	0.38610
A.	IX 2	- 129.971	33.458	90.020	0.37167
A.	IX 3	- 129.962	35.729	99.791	0.35804
A.	VIII 1	- 134.994	28.877	79.619	0.36269
A.	VIII 2 ^a	- 134.993	31.118	89.515	0.34757
A.	VIII 2 ^b	- 134.988	31.112	89.513	0.34757
A.	VIII 3	- 134.994	33.009	98.917	0.33370
A.	VII 1	- 139.995	27.055	80.186	0.33740
A.	VII 2	- 140.008	28.836	89.359	0.32270
A.	VII 3 ^a	- 140.000	30.174	97.153	0.31059

Reeks	Serie, N ^o .	\ominus	p	d_A	pv_A
A.	VII 3 ^b	- 139.999	30.176	97.155	0.31060
A.	VII 4 ^a	- 140.005	30.552	99.479	0.30712
A.	VII 4 ^b	- 139.995	30.552	99.451	0.30720
C.	XII 3	- 145.051	24.837	79.005	0.31437
E.	XX 1	- 145.035	25.033	80.091	0.31255
A.	V 1	- 145.041	25.041	80.195	0.31225
C.	XII 2	- 145.052	26.519	89.263	0.29709
E.	XX 2	- 145.037	26.664	90.251	0.29545
A.	V 2 ^a	- 145.046	26.721	90.673	0.29470
A.	V 2 ^b	- 145.045	26.721	90.664	0.29473
C.	XII 1	- 145.052	27.844	99.006	0.28123
A.	V 3 ^a	- 145.048	27.875	99.356	0.28056
A.	V 3 ^b	- 145.052	27.876	99.371	0.28052

Voor alle punten werd vervolgens $\frac{pv_A}{T}$ berekend. Deze uitkomsten werden groepsgewijze tot precies dezelfde temperatuur herleid. Zooals uit de tabellen blijkt behoeft maar zelden voor meer dan 0.01 gr. temperatuurverschil te worden gecorrigeerd.

In hoeverre de uitkomsten van reeks C met die van reeks A overeenkomen, is reeds in § 6 vermeld. Hoewel uit reeks C de volumecorrectie voor reeks A werd afgeleid, blijft de eerste toch als contrôle van waarde, aangezien het gelukt de 9 punten hiervan, met zeer uiteenlopende temperaturen en drukken, binnen de grenzen der waarnemingsfouten met de 9 vroegere punten in overeenstemming te brengen. De proef op de som leveren de reeksen D en E, waarbij de uiterste punten (wat betreft temperatuur en dichtheid) nog eens werden gemeten, en verder nog enkele willekeurig gekozen punten. De overeenstemming tusschen de uitkomsten hiervan en de gecorrigeerde pv_A 's van

reeks A is zeer bevredigend, zooals blijkt uit tabel IX. We mogen dus aannemen, dat de in § 6 aangenomen correctie voor het verborgen schadelijk volume alles in orde brengt.

TABEL IX.

Vergelijking Reeks A (gecorr.) met Reeksen D en E.

Reeks.	\ominus	d_A	Δpv_A in %.
D	— 70.09	90.10	+ 0.04
"	— 70.09	90.01	+ 0.04
"	— 70.09	79.88	— 0.02
"	— 84.08	99.37	+ 0.01
"	— 84.08	89.76	+ 0.02
"	— 84.08	80.34	+ 0.02
E	— 103.48	79.97	0.00
"	— 103.48	86.45	— 0.01
"	— 122.03	79.89	+ 0.04
"	— 145.05	80.14	— 0.02
"	— 145.05	90.31	0.00

§ 8. De nauwkeurigheid.

Om tot de drukken voor de isopyknen te komen werden de waarden van $\frac{pv_A}{T}$ bij constante d_A afgelezen in een $\frac{pv_A}{T} - d_A$ diagram (zie § 9). De procentische nauwkeurigheid van p bij bepaalde d_A en T zal dan dezelfde zijn als die van $\frac{pv_A}{T}$ of van pv_A . We dienen dus na te gaan hoeveel, bij een werkelijke dichtheid d_A , de voor pv_A berekende waarde

van de werkelijke kan verschillen. Wanneer nu de berekende waarde voor d_A b.v. 0.1 % te groot is, zal dit de uitkomst op 2 manieren beïnvloeden: ten eerste zal pv_A hierdoor 0.1 % te klein worden, maar in de tweede plaats wordt de pv_A nu opgegeven bij een andere d_A . Volgt het gas ongeveer de wet van BOYLE, dan zal de invloed van deze laatste omstandigheid klein zijn, maar bij de temperaturen van de hier besproken metingen kan $\frac{d(pv_A)}{d(d_A)}$ een aanzienlijke negatieve waarde aannemen, en daarbij heft het tweede deel van de fout het eerste gedeeltelijk op; bij constante d_A kan de verandering in pv_A dan belangrijk kleiner zijn dan de genoemde 0.1 %. De factor ϕ , waarmee men de fout in d_A moet vermenigvuldigen, om de overeenkomstige, hierbedoelde, fout in pv_A te krijgen, bedraagt b.v.:

bij	—	84°	en	$d_A = 99$:	$\phi = 0.87$
"	—	84°	"	$d_A = 80$:	$\phi = 0.87$
"	—	145°	"	$d_A = 99$:	$\phi = 0.44$
"	—	145°	"	$d_A = 80$:	$\phi = 0.57$

We zullen nu den invloed van de voornaamste bronnen van fouten op het eindresultaat nagaan¹⁾. Als zoodanig komen in aanmerking:

A. *Het normaalvolume.*

1. Nauwkeurigheid calibratie groot reservoir piezometer 0.025 %.
2. Verdere nauwkeurigheid in bepaling normaalvolume 0.02 %.

De fout in het normaalvolume gaat vergroot in d_A over. Noemt men de gashoeveelheid in den steel van den

¹⁾ Cf. Leiden, Comm. N°. 69, p. 10 en N°. 97a, p. 22.

piezometer V_s , en die in het kleine reservoir V_r (beide herleid op 0° , 1 atm.), dan wordt voor d_A de maximale fout $\left(1 + \frac{V_s}{V_r}\right)$ maal zoo groot als voor het normaalvolume.

B. *De hoeveelheid gas in den piezometersteel.*

1. Mede in verband met het feit, dat de temperatuur in den steel gedurende een meting meestal niet meer dan enkele honderdste graden verloopt, mag de nauwkeurigheid van de temperatuurmeting wel op 0.03 gr. worden geschat.
2. Nauwkeurigheid calibratie steel 3 m.M³.
3. „ aflezing en berekening meniscus 2 m.M³.
4. „ drukmeting 0.03 %¹⁾. Een fout in den druk heeft op 2 manieren invloed: in de eerste plaats wordt de einduitkomst voor pv_A er direct door beïnvloed, en bovendien komt er een fout door in de berekende gasinhoud van den steel. De tweede fout is ongeveer $\frac{V_s}{V_r} \times$ de eerste en werkt in dezelfde richting als deze. Daar ze niet onafhankelijk zijn, worden ze opgeteld en als één in rekening gebracht.
5. Nauwkeurigheid isotherm 20° C. 0.1 %.

C. *De hoeveelheid gas in den staalcapillair.*

1. De temperatuur veranderde in den loop van een meting meestal niet meer dan enkele tiende graden, en mag dus wel op 0.5 gr. nauwkeurig bekend worden geacht.
2. Nauwkeurigheid calibratie 3 m.M³.

1) De nauwkeurigheid in de drukmeting is hier wat kleiner genomen dan gewoonlijk geschiedt, daar het kwik bij een deel der metingen in het vernauwde stuk van het peilglas stond, waar de capillaire depressie enkele m.M. kwik kan bedragen.

D. *De hoeveelheid gas in den glascapillair van den piezometer.*

1. Neemt men de gezamenlijke maximale fout van aflezing hulpeapillair en nulpuntsdruk hulpeapillair aan als 6 m.M. (de aflezingen geschieden in m.M.), dan wordt de onzekerheid in het gemiddelde der veranderlijke temperatuur ongeveer 3 gr. De overeenkomstige fout in de einduitkomst blijft overal kleiner dan 0.01 %. Wanneer men de uitzettingscoëfficiënten van WITKOWSKI op 1 % nauwkeurig aanneemt (Cf. p. 32), dan is de hierdoor in de einduitkomst veroorzaakte fout hoogstens 0.001 %. De calibratiefout in het volume mag worden verwaarloosd, temeer daar met het verloop van de doorsnede rekening gehouden is. We nemen de maximale fout voor de glascapillair aan als 0.01 % (in d_A).

E. *De hoeveelheid gas op lage temperatuur.*

1. De onzekerheid in de temperatuur is op 0.02 gr. gesteld — de fout hierdoor bij constante d_A in de pv_A veroorzaakt, kan gemakkelijk uit het verloop der isopyknen worden afgeleid.
2. Nauwkeurigheid calibratie klein reservoir 1.5 m.M³.
3. De onzekerheid in den druk is al in B 4 opgenomen.

In tabel X is voor de vier uiterste der bepaalde punten (wanneer men die bij -70° buiten beschouwing laat), opgegeven, welke fout bij een gegeven d_A in de uitkomst voor pv_A wordt veroorzaakt door elk der genoemde partieele fouten. Voor zoover deze laatste op d_A betrekking hebben (d.w.z. alle op E 1 en het eerste deel van B 4 na), werden ze met den factor ϕ vermenigvuldigd (zie p. 46).

In de tabel is verder berekend: w , de wortel uit de som der kwadraten van de partieele fouten. Deze grootheid stelt

TABEL X.
 Nauwkeurigheid der metingen.
 (in tienduizendsten).

Θ	-84°				-145°			
	Δ	Δ^2	Δ	Δ^2	Δ	Δ^2	Δ	Δ^2
p	56		48		28		25	
d_A	97		80		99		80	
V_r	430		350		440		350	
V_s	100		180		90		180	
A 1	2.7	7.3	3.3	10.9	1.3	1.7	2.2	4.8
2	2.2	4.8	2.6	6.8	1.1	1.2	1.7	2.9
B 1	0.3	0.1	0.5	0.2	0.1	0.0	0.3	0.1
2	3.4	11.6	3.6	13.0	0.8	0.6	1.2	1.4
3	2.3	5.3	2.3	5.3	0.6	0.4	0.8	0.6
4	3.6	13.0	4.3	18.5	3.6	13.0	4.5	20.2
5	2.0	4.0	4.4	19.4	0.9	0.8	2.9	8.4
C 1	0.6	0.4	0.6	0.4	0.1	0.0	0.2	0.0
2	3.4	11.6	3.6	13.0	0.8	0.6	1.2	1.4
D 1	0.9	0.8	0.9	0.8	0.4	0.2	0.6	0.4
E 1	1.6	2.6	1.5	2.2	3.8	14.4	3.2	10.2
2	3.0	9.0	3.0	9.0	1.5	2.2	1.9	3.6
w^2		70.5	—	99.5	—	35.1	—	54.0
w	8.4	—	10.0	—	5.9	—	7.3	—
i^2	—	49.4	—	72.8	—	30.0	—	42.7
i	7.0	—	8.5	—	5.5	—	6.5	—
w'	5.0	—	5.7	—	4.3	—	5.2	—
w''	6.9	—	7.5	—	5.7	—	6.3	—

dan de waarschijnlijkste waarde van de fout in de uitkomst voor, wanneer alle partieele fouten maximaal zijn.

Voor den vorm der isopyknen in het algemeen is het onverschillig of deze betrekking hebben op de ervoor aangegeven dichtheid dan wel op een eenigszins andere. Bij het beoordeelen van dien vorm mogen we dus eenzelfde dichtheidsverandering van alle punten derzelfde isopyknen buiten beschouwing laten, dus A 1, 2 en E 2 der partieele fouten. De overblijvende fout noemen we de „isopyknefout” (i); i^2 wordt dus verkregen door w^2 met de kwadraten van A 1, A 2 en E 2 te verminderen.

Bij het vergelijken der metingen van verschillende reeksen moet het maximale verschil kleiner dan $2w$ zijn, daar sommige fouten bij beide reeksen in dezelfde grootte optreden. Zoo zullen hetzelfde zijn:

Bij de reeksen A en C: A 1, B 2, 5, C 2, E 1 (voor de helft, aangezien één weerstandsthermometer dezelfde was), E 2.

Bij de reeksen A en D: als bij A en C.

Bij de reeksen A en E: A 1, B 5, C 2. Hier werden n.l. verschillende kleine reservoirs gebruikt, dientengevolge ook verschillende gedeelte's van den steel, eveneens verschillende weerstandsthermometers.

In de tabel is onder w' opgenomen, wat in verband met het bovenstaande voor de waarschijnlijke waarde der maximale fout moet genomen worden bij de vergelijking der reeksen C en D met A, onder w'' hetzelfde voor de vergelijking van E met A. Uit de tabellen VI en IX blijkt dat inderdaad overal het verschil kleiner is dan $2w'$ resp. $2w''$, en op 2 uitzonderingen na zelfs kleiner dan w' resp. w'' .

§ 9. De vorm der isopyknen.

De voor de temperatuur gecorrigeerde waarden van $\frac{pv_A}{T}$ uit § 7 werden op groote schaal grafisch uitgezet als functie

van d_A , en de bij elkaar behorende punten door isothermen verbonden ¹⁾ (zie fig. 6). Ten behoeve van de isopyknen werden hierop de pv_A 's afgelezen voor $d_A = 80, 90$ en 99 . In plaats van 100 werd 99 genomen, omdat de dichtheid der gemeten punten in 't algemeen dichter bij 99 dan bij 100 lag, en de aflezing voor 99 dus zekerder was. Uit fig. 6 blijkt dat de aflezingen steeds zeer dicht bij de gemeten punten plaats hadden (vgl. § 2), zoodat hierdoor geen noemenswaardige fout kon ontstaan. Dat de interpolatie ook voor grooteren afstand nog geoorloofd is, blijkt b.v. uit den isotherm voor -140° , waarbij ook het punt met $d_A = 97$ werd gemeten. Dit punt werd niet op de oorspronkelijke grafiek uitgezet, maar wel op de lijn door de andere 3 punten afgelezen. Het resultaat was:

$\frac{pv_A}{T}$	volgens de meting ...	0.23337
" "	" grafiek ...	0.23341

Verschil		0.00004

Uit de afgelezen $\frac{pv_A}{T}$ werd p berekend. De uitkomsten daarvoor zijn vereenigd in tabel XI.

De vraag is nu of deze isopyknen als gekromd dan wel als geknikt-rechtlĳnig beschouwd moeten worden. Zet men de waarden van p en ω in 'een diagram uit, dan ontstaat een lijn die weinig van een rechte verschilt. Past men hierop de methode der afwijkingskromme toe (zie Hoofdstuk I § 1) tusschen de punten bij -84° en -145° , dan vindt men voor $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}^2)$ de waarden in tabel XII.

1) Op deze figuur zijn tevens de uitkomsten van WIRKOWSKI uitgezet, zie § 10.

2) Zie p. 10.

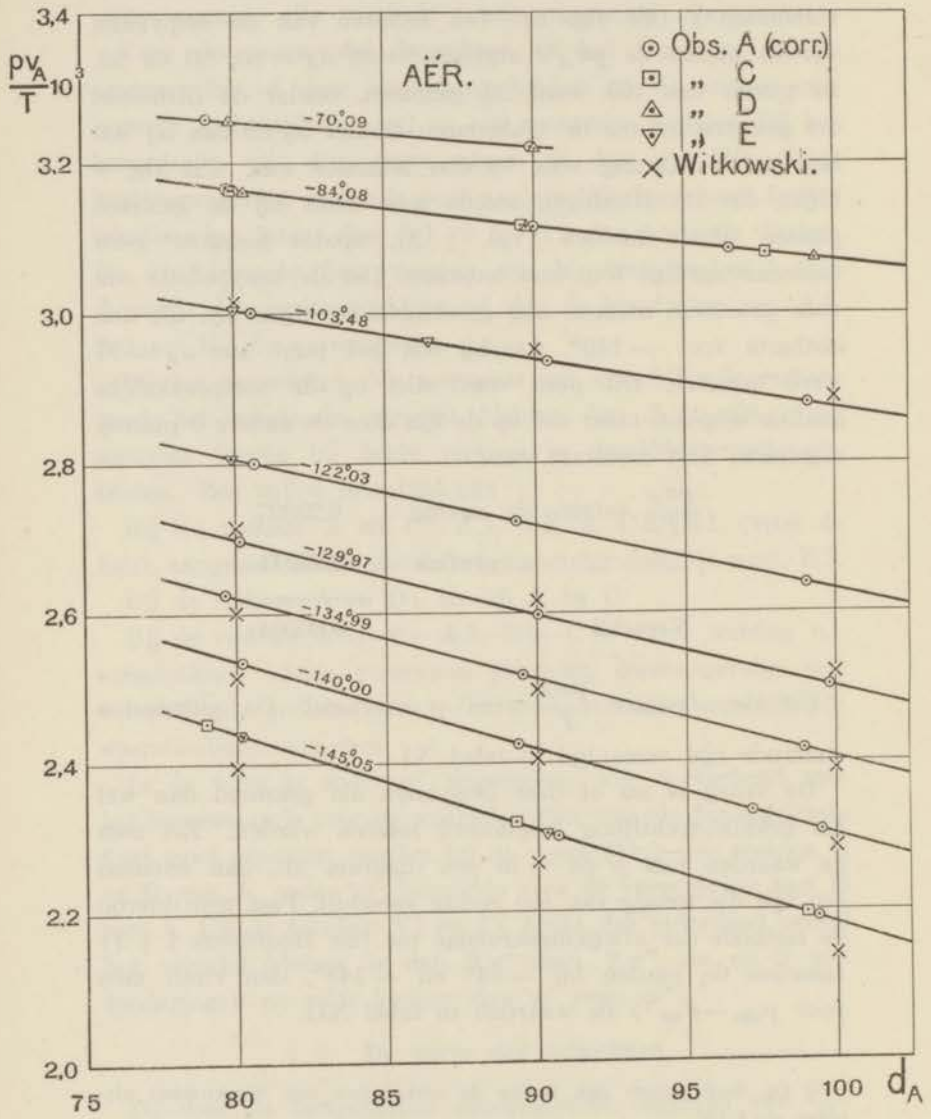


Fig. 6.

TABEL XI.

Waarden van p bij lucht.

\ominus	$d_A = 80$	$d_A = 90$	$d_A = 99$
- 70.09	52.875	58.817	—
- 84.03	47.862	52.975	57.510
- 103.48	40.785	44.845	48.355
- 122.03	33.927	36.932	39.454
- 129.97	30.907	33.456	35.552
- 134.99	28.970	31.216	33.028
- 140.00	27.014	28.954	30.477
- 145.05	25.001	26.620	27.832

TABEL XII.

Waarden van $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}$ in atm.

\ominus	$d_A = 80$	$d_A = 90$	$d_A = 99$
- 70.09	- 0.233	- 0.205	—
- 84.03	0.000	0.000	0.000
- 103.48	+ 0.197	+ 0.256	+ 0.288
- 122.03	+ 0.295	+ 0.361	+ 0.417
- 129.97	+ 0.252	+ 0.317	+ 0.380
- 134.99	+ 0.197	+ 0.247	+ 0.299
- 140.00	+ 0.119	+ 0.151	+ 0.187
- 145.05	0.000	0.000	0.000

Deze afwijkingen zijn in fig. 7 grafisch uitgezet als functie van Θ . Ze spreken ondubbelzinnig voor een regelmatige

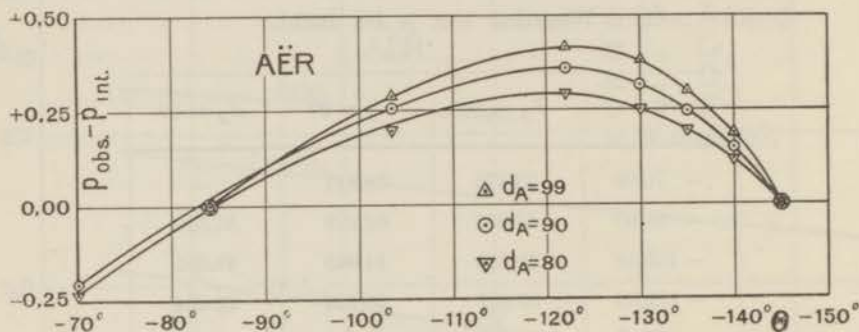


Fig. 7.

kromming der isopyknen. Men kan een continu gebogen lijn door de punten leggen, waarvan de afwijkingen overal blijven beneden het bedrag der „isopyknefout” i (zie § 8).

Deze isopyknen kunnen naar hogere temperaturen verlengd worden, wanneer men gebruik maakt van de metingen van AMAGAT (vereffend volgens de meergenoemde reeksontwikkelingen), en die van HOLBORN en SCHULTZE¹⁾. Daaruit volgen voor p de waarden, opgegeven in tabel XIII.

TABEL XIII.

Waarden van p volgens AMAGAT, HOLBORN en SCHULTZE.

Schrijver(s)	Θ	$d_A = 80$	$d_A = 90$	$d_A = 99$
AMAGAT . . .	0°	77.901	87.585	96.343
	+ 15.70	83.393	93.897	103.423
	+ 99.40	112.607	127.443	141.005
	+ 200.4	147.161	167.123	185.472
HOLBORN en SCHULTZE .	0°	77.755	87.405	96.134
	+ 50° 00	95.245	—	—

1) Loc. cit.

Wanneer men nu deze waarden combineert met de resultaten voor de lage temperaturen, en als boven de afwijkingen $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}$ bepaalt ten opzichte van een rechte door de punten bij -84° en 200° , dan vindt men de „afwijkingkrommen” van fig. 8 (druk in atm.). Ook hier laten zich continu gekromde lijnen door de punten leggen, maar geen rechten met één of twee knikken.

Tenslotte werd nog op de resultaten van tabel XII, gecombineerd met die van AMAGAT (tabel XIII) de „methode van de afgeleide” toegepast (zie Hoofdstuk I § 1). De resultaten daarvan zijn in fig. 9 weergegeven, waarbij als nauwkeurigheid van AMAGAT's metingen 0.2 % is aangenomen, voor de andere 0.07 % (gemiddelde waarde van i uit tabel X). Uit deze figuur blijkt ondubbelzinnig, dat $\frac{\Delta p}{\Delta \Theta}$ regelmatig verandert, en niet met een sprong van de eene constante waarde op de andere overgaat. Dit geldt zowel voor de metingen bij lage temperatuur als voor deze, gecombineerd met die van AMAGAT.

Op grond van dit alles kan dus de conclusie zijn, dat de isopyknen van lucht een continuë kromming vertoonen.

§ 10. Vergelijking van de resultaten met die van Witkowski.

Wanneer men de gevonden uitkomsten wil vergelijken met die van WITKOWSKI, moet men in het oog houden, dat

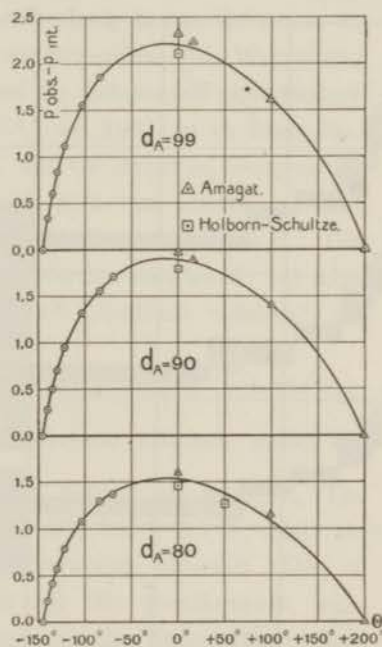


Fig. 8. Lucht.

diens bedoeling in de eerste plaats was den uitzettingscoëfficiënt bij constanten druk te bepalen¹⁾). Hiervoor heeft de absolute waarde van den druk niet nauwkeurig bekend te zijn. Deze komt wel zeer in aanmerking voor het verloop van isopyknen of isothermen.

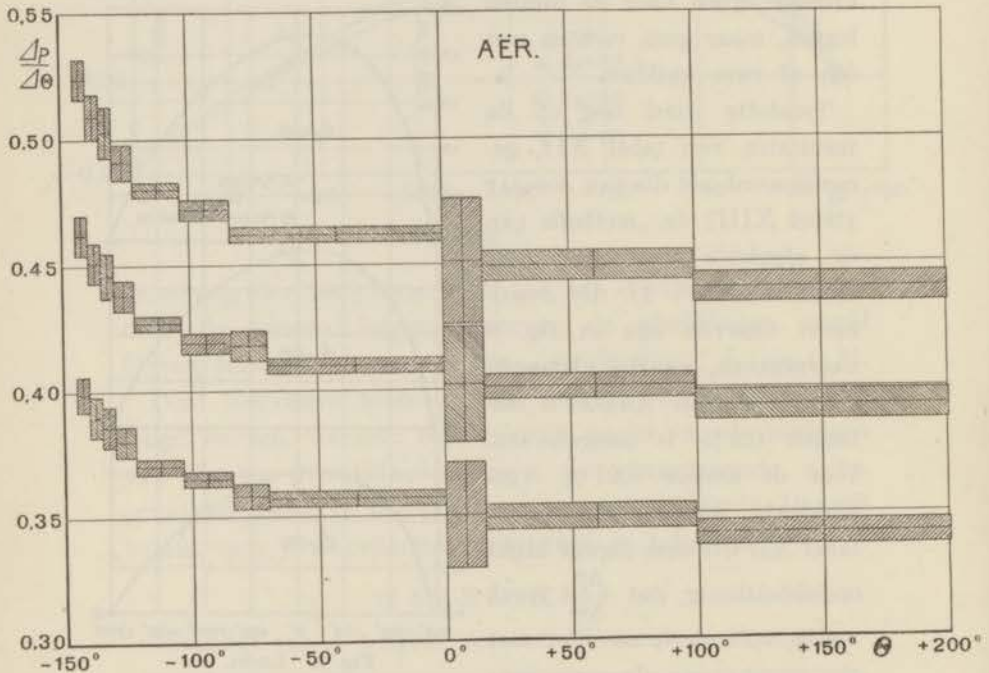


Fig. 9.

WITKOWSKI leidde den druk af uit de dichtheid van gecompriëerde lucht bij 16° C. Hij gebruikte hiervoor in de eerste plaats de methode met „constant volume”²⁾, waarbij verschillende hoeveelheden lucht telkens in hetzelfde bekende volume werden samengeperst, en tevens de meer gewone

1) Loc. cit. p. 290.

2) Loc. cit. p. 300.

methode van den gesloten manometer. Om nu hieruit den druk te berekenen waren compressibiliteitsbepalingen van lucht bij 16° C. noodig, en hiervoor werden gebruikt die van AMAGAT in 1884. Deze stemmen echter volgens § 5 niet overeen met die van 1893 (bij $15^{\circ}.7$) en wel bleken de laatste, in verband met ander materiaal, boven de eerste te verkiezen. Daarom werden de eindwaarden, die WITKOWSKI voor p_v opgeeft, omgerekend met de uitkomsten van AMAGAT in 1893, die gemakkelijk van $15^{\circ}.7$ op 16° zijn te herleiden.

Een andere moeilijkheid was, dat de drukken, volgens de twee genoemde methode's bepaald, niet met elkaar overeenstemden, maar b.v. bij 90 atm. $\frac{1}{2}\%$ verschilden ¹⁾. Dit verschil kon door WITKOWSKI niet worden verklaard; hij nam de uitkomsten van de methode met „constant volume” als juist aan.

In fig. 6 zijn nu de door WITKOWSKI gevonden (vereffende) waarden van $\frac{pv_A}{T}$ bij de thans gemetene uitgezet, nadat de p 's op de boven vermelde manier waren gecorrigeerd. De overeenstemming blijkt bij -103° nog 0.3 à 0.5 %, maar ze wordt slechter, naarmate de temperatuur afneemt. Dit is niet te verwonderen, aangezien bij dit pionierswerk van WITKOWSKI sterke schommelingen in de temperatuur nog niet konden worden vermeden. In 't bijzonder geldt dit voor de metingen in aethyleen onder lagen druk, waar WITKOWSKI zich met een constanthouden op 2 à 3 graden moest tevreden stellen ²⁾. Het verschil tusschen onze metingen en die van WITKOWSKI komt, zooals uit fig. 6 blijkt, bij -130° , -135° en -140° overeen met een temperatuurfout van hoogstens 1.2 gr. Bij -145° zijn de afwijkingen grooter. Hierbij moet

1) Loc. cit. p. 302.

2) Loc. cit. p. 305.

men echter in aanmerking nemen, dat in de vloeistof niet werd geroerd, en deze dus waarschijnlijk boven in het bad lager geweest zal zijn dan onderin, aangezien de druk onderin het grootst is. (Bij -145° komt 6 c.M. vloeistof overeen met een temperatuurverschil van ongeveer 1 gr.). Bovendien is de lucht hier dicht bij den condensatiedruk¹⁾, zoodat het heel goed mogelijk is dat de kleine pv_A 's van WITKOWSKI bij -145° te wijten zijn aan vloeistofvorming, althans in den glaseapillair van het reservoir.

Uit het bovenstaande blijkt wel, dat de metingen van WITKOWSKI niet zeer geschikt zijn om er nauwkeurige isopyknen van lucht uit af te leiden. Wanneer men deze, zooals WEISS doet, voorstelt door twee rechte lijnen die met een knik in elkaar overgaan, blijven de toevallige afwijkingen groot (voor $d_A=100$ b.v. bij -135° en -140° ongeveer $\frac{1}{2}\%$), terwijl men dan bovendien nog een belangrijke afronding van den knik moet aannemen. De bepalingen van WITKOWSKI behoeven dus aan de conclusies van § 9 niet in den weg te staan.

1) Cf. Leiden, Comm. N^o. 150b.

HOOFDSTUK III.

ISOPYKNEN VAN HELIUM.

§ 1. De keus der bepalingen.

Bij helium is men voor het berekenen van isopyknen in hoofdzaak aangewezen op de volgende metingen.

- I. KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. N^o. 102a.
(100° tot — 217°, d_A van 25 tot 55).
- II. „ „ Leiden Comm. N^o. 102c.
(— 253° en — 259°, d_A van 600 tot 800).
- III. „ „ Leiden Comm. N^o. 119.
(— 269°.8 tot — 271°.6, d_A van 700 tot 800 en 69).
- IV. HOLBORN en SCHULTZE. Ann. d. Phys. (4) 47 (1915), p. 1089.
(0°, 50°, 100°, d_A van 15 tot 50).
- V. HOLBORN en OTTO. Zs. für Phys. 10 (1922), p. 367.
(0°, 50°, 100°, d_A van 40 tot 100).

Uit de bovenstaande gegevens krijgt men voor een isopykne de meeste punten wanneer men $d_A = 46$ neemt. Verbindt men de eindpunten hiervan door een rechte, dan wordt de grootste afwijking 0.2 % (in p). Door de Leidsche punten kan men een regelmatige kromme trekken die er op 0.05 % bij aansluit. De punten van HOLBORN e. s. liggen er ongeveer 0.1 % boven. Bij de hoogere dichtheden beschikt men op

elke lijn slechts over 2 punten (waaronder boven $d_A = 680$ de vloeistofdichtheid), zoodat daaruit voor den vorm der isopyknen niets is af te leiden.

Voor verder onderzoek had ik de keus tussehen metingen, die aan bovengenoemde aansluiten, en geheel onafhankelijke. De eerste waren hier minder geschikt. Immers, bij $d_A = 46$ is de te verwachten kromming gering, en, wanneer men de dichtheden van 600—800 bij hoogere temperaturen wil meten, worden de drukken veel te groot voor de gebruikelijke toestellen. Ook het meten van punten tussehen -259° en -269° stuit op groote moeilijkheden, daar men in dit temperatuurgebied over geen vloeistof beschikt om er een cryostaat mee te vullen.

Om deze redenen werd een op zichzelf staande reeks metingen uitgevoerd bij een tussehenliggende dichtheid (165—185) en wel bij 5 temperaturen (-205° , -212° , -217° , -253° , -258°). Zeer wenschelijk zou het zijn geweest, ook tussehen -217° en -253° te meten; wegens de speciale apparatuur die bepalingen in dit temperatuurgebied noodig maken¹⁾ werden deze echter achterwege gelaten.

§ 2. De inrichting der metingen.

Over 't geheel waren de metingen op dezelfde manier ingericht als bij lucht. Dezelfde piezometer en staalcapillair, die daarbij dienst deden, werden ook hier gebruikt — het kleine reservoir had echter een volume van $2\frac{1}{2}$ c.M³.

De piezometer werd gevuld uit een busje met gecompri-meerd zuiver gas, verkregen door de verdamping van vloeibaar helium.

De metingen bij lage temperaturen hadden plaats in

1) Cf. Hfdst. IV, § 2.

vloeibare zuurstof (-205° tot -217°) en vloeibare waterstof (-252° en -258°). Vooral bij de laatste kwam het erg aan op de meting en regeling der temperatuur, aangezien bij -258° een temperatuurverschil van 0.01 gr. reeds correspondeert met een dichtheidsverandering van 1 op 1500. Ik kon gebruik maken van de platinathermometers Pt 22 en Pt 24, die enkele jaren vroeger waren gecalibreerd. Kort vóór de isopyknebepalingen werden ze door mij opnieuw op enkele punten met den heliumthermometer vergeleken — de overeenstemming tusschen de gemeenschappelijke punten dezer beide vergelijkingen was bevredigend. Het verschil in temperatuur-aanwijzing bij eenzelfde weerstand, berekend volgens deze twee calibraties, bedroeg n.l.:

	-212°	-252.5°
Pt 22....		-0.013 gr.
Pt 24....	$+0.003$ gr.	-0.006 „

Aangezien het verloop van den weerstand met de temperatuur bij platina in het gebied der gereduceerde zuurstof sterk van het lineaire afwijkt ¹⁾, werd bij de calibratietemperaturen gemeten.

De druk was bij de laagste temperaturen kleiner dan 20 atm. (tot 9 atm. toe) — hiervoor moest worden gebruik gemaakt van den open manometer van het Leidsche Laboratorium ²⁾. De aflezing van het peilglas van den piezometer geschiedde bij deze lage drukken met een kijkertje, waardoor een nauwkeurigheid van enkele tienden m.M. werd bereikt.

1) Cf. Leiden, Comm. N^o. 141, p. 9.

2) Leiden, Comm. N^o. 44, 70 etc.

Tenslotte moest bij de lagere temperaturen ook de aflezing van den manometer van de hulpecapillair met meer zorg geschieden, aangezien een afleesfout van 1 m.M. hier veel grooter invloed heeft dan bij hoogere temperatuur. Om hieraan tegemoet te komen werd erlangs een verticale spiegel met schaalverdeeling aangebracht.

§ 3. Het Normaalvolume.

De piezometer werd bij deze bepalingen nog met fiberpakking in elkaar geschroefd, omdat de oorzaak der normaalvolume-toename toen nog niet was gevonden. De uitkomsten der bepalingen van het normaalvolume waren:

Vóór de metingen (7 Juli)	510.55 c.M ³ .
Na „ „ (17 „)	510.85 „

Later werd de meting nog twee maal herhaald.

3 September	511.55 c.M ³ .
7 „	511.58 „

Uit deze metingen volgt ongeveer dezelfde toename per dag als bij de lucht-metingen werd geconstateerd ¹⁾.

Wanneer men extrapoleert naar den dag der vulling (30 Juni) vindt men voor het normaalvolume zonder waterdamp: 510.50 c.M³.

§ 4. De waarden van pv_A .

Na hetgeen hierover in het vorige hoofdstuk is gezegd, kan thans met de volgende opmerkingen worden volstaan.

De uitzettingscoëfficiënt van helium bij constanten druk verandert bij de hier beschouwde temperaturen slechts weinig — daarom was het hier bij de berekening volkomen

¹⁾ Cf. p. 27.

voldoende wanneer de glascapillair in twee stukken (in en buiten de vloeistof van den cryostaat) werd gesplitst.

Evenals bij de bepalingen over lucht moest bij de eerste metingen nog een kleine correctie voor den binnengedrongen waterdamp worden aangebracht. Het totale bedrag hiervan beïnvloedt de einduitkomst echter met minder dan 0.01 %.

Voor de berekening van het volume van het kleine reservoir bij de lage temperaturen werd gebruik gemaakt van de Leidsche bepalingen over den uitzettingscoëfficiënt van Thüringer glas ¹⁾. Daar deze echter plaats hadden bij -90° en -180° , verdient het geen aanbeveling de eruit afgeleide formule voor veel lagere temperaturen te gebruiken. Wel kan men echter zonder veel bezwaar extrapolereen, wanneer men met NERNST aanneemt, dat de uitzettingscoëfficiënt bij het absolute nulpunt = 0 wordt. Bovendien kan men dan voor het algemeene verloop der lijn nog gebruik maken van de metingen van C. LINDEMANN ²⁾, die zich tot -253° uitstrekken ³⁾.

Tenslotte dient nog vermeld, dat bij de lagere drukken de capillaire depressie van het kwik in den steel van den piezometer en het peilglas in aanmerking werd genomen.

De uitkomsten ⁴⁾ voor p_{vA} zijn vereenigd in tabel XIV. Wegens het belang van de temperatuurbepaling zijn hierin

1) Zie p. 37.

2) Phys. Zs. 13 (1912), p. 737.

3) De metingen van LINDEMANN werden door KAMERLINGH ONNES en HOLST vroeger reeds gebruikt voor de extrapolatie van den uitzettingscoëfficiënt van Jenaglas 16 III (Comm. N^o. 141a). Bij Thüringer glas heeft men nog het voordeel, dat de uitzettingscoëfficiënt veel dichter bij die van LINDEMANN's glassoort ligt.

4) Daar geen contrôlemetingen bij 20° C. werden uitgevoerd, is de mogelijkheid niet buitengesloten, dat ook bij dit toestel een verborgen schadelijk volume heeft bestaan. Misschien zal dus later hiervoor nog een correctie moeten worden aangebracht. Bij de laagste temperaturen zal deze echter in geen geval groot kunnen zijn.

TABEL XIV.

Waarden van pv_A voor helium.

Serie, N ^o .	$\ominus_{Pt\ 21}$	$\ominus_{Pt\ 22}$	p	d_A	pv_A
I 1	-205.312	-205.304	43.987	163.543	0.26896
I 2	-205.314	-205.306	47.605	175.841	0.27073
I 3	-205.314	-205.307	50.301	184.870	0.27208
II 3	-212.052	-212.054	40.113	165.724	0.24207
II 2 ^a	-212.063	-212.062	42.770	175.820	0.24326
II 2 ^b	-212.061	-212.061	42.749	175.789	0.24318
II 1 ^a	-212.061	-212.062	45.220	185.021	0.24441
II 1 ^b	-212.061	-212.062	45.220	184.980	0.24446
III 1	-217.408	-217.411	36.851	165.109	0.22017
III 2	-217.406	-217.409	38.669	174.733	0.22131
III 3 ^a	-217.405	-217.406	41.026	184.486	0.22238
III 3 ^b	-217.405	-217.406	41.018	184.448	0.22238
IV 1	-252.648	-252.657	12.411	165.820	0.074846
IV 2 ^a	-252.650	-252.659	13.196	176.087	0.074943
IV 2 ^b	-252.650	-252.659	13.197	176.067	0.074954
IV 3 ^a	-252.651	-252.663	13.903	185.278	0.075037
IV 3 ^b	-252.651	-252.663	13.902	185.276	0.075034
V 1	-258.321	-258.338	8.6142	167.891	0.051308
V 2	-258.340	-258.344	9.1678	179.347	0.051118
V 3	-258.336	-258.339	9.7233	190.695	0.051014

de temperaturen volgens elk der twee thermometers opgegeven.

De nauwkeurigheid is op dezelfde wijze nagegaan als bij de lucht-metingen. De gunstige omstandigheid, dat de fouten in d_A verkleind in pv_A worden overgebracht, heeft

men hier niet; bij de zuurstoftemperaturen (boven het BOYLE-punt) is zelfs het omgekeerde het geval.

Bovendien is de invloed van een fout in de temperatuur groter, waar weer tegenover staat dat de omstandigheden voor de gashoeveelheid in den steel gunstiger zijn (deze bedraagt hoogstens $\frac{1}{5}$ van de totale). Met dit alles rekening houdend vindt men voor $d_A=175$ (zelfde notatie als bij lucht):

	— 205°	— 258°
<i>w</i>	0.11 %	0.19 %
<i>i</i>	0.08 %	0.17 %

§ 5. De vorm der isopyknen.

Op dezelfde manier als bij lucht werden uit de waarden van tabel XIV isopyknen afgeleid. De resultaten daarvan vindt men in onderstaande tabel XV.

TABEL XV.

Waarden van p bij helium.

Serie.	\ominus	$d_A=165.$	$d_A=175.$	$d_A=185.$
I	— 205.309	44.420	47.367	50.348
II	— 212.058	39.922	42.553	45.222
III	— 217.407	36.339	38.732	41.148
IV	— 252.654	12.349	13.114	13.883
V	— 258.340	8.466	8.957	9.448

Vervolgens werd weer de methode der afwijkingkromme toegepast. De aldus gevonden punten zijn uitgezet in fig. 10.

Hieruit blijkt, dat de afwijkingen van een rechte lijn veel grooter zijn dan de bovengenoemde, te verwachten „isopykne-fout”, zoodat we kunnen besluiten dat ook de isopyknen van het gasvormige helium in het algemeen niet als rechte lijnen mogen worden opgevat. Wel kunnen, zooals in de

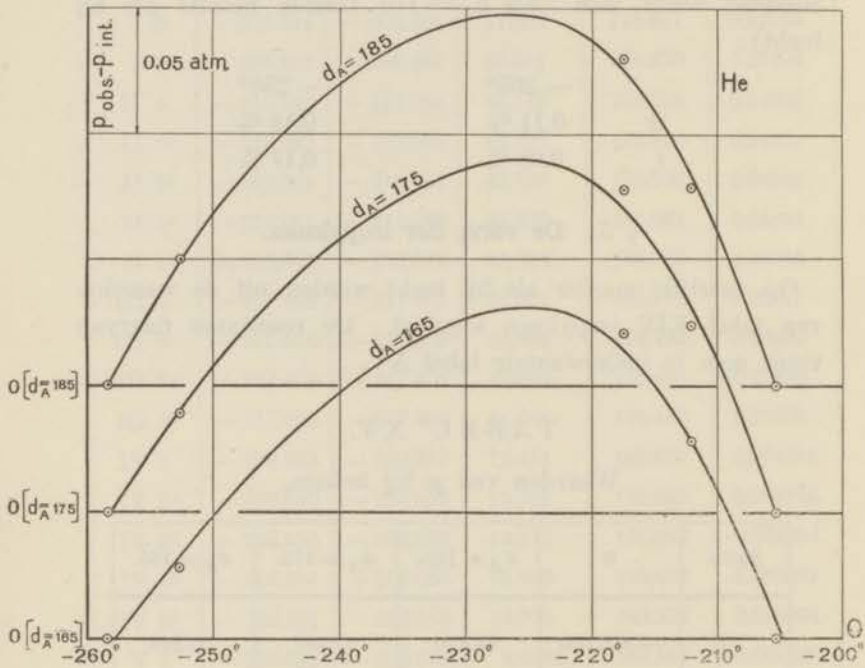


Fig. 10.

figuur geschied is, vloeiende krommen ¹⁾ getrokken worden, die binnen het bedrag der genoemde fout bij de punten aansluiten. Weliswaar zouden twee rechten een nog betere aansluiting geven, maar bij een zoo gering aantal punten is

1) De kromming is in overeenstemming met het criterium van SYDNEY YOUNG en KEESOM.

dit geen bijzonderheid. Ook deze metingen geven dus geen aanleiding, om de gebruikelijke opvatting over den vorm der isopyknen te laten varen.

§ 6. Aansluiting aan vroegere metingen.

De resultaten voor $-217^{\circ}.41$ kunnen in verband gebracht worden met de in § 1 genoemde metingen van KAMERLINGH ONNES bij $-216^{\circ}.56$. Voor de herleiding op deze temperatuur is slechts een kleine correctie in de waarde van $\frac{pv_A}{T}$ noodig. Men kan het aldus verkregen stel pv_A 's op de bekende wijze voorstellen door de ontwikkeling:

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

Hierin werd genomen:

$$A_A = 0.99949 (1 + 0.0036618 \ominus)$$

$$D_A = + 0.6809 \times 10^{-12}$$

$$E_A = - 0.9689 \times 10^{-18}$$

$$F_A = 0$$

Hierin is A_A aangenomen volgens Comm. N^o. 102a.

De waarden van D_A en E_A volgen uit de gereduceerde toestandsvergelijking VII 1¹⁾, F_A mag bij de beschouwde dichtheden = 0 genomen worden. Wanneer men nu volgens de methode der kleinste kwadraten uit de waarnemingen B_A en C_A berekent, vindt men daarvoor:

$$B_A = + 0.09709 \times 10^{-3}$$

$$C_A = + 0.00861 \times 10^{-6}$$

De vroegere metingen hadden gegeven:

$$B_A = + 0.096 \times 10^{-3}$$

1) Leiden, Comm. Suppl. N^o. 19, p. 17.

terwijl C_A was aangenomen als $+0.02$ (de dichtheden waren voor de berekening daarvan niet groot genoeg). Voor het verschil tusschen de waargenomen en berekende pv_A 's krijgt men het volgende lijstje, waarin tevens de in Comm. 102a opgegeven verschillen zijn opgenomen.

TABEL XVI.

	d_A	(Obs.-Calc.) $\times 10^{-5}$	Id. Comm. 102a.
Vroegere metingen	45.26	+ 1	+ 1
	49.61	- 3	- 3
	53.95	+ 3	+ 3
Nieuwe metingen	165.11	- 4	
	174.73	+ 3	
	184.47	0	

Verder zou men de punten bij $-252^{\circ}.6$ en $-258^{\circ}.3$ in verband kunnen brengen met de gegevens van Comm. 102c. De dichtheden zijn bij deze laatste echter zoo groot, dat men daarvoor de viriaalcoëfficiënten D_A , E_A en F_A niet meer aan de genoemde gereduceerde toestandsvergelijking VII 1 mag ontleenen. Voor het berekenen van deze coëfficiënten uit de waarnemingen is aan den anderen kant het aantal punten weer te klein en te slecht verdeeld. Van deze aansluiting is daarom afgezien.

HOOFDSTUK IV.

ISOPYKNEN VAN WATERSTOF.

§ 1. De keus der bepalingen.

Voor het nagaan van den vorm der isopyknen leent waterstof zich in 't bijzonder, aangezien over geen enkele andere stof zooveel metingen te Leiden zijn verricht. Men beschikt hiervoor n.l. over de volgende bepalingen:

- I. SCHALKWIJK. Leiden Comm. N^o. 70 cont.
(+ 20° C., d_A van 6 tot 54).
- II. KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN. Leiden Comm. N^o. 78.
(0°, d_A van 44 tot 51).
- III. KAMERLINGH ONNES en BRAAK. Leiden Comm. N^o. 97a, 99a, 100.
(+ 100° tot - 217°, d_A van 22 tot 360).
- IV. KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS. Leiden Comm. N^o. 127c.
(- 253° tot - 257°, d_A van 1 tot 8).
- V. KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN. Leiden Comm. N^o. 136a.
(- 253° tot - 258°, d_A van 790 tot 850).
- VI. KAMERLINGH ONNES, DORSMAN en HOLST. Leiden Comm. N^o. 146a.
(20°, d_A van 60 tot 80).

VII. KAMERLINGH ONNES, CROMMELIN en Mej. SMID. Comm. N^o. 146b.

(20°, d_A van 58 tot 88).

VIII. MATHIAS, CROMMELIN en KAMERLINGH ONNES. Leiden Comm. N^o. 154b.

(— 241° tot — 250°, d_A van 745 tot 30).

Verder kan men voor hogere temperaturen nog gebruik maken van de metingen van:

IX. AMAGAT. Ann. de Chim. Phys. (6) 29 (1893).

(0° tot 200°, d_A van 90 tot 980).

X. HOLBORN. Ann. d. Phys. (4) 63 (1920), p. 674.

(0° tot 100°, d_A van 14 tot 93).

Wanneer men dit materiaal nagaat, ziet men dat voor een isopykne met $d_A =$ ongeveer 90 het grootste aantal punten bekend is. Beperkt men zich tot de Leidsche metingen (+ 20° tot — 217°), dan blijkt deze isopykne van een rechte lijn maximaal ongeveer 1 % (in p) af te wijken, wat zeker te veel is om aan waarnemingsfouten te worden toegeschreven. De punten laten zich het best verbinden door een continu gekromde lijn. Neemt men de punten bij hogere temperatuur er bij, dan wordt de afwijking van een rechte lijn nog duidelijker, maar de metingen van AMAGAT en HOLBORN komen slecht met elkaar overeen, en verschillen tevens beide vrij veel met de Leidsche metingen bij 20°¹⁾. Hoe het verloop der isopykne bij de hogere temperaturen precies is, kan daardoor moeilijk worden gezegd.

Naar lagere dichtheden wordt de afwijking van een rechte lijn geringer, maar een continuë kromming blijft het meest

1) Zie dit Hfdst. § 4.

waarschijnlijk ¹⁾. Voor dichtheden hooger dan 90 beschikt men niet meer over de Leidsche metingen bij 20°, en neemt ook het aantal punten beneden 0° af. Combinatie dezer punten met de dichtheden van AMAGAT geeft echter een toenemende afwijking van een rechte.

Wanneer men isopyknen van waterstof naar lagere temperatuur wil voortzetten, zijn dus dichtheden in de buurt van 90 wel het meest geschikt, waarom deze werden gekozen. Ofschoon men voor de temperaturen tussehen —103° en —217° de gegevens kan afleiden uit de onder III genoemde bepalingen, werden toch ook in dit gebied verschillende metingen verricht. In de eerste plaats heeft men zoodoende een goede contrôle en vervolgens krijgt men hierdoor een geheel onafhankelijke *isopykne* bepaling waarbij, ter berekening van den druk, slechts over zeer kleinen afstand behoeft te worden geïnterpoleerd of geëxtrapoleerd. Bovendien komen verschillende fouten (b.v. die in de calibratie van het kleine reservoir) niet in aanmerking voor den vorm van een isopykne ²⁾, wanneer men alle punten met hetzelfde toestel en dezelfde vulling meten kan.

Om de vergelijking met de vroegere metingen te vergemakkelijken werd zooveel mogelijk op de daarbij gebruikte

¹⁾ Bij $d_A = 50$ levert ook de isotherm van KAMERLINGH ONNES en BRAAK bij 0° een punt voor de isopykne. Dit ligt echter bijna 0.2% onder de kromme, die men door de andere punten trekken kan. Reeds in Comm. N°. 101b (p. 14 noot 3) werd melding gemaakt van een klein systematisch verschil tussehen de isothermen van 0° en 100° C. eenerzijds en die van 20° C. anderzijds. Aangezien de manier waarop deze laatste bepaald werd grooter nauwkeurigheid toeliet, en deze ook herhaaldelijk door andere metingen is bevestigd, zal dit verschil wel aan den isotherm van 0° te wijten zijn. De vroegere metingen bij 0° van KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN geven bovendien een waarde voor p die ruim 0.1% boven de genoemde kromme ligt.

²⁾ Zie p. 50.

temperaturen ingesteld ¹⁾. Gemeten werd bij 6 dezer temperaturen en daarna bij 7 lagere. Eén daarvan was de kritische temperatuur, twee werden er nog daar beneden genomen, maar op voldoende afstand onder den condensatiedruk ²⁾. De dichtheden waarop zooveel mogelijk werd ingesteld bedroegen 90, 80 en 70.

§ 2. De inrichting der metingen.

De metingen hadden plaats met een piezometer van 500 cM³., door een staalcapillair van 400 mM³. verbonden aan een klein reservoir (van Jenaglas) van 5 cM³. Gedachtig aan de, bij de metingen over lucht opgedane ervaringen, was speciale zorg besteed aan het vastsoldeeren van het koppstuk aan den piezometer en van de overpijpjes aan den staalcapillair, om zooveel mogelijk het ontstaan van „verborgen schadelijke ruimte's" tegen te gaan. Uit contrôle-metingen bij 20° C. bleek dat dit doel was bereikt. In onderstaande tabel is het verschil tusschen de gemeten pv_A 's en de volgens de formule van Comm. N^o. 146b berekende aangegeven.

TABEL XVII.

Waterstof. Contrôlemetingen bij 20° C.

d_A	$pv_{A \text{ obs.}}$	$pv_{A \text{ calc.}}$	Δpv_A in %.
24.990	1.09049	1.08984	+ 0.06
48.064	1.10718	1.10718	0.00

¹⁾ Dit gelukte op enkele honderdste graden nauwkeurig. Tengevolge van een vergissing wijkt één temperatuur (—204°) echter ½ graad af, zoodat hierbij een directe vergelijking niet mogelijk is.

²⁾ C. f. Leiden, Comm. N^o. 152a.

Verder werd de piezometer met loodpakking in elkaar geschroefd — de uitkomsten voor het normaalvolume waren bij deze metingen dan ook bevredigend, zooals uit onderstaande tabel blijkt.

TABEL XVIII.

Normaalvolume's Waterstof.

27 November	Vóór de metingen	524.41
29 November	Vóór de metingen	524.39
20 December	Na Serie XI	524.30
23 Januari	Vóór Serie XII	524.35
15 Februari	Na de metingen	524.26
20 Februari	Na de metingen	524.27
Gemiddeld.....		524.33

De vulling met waterstof had op de volgende manier plaats. In een glazen bolletje, dat zich bevindt binnen een vacuümglas met vloeibare waterstof onder gereduceerden druk, laat men (reeds zeer zuivere) waterstof condenseeren. Dit bolletje wordt nu met de pompinrichting, waaraan zich de leeggepompte piezometer bevindt, verbonden. Van de verdampende waterstof wordt het eerste gedeelte weggepompt en het middelste deel gebruikt om het toestel eerst eenige malen te spoelen en daarna te vullen. Men zorgt dat na de vulling nog een hoeveelheid vloeistof aanwezig is, om te voorkomen dat eventueel nog aanwezige kleine onzuiverheden mee zouden verdampen.

De metingen bij $-103^{\circ}.5$ en -140° hadden plaats in vloeibare aethyleen, die tusschen -183° en -217° in vloeii-

bare zuurstof. Voor de lagere temperaturen, die ik noodig had, kon een cryostaat van den gewonen vorm niet dienst doen, daar men in dat gebied over geen vloeistof beschikt. Bij deze temperaturen gebruikt men daarom in het Cryogeen Laboratorium den waterstofdampcryostaat waarin de constante temperaturen door gasvormige waterstof worden teweeggebracht. Vooral na de nieuwste wijzigingen is deze ook voor isothermbepalingen zeer geschikt geworden.

De inrichting van dezen cryostaat is in fig. 11 weergegeven ¹⁾. De weg, dien het waterstofgas aflegt, is door pijlen aangeduid, en bovendien door de letter *b* met, in volgorde, de indices 1—12. Onder een kleinen overdruk treedt het gas bij *b*₁ het eerste vacuumglas *V* binnen, wordt hier eerst voorgekoeld in een regeneratorspiraal en komt daarna uit onder de vloeibare waterstof, die *V* tot halverwege vult. Het borrelt door de vloeistof heen en wordt daarna nog verder afgekoeld in een spiraal, die zich geheel onder de vloeistof bevindt. Vervolgens komt het, wat beneden de verlangde temperatuur, in het vacuumglas *B*, de eigenlijke cryostaat. Door een automatisch regelende verwarming wordt het gas hier in de ruimte's *E*₁ en *E*₂ op de gewenschte temperatuur gebracht. Hiervoor dient een heliumthermometer, waarvan het reservoir *H*_r door een staalcapillair *C*₂ verbonden is met een kwikmanometer, en die, op de in de teekening aangegeven manier, den stroom door een verwarmingsdraad *W*₁ beurtelings verbreekt en sluit. De constante temperatuur wordt nu door dit gas verwezenlijkt in de experimenteerruimte *E*, die zich bevindt binnen een koperen kast, waarlangs het gas eenige malen op en neer stroomt

1) Voor een uitvoerige beschrijving zie Leiden, Comm. N^o. 151a en 154c.

2) Beide glazen *B* en *V* zijn omgeven door grootere *B*₁ en *V*₁, gevuld met vloeibare lucht.

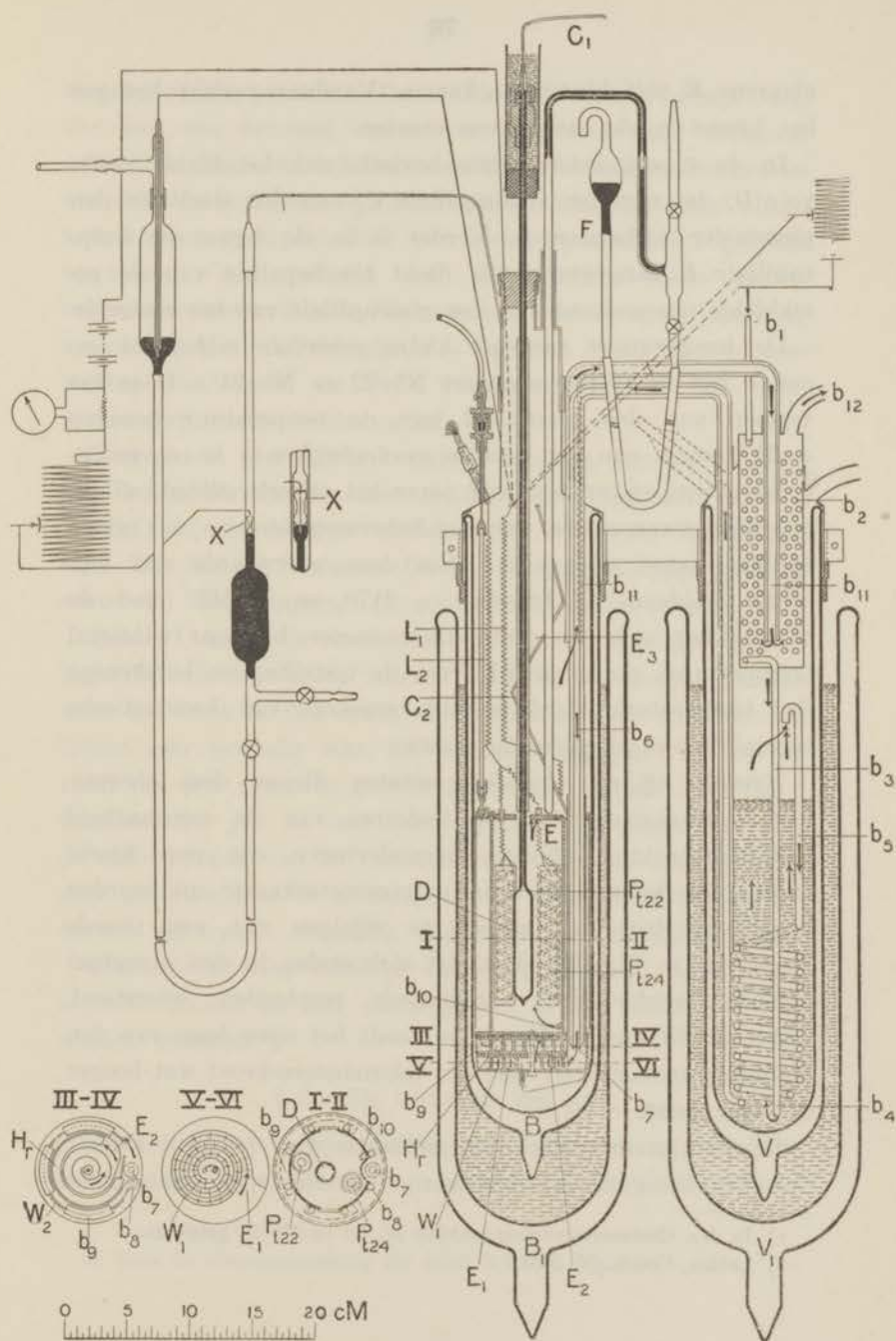


Fig. 11.

alvorens *E* zelf binnen te komen. Vandaar verlaat het gas het toestel op de aangegeven manier.

In de experimenteerruimte bevindt zich het kleine reservoir *D*, dat met den staalecapillair *C*₁ aan den steel van den piezometer verbonden is. Verder is in de figuur de hulp-capillair *F* aangegeven, die dient ter bepaling van de gemiddelde temperatuur van den glascapillair van het reservoir.

De temperatuur van het kleine reservoir zelf werd gemeten met de Pt-thermometers N^o. 22 en N^o. 24¹). Daar het verloop van den weerstand met de temperatuur beneden —217° sterk van het lineaire gaat afwijken²) is een nauwkeurige temperatuurbepaling (over het geheele gebied) alleen mogelijk, wanneer de weerstandsthermometers op een groot aantal punten zijn geijkt. Aan deze voorwaarde was hier echter voldaan — tusschen —217° en —243° had de vergelijking met den heliumthermometer bij een twintigtal temperaturen plaats gehad. Voor de instelling en berekening der temperatuur werd gebruik gemaakt van kwadratische formule's met afwijkingskrommen.

Evenals bij de vloeistoferyostaten dienen deze thermometers tevens voor het controleeren van de constantheid der temperatuur. Kleine veranderingen die nog hierin overblijven kunnen van de galvanometerkamer uit worden opgeheven door den stroom te wijzigen van een tweede stookdraadje *W*₂ (fig. 11), dat zich onder in den cryostaat bevindt, achter den automatisch regelenden weerstand. Wanneer dit niet voldoende is wordt het open been van den heliumthermometer *H*_r met een micrometerschroef wat hooger of lager gezet.

Bij het grootste deel der metingen was de druk kleiner dan 20 atm., zoodat hiervoor weer de open manometer

1) In den vloeistof-cryostaat werden N^o. 23 en N^o. 27 gebruikt.

2) Leiden, Comm. N. 152c.

moest worden gebruikt. De inrichting hiervan brengt mee, dat men een eenmaal ingestelden druk niet naar willekeur geleidelijk kan veranderen, zoodat de vroeger beschreven methode ter bereiking van constante dichtheden ¹⁾ hier alleen kan worden toegepast door van een hulpmanometer gebruik te maken. Als zoodanig deed een van te voren geijkte metaalmanometer dienst. Hiermee had dan eerst de instelling op constante dichtheid plaats — daarna werd uit de aanwijzing van dezen de druk berekend, die op den open manometer moest worden gezet.

Wegens de zeer uiteenlopende drukken konden niet bij alle temperaturen de drie gewenschte dichtheden worden bereikt: bij de hoogste ontbreekt $d_A = 90$, bij de laagste $d_A = 70$. Om de interpolatie te vergemakkelijken werden echter bij elke temperatuur minstens 3 punten gemeten.

Verder waren de metingen zelf op soortgelijke manier ingericht als bij lucht. Alleen werd bij de laagste punten waar het kwik in den steel voor kleine temperatuurschommelingen zeer gevoelig was, het aantal aflezingen van top en rand van den meniscus grooter genomen. Grafieken als fig. 4 bewijzen dat ook in den damperystaat de piezometer snel de aanwijzingen van de thermometers volgt, zoodat het alleszins geoorloofd is de aflezingen van piezometer en thermometers gedurende eenzelfde tijdsverloop te middelen.

Tenslotte zij nog vermeld dat de punten bij -217° ter contrôle zoowel in den vloeistof- als in den damperystaat werden gemeten ²⁾.

§ 3. De waarden van pv_A .

Na het in de vorige hoofdstukken gezegde, valt over de berekeningen weinig meer op te merken. Vermelding dient

1) Zie Hfdst. II, § 2.

2) Voor de overeenstemming zie tabel XXI en fig. 12.

echter dat bij deze kleine dichtheden de berekening van de hoeveelheid gas in den glaseapillair aanzienlijk kon vereenvoudigd worden. Voor den gemiddelden uitzettingscoëfficiënt bij constanten druk mag men hier n.l. 0.00366 aannemen en daardoor vindt men het volume V_0 van het gas bij 0° C., en denzelfden druk als bij de lage temperatuur, uit de formule:

$$V_0 = \frac{p'_0}{p'} V_t$$

waarin V_t het volume van het gas bij de lage temperatuur voorstelt, p' de druk van den hulpecapillair en p'_0 de nul-puntsdruk daarvan.

De uitkomsten voor pv_A zijn in onderstaande tabel verenigd. In de tweede kolom is daarbij tevens de vloeistof of het gas dat den cryostaat vulde aangegeven.

TABEL XIX.

Waarden van pv_A bij waterstof.

Serie, N ^o .	Vulling cryostaat.	\ominus	p	d_A	pv_A
VIII 3	vloeib. C ₂ H ₄	- 103.568	38.414	60.244	0.63763
2	"	.571	45.000	70.287	0.64023
1	"	.578	51.489	80.036	0.64332
IX 3	"	- 139.894	29.800	60.158	0.49537
2	"	.894	35.132	70.605	0.49758
1	"	.891	40.172	80.493	0.49907
III 4	vloeib. O ₂	- 182.731	20.159	61.569	0.32742
3	"	.743	22.995	70.283	0.32718
6	"	.748	23.010	70.302	0.32730
5	"	.744	26.255	80.270	0.32708
2	"	.745	26.281	80.342	0.32711
1 ^a	"	.727	29.530	90.315	0.32696
1 ^b	"	.730	29.530	90.315	0.32696
IV 3	"	- 203.961	16.970	69.987	0.24247

Serie, N ^o .	Vulling cryostaat.	ϵ	p	d_A	pv_A
IV 4	vloeib. O ₂ .	- 203.963	19.335	80.147	0.24124
1	"	.977	21.764	90.684	0.24000
VI 4	"	- 212.729	14.571	70.275	0.20735
3	"	.737	16.539	80.416	0.20567
2	"	.731	18.443	90.453	0.20390
V 3	"	- 217.319	13.288	70.331	0.18894
2	"	.319	15.052	80.463	0.18707
1 ^a	"	.309	16.814	90.791	0.18519
1 ^b	"	.321	16.812	90.817	0.18512
XVIII 3	gasv. H ₂	.321	13.199	69.827	0.18902
2	"	.320	14.875	79.453	0.18721
1	"	.322	16.558	89.340	0.18534
XVII 4	"	- 225.368	10.898	69.579	0.15663
2	"	.357	12.424	80.617	0.15411
1	"	.370	13.685	90.071	0.15195
XVI 3	"	- 231.383	9.4717	72.043	0.13147
2	"	.382	10.2912	79.429	0.12956
1	"	.383	11.4025	89.912	0.12682
XIII 2	"	- 236.281	8.2978	75.033	0.11059
3 ^a	"	.279	8.6632	79.244	0.10933
3 ^b	"	.275	8.6636	79.211	0.10937
1	"	.280	9.4962	89.201	0.10646
XIV 3	"	- 238.288	8.0829	80.299	0.10066
2	"	.287	8.3096	83.290	0.099766
1	"	.288	8.7146	88.857	0.098074
XV 4 ^a	"	- 239.904	7.5117	79.878	0.094039
4 ^b	"	.901	7.5118	79.872	0.094048
2	"	.913	7.8434	84.877	0.092409
3 ^a	"	.903	8.1546	89.602	0.091009
3 ^b	"	.901	8.1544	89.596	0.091012
XIX 3 ^a	"	- 241.873	6.8211	79.518	0.085780
3 ^b	"	.873	6.8204	79.531	0.085757
2 ^a	"	.882	7.1173	84.726	0.084004
2 ^b	"	.880	7.1184	84.727	0.084016
1	"	.869	7.3757	89.363	0.082536
XX 3 ^a	"	- 243.883	6.1908	80.752	0.076665
3 ^b	"	.883	6.1919	80.732	0.076698
2 ^a	"	.879	6.3924	85.053	0.075158
2 ^b	"	.874	6.3929	85.042	0.075174
1 ^a	"	.879	6.6043	89.825	0.073524
1 ^b	"	.880	6.6041	89.820	0.073526
4	"	.881	6.6187	90.213	0.073367

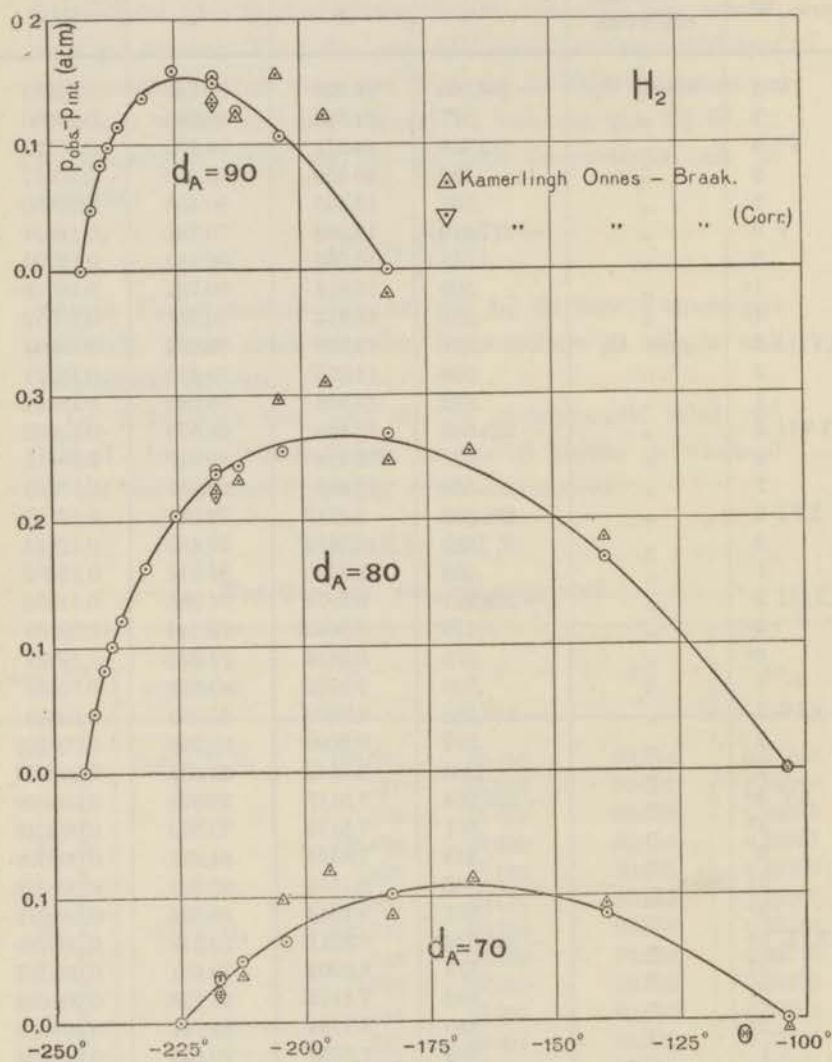


Fig. 12.

Wanneer men de nauwkeurigheid der metingen op de vroeger aangegeven manier ¹⁾ nagaat, vindt men daarvoor bij de gemiddelde dichtheid 80:

— 104°	$i = 0.06\%$	$w = 0.08\%$
— 244°	$i = 0.12\%$	$w = 0.12\%$

§ 4. De vorm der isopyknen.

De uitkomsten der vorige § werden groepsgewijze tot dezelfde temperaturen herleid, en wel die van — 103°.5 tot en met — 217° op de temperaturen der metingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK, teneinde deze met de nieuwe te kunnen vergelijken ²⁾. Hiertoe werden uit de voorloopige isothermen de waarden van $\left(\frac{\Delta p v_A}{\Delta \Theta}\right)_{d_A \text{ const.}}$, telkens tusschen twee opeenvolgende temperaturen, afgeleid — daar de herleiding nooit over een grooteren afstand dan 0.05 gr. behoefde te geschieden, was dit volkomen geoorloofd.

De aldus verkregen waarden van $p v_A$ werden als functie van d_A uitgezet en op deze isothermstukken de waarden voor $d_A = 70, 80$ en 90 afgelezen. Men krijgt dan voor deze isopyknen de in tabel XX opgegeven waarden van p .

Wanneer men op deze uitkomsten de methode der afwijkingskromme toepast, krijgt men de in fig. 12 uitgezette waarden voor $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}$ ³⁾. Deze punten wijzen weer ondubbelzinnig op een continuë kromming der isopyknen.

Dit blijkt ook uit fig. 13, die de waarden van $\frac{\Delta p}{\Delta \Theta}$ voor deze metingen (dus bij $d_A = 70, 80, 90$) aangeeft ⁴⁾. Evenals

1) Zie Hfdst. II, § 8.

2) Zie echter noot 1 op p. 72.

3) Zie p. 10. In deze figuur zijn tevens de waarden aangegeven die uit de metingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK volgen. Zie § 5.

4) De uitkomsten voor — 217° zijn bij deze berekening gemiddeld.

TABEL XX.

Waarden van p bij waterstof.

\ominus	$d_A = 70.$	$d_A = 80.$	$d_A = 90.$
— 108.55	44.821	51.474	
— 139.85	34.816	39.920	
— 182.75	22.906	26.165	29.419
— 203.97	16.970	19.298	21.609
— 212.74	14.516	16.454	18.357
— 217.33 liq.	13.228	14.969	16.672
— 217.33 vap.	13.227	14.965	16.666
— 225.36	10.959	12.339	13.681
— 231.39		10.3495	11.409
— 236.28		8.7287	9.5617
— 238.29		8.0593	8.7953
— 239.91		7.5173	8.1769
— 241.87		6.8497	7.4097
— 243.88		6.1536	6.6113

bij lucht (fig. 9) is hier weer aan weerszijden van de experimenteele waarde aangegeven, hoe groot de speling daarin ongeveer kan zijn in verband met de nauwkeurigheid der metingen.

Verder kan men de uitkomsten van Tabel XX combineren met de in § 1 onder VII, IX en X genoemde metingen ¹⁾.

¹⁾ De onder VIII genoemde metingen hebben weliswaar ook betrekking op dampdichtheidsbepalingen in de nabijheid van deze d_A 's, maar de afleiding van p wordt hierbij zeer onzeker. Men moet n.l. p berekenen uit de temperatuur der coëxisterende fasen en deze weer bepalen uit de gegeven waarde der dampdichtheid.

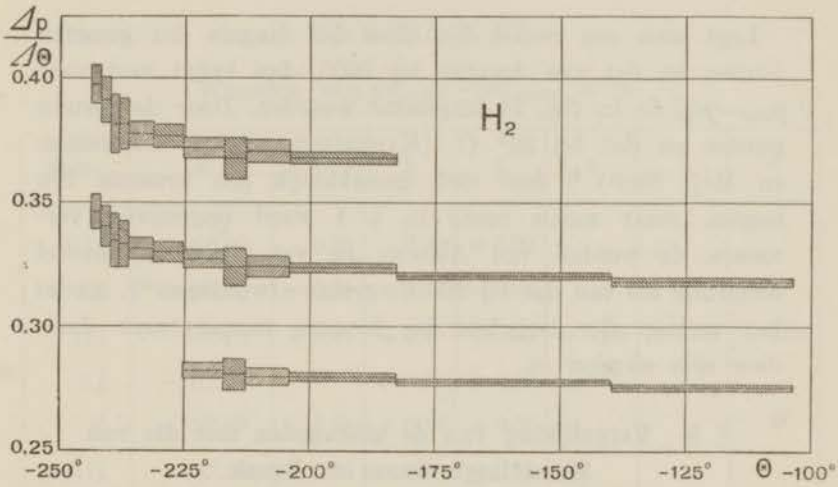


Fig. 13.

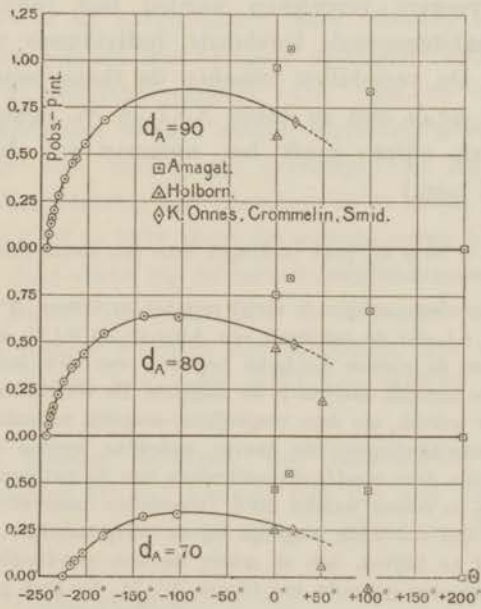


Fig. 14.

Legt men een rechte lijn door het laagste der gemeten punten en dat van AMAGAT bij 200°, dan krijgt men voor $p_{\text{obs}} - p_{\text{int}}$ de in fig. 14 uitgezette waarden. Door de nieuwe punten en dat bij 20° C. (KAMERLINGH ONNES, CROMMELIN en Mej. SMID) ¹⁾ laat zich gemakkelijk een kromme lijn leggen, maar zooals reeds in § 1 werd opgemerkt, vertoonen de punten van AMAGAT en van HOLBORN, zoowel onderling als van dat bij 20° C. groote afwijkingen ²⁾, zoodat het verloop der isopykne bij hoogere temperaturen daardoor zeer onzeker is.

§ 5. Vergelijking van de uitkomsten met die van Kamerlingh Onnes en Braak.

Voor 5 temperaturen konden de nieuwe metingen dadelijk met de vroegere vergeleken worden met behulp van de, voor de laatstgenoemde berekende, individueele viriaalcoëfficiënten ³⁾. De verschillen tusschen de thans bepaalde en de berekende pv_A 's zijn in tabel XXI in % opgegeven. (De bovenste rij cijfers geeft het nummer van het punt in tabel XIX aan.)

1) Bij $d_A = 90$ is dit punt verkregen door een kleine extrapolatie (over $2\frac{1}{2}$ atm.).

2) Deze conclusie schijnt in strijd met het in Comm. N°. 146b (p. 19) opgemerkte, n.l. dat de metingen van AMAGAT op 0.1 % zouden overeenstemmen met de nieuwe Leidsche bepaling van den isotherm van H_2 bij 20° C. De oorzaak daarvan is de volgende. De verschillende isothermen van AMAGAT werden, om deze vergelijking mogelijk te maken, voorgesteld door reeksontwikkelingen, die daarna onderling werden vereffend. De aansluiting van deze vereffende isothermen met de metingen van AMAGAT bij 100 atm. is echter minder goed (verschillen tusschen obs.—calc. tot 0.5 % toe). Om zoo dicht mogelijk bij de oorspronkelijke waarnemingen van AMAGAT te blijven, heb ik echter de niet vereffende, individueele viriaalcoëfficiënten gebruikt van Comm. N°. 71, die geen grooter verschil dan 0.1 % geven met de gemeten punten bij 100 atm.

3) Leiden, Comm. N°. 100a.

TABEL XXI.

Waarden van $pv_{A \text{ obs.}} - pv_{A \text{ calc.}}$ in %.

Serie.	\ominus	1	2	3	4	5	6
VIII	- 103.55	0.00	0.00	+ 0.09			
IX	- 139.85	- 0.04	+ 0.04	- 0.06			
III	- 182.75	+ 0.06	+ 0.10	+ 0.05	+ 0.04	+ 0.08	+ 0.09
VI	- 212.74		+ 0.01	+ 0.10	+ 0.07		
V	- 217.33	+ 0.10	+ 0.12	+ 0.08			
XVIII	- 217.33	+ 0.08	+ 0.10	+ 0.08			

Men moet er bij bovenstaande tabel rekening mee houden, dat de temperaturen der vroegere metingen bepaald werden met een waterstofthermometer. Om deze op de absolute schaal te herleiden werden zekere correcties gebruikt ¹⁾, die later echter door betere zijn vervangen ²⁾. Bij de meeste punten is het verschil dat daardoor in \ominus wordt veroorzaakt gering, maar bij -217° stijgt de waarde ervan tot 0.014 gr., zoodat het daar dicht bij de nauwkeurigheidsgrens der waarnemingen komt. Berekent men de vroegere temperaturen volgens de nieuwe waarden der correcties, dan moet bij de laatste twee rijen van tabel XXI nog 0.03 % worden opgeteld.

Ook de andere metingen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK (beneden 0° C.) kunnen met die van dit hoofdstuk vergeleken worden, wanneer men ze uitzet op de grafieken

1) Leiden, Comm. N^o. 101b.

2) Leiden, Comm. N^o. 156a.

voor de afwijkingskrommen¹⁾. Terwijl in tabel XXI bijna alle afwijkingen positief zijn, blijkt thans uit fig. 12, dat er bij -195° en -205° vrij aanzienlijke negatieve verschillen optreden. Over het algemeen kan men dus de verschillen tusschen de oude en de nieuwe metingen niet systematisch noemen. Wel is dit het geval, wanneer men de metingen bij eenzelfde temperatuur vergelijkt, vooral van -183° af. Hieruit zou volgen dat de oorzaak der verschillen vooral in de temperatuurbepaling moet worden gezocht.

1) Zie fig. 12. Hierop zijn de punten bij -217° , die berekend werden met de nieuwe correcties voor de abs. schaal, aangegeven als: „KAMERLINGH ONNES en BRAAK (corr.).”

STELLINGEN.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

STELLINGMA

STELLINGEN.

I.

De opvatting van WEISS, dat de isopyknen van gassen en vloeistoffen geknikte rechte lijnen zouden zijn, vindt niet voldoende steun in de experimenten.

II.

De compressibiliteitsbepalingen van REGNAULT voor lucht geven te groote waarden.

III.

Het is minder juist om met BENEDICKS het principe van LE CHATELIER—BRAUN een noodzakelijke voorwaarde voor stabiel evenwicht te noemen.

BENEDICKS, *Zs. für Phys. Chem.* 100 (1922), p. 42.

IV.

De methode volgens welke KEYES e. s. de nauwkeurigheid der waterstofisothermen van KAMERLINGH ONNES en BRAAK nagaan, is onjuist.

KEYES, TOWNSHEND and YOUNG, *Journ. of Mathem. and Phys.* 1 (1922), p. 263.

V.

De temperatuurschaal der P. T. R. geeft bij -50° C. waarschijnlijk te lage waarden.

Cf. Leiden Comm. N^o. 148a, p. 10.

VI.

Dat de eigenaardige afwijkingen, die de experimenteele „rechtlijnige diameter” vertoont in de nabijheid van het kritisch punt, aan condensatie in de damruimte zou te wijten zijn, is bij de bepalingen over waterstof niet waarschijnlijker dan bij de vroegere.

Leiden Comm. N^o. 154b.

VII.

Metaal verdient als piezometerpakking den voorkeur boven andere tot nu toe gebruikte stoffen.

VIII.

Het BOYLE-punt van helium ligt waarschijnlijk boven $-252^{\circ}.5$ C.

IX.

De beschouwingen van ASHWORTH over het ferromagnetisme zijn onbevredigend.

ASHWORTH, Phil. Mag. (6) 43 (1922), p. 401.

X.

Door PORTER en HEDGES is terecht critiek geoeffend op de theorie van BURTON over de ruimtelijke verdeeling der stof in colloïdale oplossingen.

BURTON, *The physical properties of colloidal solutions* (1921), p. 87.

PORTER and HEDGES, *Phil. Mag.* (6) 44 (1922), p. 641.

XI.

Het is gewenscht reeds op de middelbare scholen meer den nadruk te leggen op den graad van nauwkeurigheid, waarmee physische berekeningen behooren te geschieden.

