

Leeskamer Boscha.

ONDERZOEKINGEN OVER GASSEN ONDER ZEER
LAGEN DRUK EN BIJ LAGE TEMPERATUUR IN
VERBAND MET DE GASTHERMOMETRIE
BENEDEN HET KOOKPUNT VAN HELIUM



G. SCHMIDT

Universiteit Leiden



1 481 378 1

eigendom van Leeskamer Doncha.



ONDERZOEKINGEN OVER GASSEN ONDER ZEER
LAGEN DRUK EN BIJ LAGE TEMPERATUUR IN
VERBAND MET DE GASTHERMOMETRIE
BENEDEN HET KOOKPUNT VAN HELIUM



kast dissertaties

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



ONDERZOEKINGEN OVER GASSEN ONDER ZEER
LAGEN DRUK EN BIJ LAGE TEMPERATUUR IN
VERBAND MET DE GASTHERMOMETRIE
BENEDEN HET KOOKPUNT VAN HELIUM

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS Dr J. A. J. BARGE, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 7 APRIL 1938,
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR,

DOOR

GERRIT SCHMIDT,

GEBOREN TE APELDOORN.



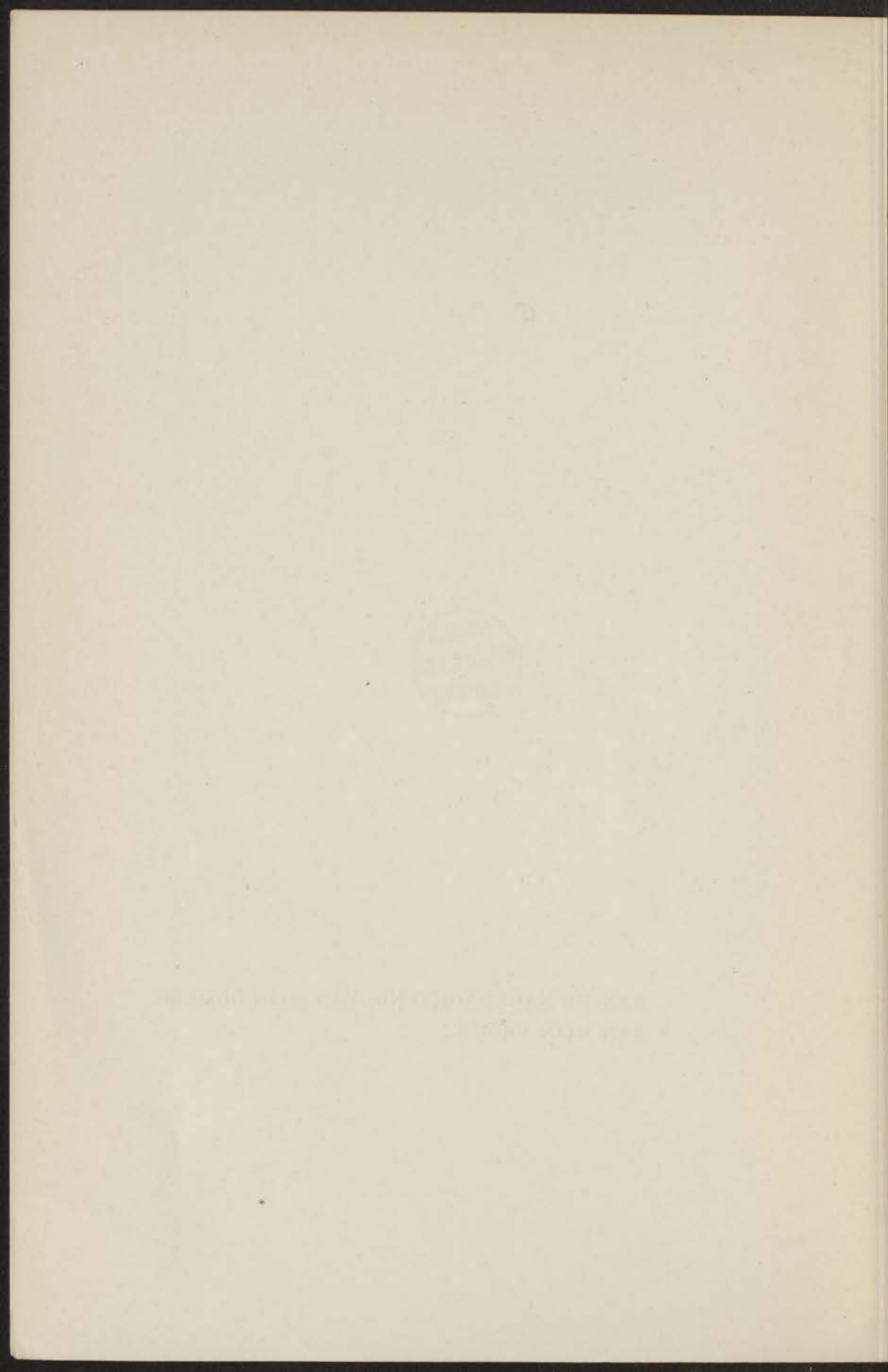
BOEKZELFDE...
IN...
MET DE...
VAN HELM...

...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...

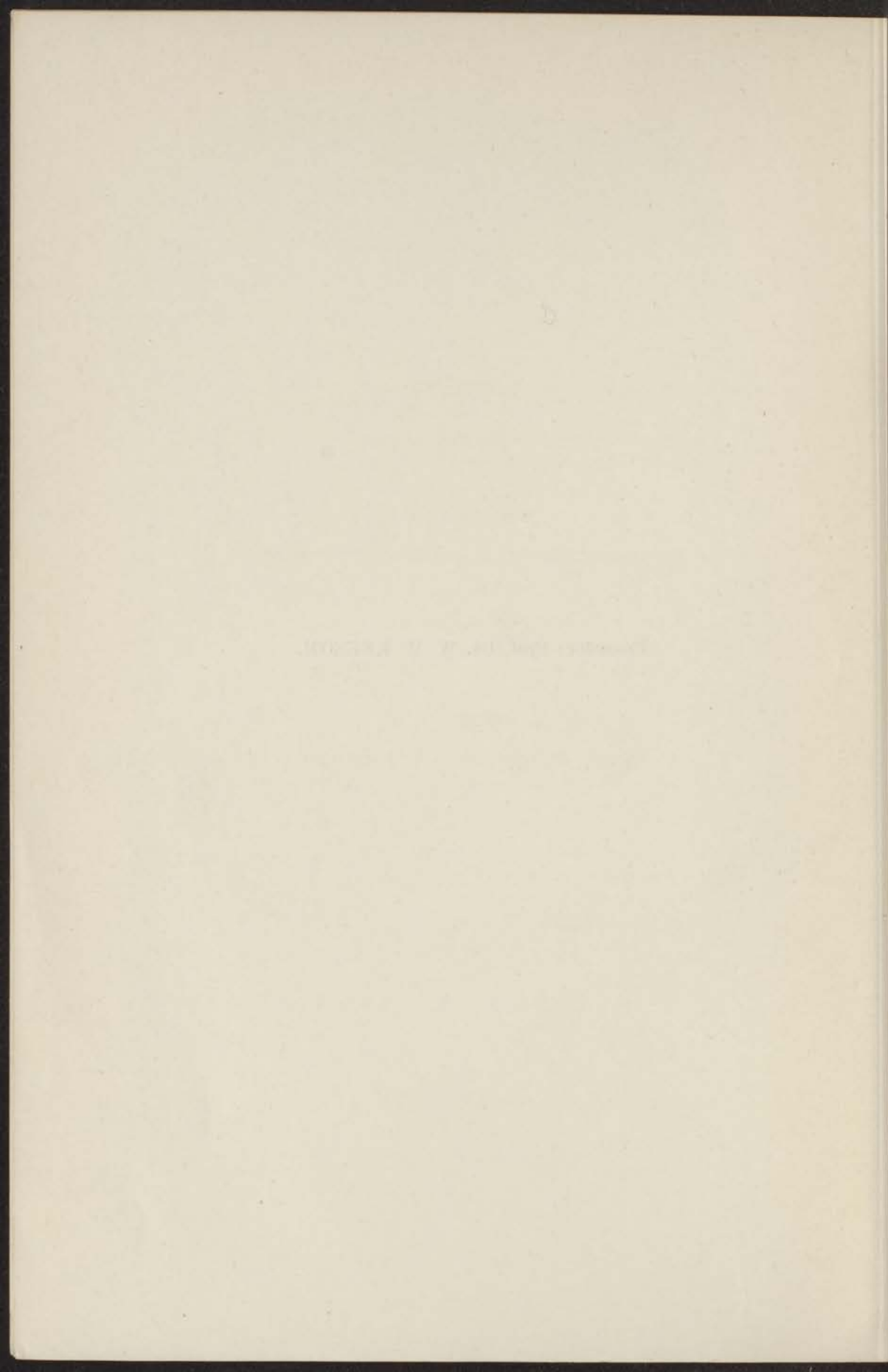




AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN OUDERS.
AAN MIJN VROUW.



Promotor: Prof. Dr. W. H. KEESOM.



INHOUD.

INLEIDING.

| | Blz. |
|--|------|
| § 1. De heliumthermometrie beneden 4.2°K | 1 |
| § 2. Doelstelling van dit proefschrift | 6 |

HOOFDSTUK I.

De temperatuurschaal voor $T < 4.2^{\circ}\text{K}$ tot 1937.

| | |
|---|----|
| § 1. De dampspanningskromme van helium als middel tot het vastleggen van de temperatuurschaal | 8 |
| § 2. De dampspanningsmetingen, verricht in 1913 | 9 |
| § 3. De dampspanningsmetingen, verricht in 1928 en 1929 | 13 |

HOOFDSTUK II.

Het thermomoleculaire drukeffect.

| | |
|--|----|
| § 1. Inleiding | 22 |
| § 2. De differentiaalvergelijking voor het thermomoleculaire drukeffect | 23 |
| § 3. De vergelijkingen voor het maximum | 29 |
| § 4. Methode voor het meten van $p_1 - p_2$ voor hogere gemiddelde drukken | 32 |
| § 5. Metingen over $\lim_{\bar{p} \rightarrow \infty} \bar{p} \cdot \Delta p$ voor He, Ne, H_2 , Ar, O_2 en N_2 | 34 |
| § 6. Metingen in het overgangsgebied; grootte en ligging van het maximum | 37 |
| § 7. Methode voor het meten van p_1/p_2 in de nabijheid van de grenswaarde $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ | 42 |
| § 8. Metingen over p_1/p_2 in de nabijheid van de grenswaarde $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ | 44 |
| § 9. Het vervaardigen van een stookdraadmanometer | 46 |

HOOFDSTUK III.

Onderzoek over adsorptie van neon en helium op glas.

| | Blz. |
|--|------|
| § 1. Invloed van de adsorptie op de heliumthermometrie | 48 |
| § 2. Inleiding | 50 |
| § 3. De methode | 52 |
| § 4. De resultaten van de metingen van de adsorptie van neon op glas | 55 |
| § 5. Bespreking van de metingen van de adsorptie van neon op glas | 57 |
| A. Het adsorptiemechanisme | 57 |
| B. De adsorptievergelijking | 60 |
| C. Opmerkingen; gemiddelde verblijftijden van neon op glas | 61 |
| § 6. Adsorptie van helium op glas | 63 |

HOOFDSTUK IV.

Onderzoek over de thermische accommodatie van gassen, in contact met vaste grenslagen.

| | |
|---|----|
| § 1. Het belang van een experimenteel onderzoek over thermische accommodatie voor de gasthermometrie | 66 |
| § 2. Inleiding; KNUDSEN's formule voor het moleculaire energietransport | 67 |
| § 3. De methode | 69 |
| § 4. De metingen | 72 |
| § 5. De resultaten voor de thermische accommodatiecoëfficiënt van He, Ne, H ₂ en N ₂ op glasoppervlak in de gebieden 273.1—323.1°K, 70—90°K, en 12—20°K | 74 |
| § 6. Bespreking der resultaten | 80 |

HOOFDSTUK V.

Gasthermometrische methoden.

| | |
|--|----|
| § 1. Inleiding | 84 |
| § 2. De gebruikelijke heliumthermometer in het gebied 20—1°K | 85 |
| § 3. Gasthermometers, berustende op gecombineerde toepassing van gaswetten, geldend voor het hydrodynamische en het moleculaire gebied van het gas | 87 |
| § 4. Gasthermometers, berustende op toepassing van gaswetten, geldend voor het moleculaire gebied van het gas | 90 |

| | | |
|------|---|----|
| § 5. | Fundamentaliteit en praktische bruikbaarheid van de besproken methoden | 91 |
| § 6. | Het probleem van den dunnen thermometerdraad, benooidigd voor het in toepassing brengen der moleculaire gasthermometers | 93 |

HOOFDSTUK VI.

Metingen over het kookpunt, het λ -punt, en de dampspanning van helium, verricht in 1937.

| | | |
|------|--|-----|
| § 1. | Inleiding | 95 |
| § 2. | Nadeelen van den vroegeren heliumthermometer | 96 |
| § 3. | De verbeterde heliumthermometer | 97 |
| § 4. | De dampspanningsbuis | 100 |
| § 5. | Metingen over het kookpunt van helium | 101 |
| § 6. | Metingen van 1937 over de dampspanningskrommen van He I en He II | 105 |
| § 7. | Metingen over het λ -punt; nabeschouwing | 111 |

HOOFDSTUK VII.

Eenige toepassingen van de moleculaire warmtegeleiding en van de adsorptie in verband met de gasthermometrie.

| | | |
|------|---|-----|
| § 1. | De stookdraadthermometer als pendant van den stookdraadmanometer | 117 |
| § 2. | Proefmeting met een stookdraadthermometer in het gebied 12—20°K | 119 |
| § 3. | Het reduceeren van vaste waterstof en vloeibaar helium met behulp van een adsorptiepomp; bepaling van een zeer laag gelegen dampspanningspunt van vaste waterstof | 121 |
| § 4. | Opmerkingen over de gasthermometrie beneden 1°K | 127 |
| | Summary | 132 |

HOCHSTADT VI

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the war. It is followed by a detailed account of the military operations in the West, including the Battle of the Bulge and the subsequent advance towards the Rhine. The author also discusses the political and economic conditions in Germany and the impact of the war on the civilian population.

HOCHSTADT VII

This section continues the narrative, focusing on the final stages of the war in the West. It describes the Allied breakthrough at the end of December 1944 and the rapid advance into the heart of Germany. The author provides a critical analysis of the German military strategy and the role of the Luftwaffe. The text concludes with a reflection on the overall course of the war and the prospects for the future.

INLEIDING.

§ 1. *De heliumthermometrie beneden 4.2°K.*

De theoretische temperatuurschaal is de thermodynamische of KELVIN-schaal, waarbij de absolute temperatuur is vastgelegd met behulp van het kringproces van CARNOT ($Q_1/Q_2 = T_1/T_2$). Bij deze definitie van de temperatuur behoeft geen enkele onderstelling te worden gemaakt omtrent den aard of toestand van de substantie, waarmee de kringloop wordt gedacht te zijn verricht. Dit kringproces kan dan ook even goed betrekking hebben op de totale straling van het zwarte lichaam bij hooge temperatuur, op het paramagnetisme van een stof bij zeer lage temperatuur, als op de eigenschappen van een gas, vloeistof of vaste stof in het tusschengelegen temperatuurgebied.

Hoe waardevol het kringproces van CARNOT als gedachte-experiment in de thermodynamica ook is, het laat zich daarentegen voor het meten van temperaturen bezwaarlijk toepassen, al mag hierbij misschien een uitzondering worden gemaakt voor het magnetisch kringproces, dat wellicht met succes zal kunnen worden gebruikt voor het meten van temperaturen beneden 4°K. In den laatsten tijd worden te Leiden proeven in deze richting verricht.

Boven 1000°K is de standaardthermometrie uitsluitend aangewezen op de toepassing van de wetten, die gelden voor de temperatuurstraling van het zwarte lichaam. Deze wetten kunnen alle worden afgeleid uit de fundamenteele stralingswet van PLANCK voor het spectrale emissievermogen van het zwarte lichaam. In dit temperatuurgebied is de optische- of gloeidraadpyrometer volgens HOLBORN en KURLBAUM het standaardinstrument voor de thermometrie. Ook wordt deze optische pyrometer in de techniek zeer veelvuldig toegepast.

Beneden 1000°K kan de standaardthermometrie reeds beschikken over den gasthermometer met constant volume, en zij behoudt de beschikking over dezen thermometer, zij het dan ook met verwisseling van het gas, tot ongeveer 1°K. Voor temperaturen boven 273.1°K gelegen wordt doorgaans de stikstofthermometer gebruikt; daar beneden kunnen de

waterstofthermometer en de heliumthermometer zeer goed dienst doen, de eerste tot ongeveer 20°K .

Van normale gasthermometers spreekt men, wanneer deze gevuld zijn tot op 100 cm Hg ijspuntsdruk. De temperatuur, zooals men deze bepaalt met den normalen gasthermometer, moet worden gecorrigeerd met een meestal kleine correctie voor de afwijking van de ideale gaswet $pv = RT$. Deze correcties zijn voor de gebruikelijke gassen nauwkeurig experimenteel vastgelegd in de reductieschalen¹⁾, met behulp waarvan men voor een bepaald gas van de normale schaal kan overgaan tot de AVOGADRO-schaal.

Beneden 20°K komt alleen nog maar de heliumthermometer als standaardthermometer in aanmerking. De reductie op de normale helium-schaal is bij deze temperatuur nog vrij onbelangrijk, namelijk 0.04 graad, dus 0.2 %; zij neemt echter procentueel toe tot ruim 1 % bij 4.216°K (kookpunt van helium). Een dergelijke aanzienlijke correctie moet voor een standaardthermometer zeker ongewenscht worden geacht, terwijl als tweede bezwaar kan worden aangemerkt, dat de aflezing van den gasdruk 1.5 cm Hg bij 4.2°K met behulp van een kwikmanometer en kathetometer te weinig nauwkeurig wordt. Er bestaat hier reeds vanaf het normale kookpunt van waterstof 20.38°K , dat kan dienen als basispunt voor den heliumthermometer, behoefte aan een heliumthermometer met een veel lageren ijspuntsdruk, en voorzien van een manometer, speciaal geschikt voor het meten van lage drukken. Blijken zal, dat de stookdraadmanometer, oorspronkelijk van PIRANI afkomstig, door KNUDSEN echter voor het eerst toegepast in den vorm, waarin wij dezen manometer ook zullen gebruiken, in dit opzicht zeer goed bruikbaar is.

Wanneer we thans den invloed van het steeds minder dicht worden van het gas in den thermometer willen nagaan, zullen we daarbij niet alleen hebben te letten op de dichtheid, maar ook op de afmetingen van de ruimte, waarin het gas zich bevindt. Is deze ruimte in het bijzonder een capillair van een gasthermometer, en hebben de uiteinden van de ronde capillair (diam. $2R$) de temperaturen T_1 en T_2 , dan geldt in het algemeen $p_1 \neq p_2$, en noemen we het verschil $p_1 - p_2$ (voor $T_1 > T_2$) het thermomoleculaire drukverschil. Dit drukeffect wordt geheel beheerscht door $\lambda_1/2R$ en $\lambda_2/2R$, waarin λ de gemiddelde vrije weglengte in het gas is. Evenzoo wordt de vorm der calibratiekromme van een stookdraadmanometer bepaald door $\lambda/2r$. Schrijven we λ/σ , dan kan σ bijvoorbeeld ook even goed de afstand tusschen twee even-

¹⁾ W. H. KEESOM en W. TUYN, Comm. Leiden Suppl. N^o. 78.

wijdige platen in een gas zijn; we geven dit getal λ/σ hier de benaming „getal van KNUDSEN”¹⁾).

Om er de aandacht op te vestigen, dat hier steeds sprake zal zijn van een wisselwerking tusschen het gas en de apparatuur, willen we verder spreken van een „open” gas en de „openheid” van dit gas, welke benamingen mij welwillend werden aanbevolen door Prof. W. H. KEESOM. Hoe meer het gas „open” wordt, des te sterker zal het aantal botsingen van de molekulen van het gas per cm^2 wand van de capillair of dergelijke, vergeleken met het aantal onderlinge botsingen per cm^3 in het gas, overwegen, en des te grooter wordt het getal van KNUDSEN, dat we daarom als maatgevend voor den „graad van openheid” van het gas mogen beschouwen.

Wat betreft de keuze van het gebruik van λ/σ of σ/λ , moge de overweging gelden, dat de afwijking van de eerste orde der grensformules, geldend voor den „hydrodynamischen” toestand (of wel „VAN DER WAALS-MAXWELL-toestand”; $\frac{\lambda}{\sigma} \Rightarrow 0$), in het algemeen wordt bepaald door een factor van den vorm $1/\left\{1 + \phi\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)\right\}$, terwijl daarentegen de afwijking van de eerste orde der grensformules, geldend voor den „molekulairen” toestand (of wel „KNUDSEN-toestand”; $\frac{\sigma}{\lambda} \Rightarrow 0$), wordt bepaald door een factor van den vorm $1/\left\{1 + \phi\left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)\right\}$ ²⁾. In dit proefschrift heb ik er echter de voorkeur aan gegeven, steeds $2R/\lambda$ te gebruiken, teneinde hier overeenstemming te behouden met de tot nu toe meest gebruikte terminologie in de publicaties over deze onderwerpen (zie Hoofdstuk II).

Bij den heliumthermometer, geschetst in fig. 1, kunnen zich de volgende gevallen voordoen:

I. $2R/\lambda_1 \rightarrow \infty$, $2R/\lambda_2 \rightarrow \infty$, en $2r/\lambda_1 \rightarrow 0$.

Het gas bevindt zich in den manometer in den molekulairen

¹⁾ Prof. H. A. KRAMERS was zoo vriendelijk mij het gebruik van deze benaming voor te stellen.

²⁾ Dr. S. TH. HOLST WEBER dank ik voor deze opmerking; men zie in dit verband zijn publicatie „Über die Theorie des absoluten Manometers von Martin Knudsen” op blz. 4 en blz. 29 (overgedrukt uit Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. (14) 13, 1937).

toestand, daarentegen in de capillair, zoowel boven als beneden, in den hydrodynamischen toestand.

Voor het thermomoleculaire drukeffect in de capillair geldt hier als grensgeval

$$\lim_{p \rightarrow \infty} p \Delta p = \frac{\text{const.}}{R^2} (T_1^{2+2n} - T_2^{2+2n});$$

$$n = 0.147 \text{ voor He.}$$

Dezen toestand vinden we, ongeacht T_2 , steeds bij den normalen heliumthermometer. Mits $R > 0.1$ mm mogen we bij dezen thermometer Δp geheel verwaarloozen, en is dus $p_1 = p_2$.

II. $2R/\lambda_1 \rightarrow 0$, $2R/\lambda_2 \rightarrow 0$, en $2r/\lambda_1 \rightarrow 0$.

Het gas is nu in den manometer, maar ook in de geheele capillair in den molekulairen toestand. In dit geval is de grensformule voor het drukeffect

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}.$$

Deze grenstoestand kan in de heliumthermometrie voor $T_2 < 4^\circ\text{K}$ wel in toepassing worden gebracht, maar dan slechts onder algeheele wijziging van den thermometer (thermometrische methoden, Hoofdstuk V). Niet alleen is daarvoor een zeer

lage druk ($p_2 < 10 \mu\text{Hg}$) en een zeer nauwe capillair ($2R < 10 \mu$) noodig, maar bovendien moet de adsorptie van het helium op den binnenwand van het reservoir onschadelijk worden gemaakt.

III. $2R/\lambda_1 \rightarrow 0$, $2R/\lambda_2 \rightarrow \infty$, en $2r/\lambda_1 \rightarrow 0$.

Thans bevindt zich het gas in het bovendeele der capillair in den molekulairen toestand, daarentegen in het benedendeel in den hydrodynamischen toestand. Dit zeer merkwaardige grensgeval, opgemerkt en onderzocht door WEBER, kan alleen bij zeer ver uiteengelegen T_1 en T_2 , bijv. $T_1 = 273.1^\circ\text{K}$ en $T_2 < 1^\circ\text{K}$, en bij geschikte keuze van R en p_2 dicht worden benaderd¹⁾.

Voor dit gecombineerde grensgeval is

$$p_2 = \text{const.} \cdot R \cdot p_1^{\frac{2+2n}{1+2n}}$$

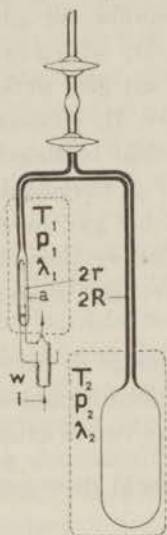


Fig. 1.

Heliumthermometer
met stookdraad-
manometer
voor $T < 4.2^\circ\text{K}$
(schematisch).

¹⁾ S. WEBER, Comm. Leiden N^o. 246d.

IV. $0.1 < 2R/\lambda_1 < 10$, $2R/\lambda_2 \rightarrow \infty$, en $2r/\lambda_1 \rightarrow 0$.

Dit is wel het meest voorkomende geval voor $T_2 < 4^\circ\text{K}$.

Het gas bevindt zich in het bovendeel der capillair in het overgangsgedebied, en het is nu minder eenvoudig rekening te houden met het thermomoleculaire drukeffekt, waarvoor nu de algemeene impliciete betrekking geldt

$$p_1/p_2 = F(2R/\lambda_1, 2R/\lambda_2).$$

Nu de heliumthermometrie wegens een aanzienlijke verlaging van den nulpuntsdruk beneden 4.2°K niet langer gebruik kan maken van I, zal de bepaling van den druk in den thermometer zeer sterk worden beïnvloed door het thermomoleculaire drukeffekt, tenzij we erin zouden slagen dit effect op een of andere wijze uit de metingen te weren. Dit laatste is tot 1.0°K zeer wel gelukt, zoo goed zelfs, dat de correcties voor dit effect, die oorspronkelijk zeer groot waren (zie Hoofdstuk I, § 3), konden worden gereduceerd tot minder dan 0.2 %.

Na het elimineeren van het thermomoleculaire drukeffekt uit de heliumthermometrie blijft dan nog de adsorptie als grootste bezwaar over. Tot 1.0°K gelukt het nog wel haar invloed tot beneden 0.5 % beperkt te houden, maar deze invloed neemt beneden deze temperatuur zoo snel toe, dat de heliumthermometer met constant volume beneden 0.8°K gerust kan worden opgegeven.

Van het opgeven van de gasthermometrie beneden 0.8°K behoeft dan echter nog geenszins sprake te zijn. Evenals we bij het prijsgeven van den kwikmanometer onze toevlucht namen tot een manometer, berustende op toepassing van den molekulairen toestand van het gas, zouden we er eveneens toe over kunnen gaan dezen molekulairen toestand te gebruiken voor de heliumthermometrie. Welbeschouwd willen we in 0.8°K liever een grens zien, waar beneden het noodzakelijk wordt de heliumthermometrie een geheel nieuwen grondslag te geven (Hoofdstuk V). Hierbij mag nog wel worden opgemerkt, dat er thans nog geen redenen zijn, in het feit alleen, dat de dampspanning van het vloeibare helium bij 0.7°K reeds is gedaald tot ca $3 \mu\text{Hg}$, nu reeds een dreigend tekort aan beschikbaar heliumgas voor de thermometrie bij die temperatuur te willen zien (zie Hoofdstuk VI, § 8).

Beneden ongeveer 1°K zijn we tenslotte in een gebied gekomen, waarin een nieuwe vorm van thermometrie, de magnetische temperatuur-bepaling, gereed staat de taak van de gasthermometrie over te nemen.

Bij den magnetischen thermometer meet men de verandering van

het magnetisch moment van een hoeveelheid paramagnetisch zout met de absolute temperatuur, en past dan de wet van CURIE ($\chi = \text{const.} \frac{1}{T}$) toe. De gevoeligheid van dezen thermometer neemt dus toe bij dalende temperatuur, en men is er de laatste jaren zelfs in geslaagd temperaturen tot 0.005°K te meten, welke zeer lage temperaturen kunnen worden bereikt met behulp van de methode der adiabatische demagnetisatie.

Evenals de gasthermometrie beneden 1.0°K bevindt de magnetische thermometrie zich echter nog in een experimenteerstadium, waarbij het een belangrijk probleem is, de laatste bij zoo laag mogelijk gehouden temperaturen te kunnen aansluiten aan de gasthermometrie.

§ 2. Doelstelling van dit proefschrift.

De inleiding geeft een vluchtig beeld van de opeenvolgende stadia, welke de gasthermometrie krijgt te doorlopen, wanneer zij zich een weg baant tot de gebieden van steeds lagere temperaturen, en laat daarbij zien, dat een uitgebreid onderzoek over het open gas, te beginnen met het thermomoleculaire drukeffect, de adsorptie en de moleculaire warmtegeleiding, onmisbaar voor dit doel moet worden geacht.

De doelstelling van dit proefschrift is er op gericht dit terrein van onderzoek te overzien, daarbij uitgaande van en terugkeerende tot de temperatuurschaal in het temperatuurgebied van het vloeibare helium.

Terwille van het geheel, waarin de gasthermometrie als hoofddoel is gekozen, wordt alleen het belangrijkste deel van het verkregen materiaal over thermomolekulaair drukeffect, adsorptie en thermische accommodatie vermeld. Eenige metingen over adsorptie en accommodatie met betrekking tot metaalhuidjes heb ik hierbij overgeslagen, evenals enkele metingen over adsorptie van waterstof en stikstof op glas, welke laatste feitelijk geen nieuwe gezichtspunten opleverden.

Vooraf heb ik gemeend de aandacht te mogen vestigen op het verband tusschen de adsorptie, de normale condensatie en de thermische accommodatie van een gas op een grenslaag, waarbij behalve het glasoppervlak ook de monomoleculaire huid van het geadsorbeerde gas zelve is onderzocht, een probleem, waarvoor tegenwoordig de belangstelling blijkt toe te nemen¹⁾.

¹⁾ A. EUCKEN, Naturwiss. 14, 209, 1937.

Het onderzoek draagt over het geheel genomen een oriënteerend karakter, zoodat hier met recht kan worden gesproken van een werk-schema voor de gastthermometrie beneden 4.2°K ¹⁾. Hierbij heb ik getracht een overzicht te geven van hetgeen reeds kon worden bereikt, maar ook van datgene, wat er in dit schema naar mijn meening nog te doen staat.

¹⁾ Voor de ruime mate van vrijheid en steun, die Prof. W. H. KEESOM mij zoo welwillend verleende in de keuze van de onderwerpen en bij het tot stand komen van dit proefschrift, ben ik hem zeer erkentelijk.

HOOFDSTUK I.

De temperatuurschaal voor $T < 4.2^{\circ}\text{K}$ tot 1937.

§ 1. *De dampspanningskromme van helium als middel tot het vastleggen van de temperatuurschaal.*

Op het gebruik van den normalen heliumthermometer (100 cm Hg bij 0°C) als standaardthermometer voor het gebied boven het kookpunt van helium (4.22°K) is in de inleiding reeds gewezen.

Beneden deze temperatuur zal de te kiezen ijspuntsdruk van den heliumthermometer geheel afhangen van de laagste temperatuur, die we willen bereiken. In verband met het gebruik van den stookdraadmanometer zal deze druk steeds zoo laag zijn, dat de afwijkingen van de AVOGADRO-schaal nog slechts van ondergeschikt belang worden.

Mag dit enerzijds als een belangrijk voordeel gelden, anderzijds wordt de behandeling van den thermometer bij het gedwongen toepassen van lage drukken minder eenvoudig. Terwijl de normale heliumthermometer feitelijk op ieder gewenscht moment kan worden gebruikt om er andere thermometers, bijvoorbeeld platinathermometers, mee te vergelijken, is de heliumthermometer met sterk verlaagden ijspuntsdruk een instrument, dat we slechts bij uitzondering zullen gebruiken. Voor de thermometrie is het daarom van groot belang, de temperaturen, gemeten met dezen thermometer, vast te kunnen leggen met behulp van een of anderen parameter, die zoodanig behoort te zijn, dat hij een betrouwbare, gevoelige, en tevens een gemakkelijk te meten indicator is voor de temperatuur.

Als zoodanig is de dampspanning van het vloeibare helium bijzonder geschikt; zij is sterk temperatuurafhankelijk en veel gemakkelijker te meten dan de temperatuur zelf.

In dit hoofdstuk volgt nu een overzicht van het onderzoek over den gasthermometer en de dampspanningskromme van het vloeibare helium, verricht in de jaren 1913 en 1928—'29.

§ 2. *De dampspanningsmetingen verricht in 1913.*

In 1913 zetten KAMERLINGH ONNES en WEBER¹⁾ een onderzoek over de dampspanningskromme van helium voort, begonnen in 1911²⁾. Zij pasten bij dit voortgezette onderzoek voor het eerst den stookdraadmanometer van KNUDSEN³⁾ toe.

Zij gebruikten twee gasthermometers naast elkaar in den helium-cryostaat, de eerste voorzien van een kwikmanometer, de tweede van een stookdraadmanometer. De eerste thermometer was bestemd voor het meten van het kookpunt, in 1911 reeds voorloopig vastgesteld op 4.22°K , en de tweede voor het meten van eenige lagere punten.

De grootste moeilijkheid bij deze metingen, en trouwens ook bij de volgende in 1928—'29, was gelegen in het corrigeeren voor het thermomoleculaire drukverschil in de capillair van den tweeden thermometer. Teneinde dit bezwaar te beperken, waren de beide capillairen bij dit onderzoek op bijzondere wijze ingericht; namelijk bestond het deel, dat zich in den cryostaat bevond, uit drie stukken met verschillende inwendige diameters. De diameter van het bovenste deel (ca. 22 cm lang) was 1.89 mm, die van het middelste (9.8 cm) 1.57 mm, en die van het benedenste (15.3 cm) 0.74 mm.

Van de drie deelen krijgt het bovendeel verreweg de hoogste gemiddelde temperatuur, is dus de gemiddelde vrije weglengte λ van het heliumgas in dit deel à fortiori het grootst ($\lambda_1/\lambda_2 = (T_1/T_2)^{1+n}$, $n = 0.147$ voor He), en daarmee ook het aandeel in het geheele drukverschil, dat beheerscht wordt door het getal van KNUDSEN $\lambda/2R$. In het bovendeel bevindt zich echter tengevolge van de hoogere gemiddelde temperatuur verreweg de minste hoeveelheid gas, zoodat de bijdrage van dit deel in het geheele schadelijke volume nu veel minder is dan van het benedenste deel. Het zoo wijd mogelijk kiezen van het bovendeel, en het zoo nauw mogelijk kiezen van het benedendeel geeft een beperking van het drukverschil ($\sim 1/R^2$, voor $\bar{p} \rightarrow \infty$) en het schadelijk volume beide.

De gemiddelde temperatuur over de geheele capillair kon ongeveer worden bepaald met behulp van een derden thermometer met gelijke capillair, maar zonder reservoir (methode van CHAPPUIS). Voor het corrigeeren voor het schadelijk volume was deze methode zeker voldoende;

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER, Comm. Leiden N°. 147b.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER, Comm. Leiden N°. 124b.

³⁾ M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. (4) 35, 391, 1911 en (4) 83, 835, 1927.

om echter de bijdrage van elk deel in het drukverschil te kunnen berekenen uit de spaarzame gegevens over dit effect, zou het noodig zijn geweest de temperaturen van de beide overgangsplaatzen beter te kennen. Het ergste was daarbij echter wel, dat het procentuele aandeel van het bovenste capillairdeel in het drukverschil toenam met het meer open worden van het gas in den thermometer, dus het omgekeerde van hetgeen men zou wenschen. Zoo doeltreffend deze verdeelmethode was voor den thermometer met den hooger en ijspuntsdruk (ca 25.3 cm Hg), bestemd voor het bepalen van het kookpunt, zoo gevaarlijk was zij, achteraf beschouwd, voor den anderen thermometer (5.44 cm Hg en daarna nog eens 1.206 cm Hg), ter bepaling van lagere punten. De oorzaak van deze nadeelige omstandigheid is gelegen in het feit, dat het thermomoleculaire drukeffect minder afhankelijk wordt van de gemiddelde temperatuur der capillair, naarmate de openheid van het gas toeneemt.

Lichten we dit nader toe en stellen we de opeenvolgende temperaturen langs de capillairen $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ met de bijbehorende drukverschillen in de drie deelen $\Delta_1 p$, $\Delta_2 p$ en $\Delta_3 p$, dan geldt

$$\Delta_1 p : \Delta_2 p : \Delta_3 p = (T_1^\delta - T_2^\delta) : (T_2^\delta - T_3^\delta) : (T_3^\delta - T_4^\delta),$$

waarbij $\delta = 0.5$ voor $\bar{p} \rightarrow 0$ en $\delta \sim 2.2$ voor $\bar{p} \rightarrow \infty$.

De bepaling van het kookpunt is eerst in 1937, dus na 24 jaar, herhaald, maar nu volgens een andere methode, namelijk door dit kookpunt af te leiden uit dat van waterstof 20.38°K (Hoofdstuk VI). Herhaling der vroegere metingen volgens dezelfde methode, teneinde de nauwkeurigheid nog op te voeren, zou bij voorbaat vrijwel nutteloos zijn geweest; daarvoor waren deze bepalingen, althans die van het kookpunt, reeds te nauwkeurig. Wel loont het de moeite de correcties voor het thermomoleculaire drukverschil en de afwijking van de AVOGADRO-schaal hier nog eens opnieuw te berekenen.

Voor het grensgeval $\bar{p} \rightarrow \infty$ geldt voor het thermomoleculaire drukverschil

$$\lim_{\bar{p} \rightarrow \infty} p \cdot \Delta p = \text{const.} \cdot (T_1^{2+2n} - T_2^{2+2n}) / R^2.$$

In ons geval, waarin $T_1 = 273.1^\circ\text{K}$, $T_2 = 4.22^\circ\text{K}$ en $n = 0.147$ voor He, vinden we volgens de latere metingen over dit effect

$$\lim_{\bar{p} \rightarrow \infty} p \cdot \Delta p = 0.155 / (2R)^2 \quad (p \text{ en } \Delta p \text{ in mm Hg, } 2R \text{ in mm}).$$

Wanneer we afzien van den kleineren diameter (1.57 mm) van het middendeel der capillair (het benedendeel kan in dit geval geheel buiten beschouwing blijven), berekenen we uit den gegeven ijspuntdruk en den diameter $2R = 1.89$ mm van het bovendeele de correctie 0.012°K .

KAMERLINGH ONNES en WEBER gebruikten de correctie 0.011°K , zonder daarbij te kunnen beschikken over experimenteele gegevens. Onze controle geeft dus een zeer bevredigend resultaat.

Minder bevredigend is de correctie, die de auteurs geven voor de afwijking van de AVOGADRO-schaal; nl. voor $p_{000} = 25.3$ cm Hg bij 4.22°K : $\frac{T_{\text{gecorr. voor } R}}{T} = 1.00102$, waaruit de correctie 0.0043°K volgt.

Deze correctie is zeker te klein; de reductie van de normale helium-schaal is bij 4.22°K : $\Theta_{\text{Ae}} - \Theta_{\text{Hee}} = 0.046^\circ\text{K}$, zoodat we hier vinden $\frac{25.3}{100} \times 0.046 = 0.012^\circ\text{K}$ als correctie.

We herstellen de correctie, en vergelijken de verschillende kookpuntsbepalingen, verricht in de jaren 1911, 1913 en 1937, in tabel I. De overeenstemming tussehen de beide laatste data blijkt zeer bevredigend, terwijl ook kan worden gewezen op de correctie voor het thermomoleculaire drukeffect, die steeds verder kon worden teruggedrongen.

TABEL I.

| De kookpuntsmetingen van helium. | | | |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Jaar | T_{kp} (gecorr.) | Correctie voor th. m. dr. v. | Afgeleid uit: |
| 1911 | 4.22 °K | 0.07 °K | 0 °C |
| 1913 | 4.215 | 0.011 | 0 °C |
| 1937 | 4.216 | 0.005 | 20.38 ¹ °K |

De sterke toename van de correcties voor het drukeffect met het verlagen van den ijspuntdruk tot 5.24 cm Hg en 1.21 cm Hg ziet men in de volgende tabel II. Het getallenmateriaal van twee meetseries wordt in deze tabel vergeleken met de metingen 1937, die in dit opzicht geheel correctievrij waren. De tussehen haken geplaatste getallen waren gemeten met behulp van den thermometer met den kwikmanometer, welke thermometer gevuld was tot een ijspuntdruk 25.36 cm Hg.

TABEL II.

| Dampspanningsmetingen van helium verricht in 1913. | | | | | | |
|--|---|-----------------------|----------|--|-----------------------|----------|
| Dampdruk van het bad. | Serie I, $p_0^{\circ}\text{C} = 5.240$ cm Hg. | | | Serie II, $p_0^{\circ}\text{C} = 1.206$ cm Hg. | | |
| | Correctie voor th m.dr. v. | T 1913 (gecorr.) | T 1937 | Correctie voor th.m.dr.v. | T 1913 (gecorr.) | T 1937 |
| 75.66 cm | 0.208 °K | 4.260 °K | 4.211 °K | | | |
| 75.75 | (0.011) | (4.211) | 4.212 | 1.227 °K | 4.245 °K | 4.212 °K |
| 56.45 | 0.218 | 3.937 | 3.920 | | | |
| 36.33 | 0.213 | 3.587 | 3.527 | | | |
| 35.95 | (0.016) | (3.519) | 3.503 | | | |
| 0.44 | 0.279 | 1.495 | 1.544 | | | |
| 0.416 | (0.029) | (1.482) | 1.532 | 1.113 | 1.445 | 1.532 |

Het deel van de dampspanningskromme boven het kookpunt is sedert dit onderzoek van KAMERLINGH ONNES en WEBER nooit meer gemeten; hunne waarnemingen worden hier volledigheidshalve nog eens afgedrukt in tabel III. De correcties blijven hier klein en praktisch constant, zoodat deze punten, evenals het kookpunt dat was, betrouwbaar mogen worden geacht.

TABEL III.

| Dampspanningspunten van helium boven het kookpunt | | |
|---|---------------------|---------------------------------|
| Dampdruk cm Hg. | T °K (gecorr.) | Correctie voor th. m. dr. v. |
| 76.7 | 4.22 | — 0.06 |
| 132.9 | 4.91 | — 0.06 |
| 152.0 | 5.05 | — 0.05 |
| 156.9 | 5.10 | — 0.05 |
| 166.8 | 5.15 | — 0.05 |
| 171.8 = | 5.20 = | — 0.05 |
| $p_{\text{krit.}}$ | $T_{\text{krit.}}$ | |

De besproken metingen konden boven $T = 1.475^\circ\text{K}$ bevredigend worden voorgesteld door de formule

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

Beneden $T = 1.475^\circ\text{K}$ heeft sedert 1924 de dampspanningsformule, afgeleid in dat jaar door VERSCHAFFELT,

$$\log_{10} p_{cm} = -\frac{3.1}{T} + 2.5 \log_{10} T + 1.19$$

dienst gedaan voor de thermometrie.

Beide formules vormen samen de temperatuurschaal 1924, gebruikt tot 1929.

De opeenvolgende temperatuurschalen 1924, 1929 en 1932 vindt men in tabel XXVII van Hoofdstuk VI vergeleken met de metingen verricht in 1937.

§ 3. *De dampspanningsmetingen verricht in 1928 en 1929.*

Het onderzoek over de temperatuurschaal beneden 4.2°K werd in 1928 voortgezet met het verrichten van een aantal metingen door KEESOM, WEBER, NÖRGAARD en SCHMIDT. In dit onderzoek ingeleid door Dr HOLST WEBER, mocht ik in dit jaar voor het eerst kennis maken met de heliumthermometrie in dit temperatuurgebied, daarbij NÖRGAARD vervangende, die het Leidsehe Laboratorium tijdens dit onderzoek verliet. De verschillende metingen verricht in de jaren 1928 en 1929 worden hier overzichtelijkheidshalve samengevat tot een geheel.

Het doel van het onderzoek was de metingen tot lagere temperaturen dan 1.475°K (vorige §) voort te zetten, en ook na te gaan, of er bij de omzetting van He I in He II en omgekeerd mogelijk eenige discontinue verandering in den gradiënt van de dampspanningskromme kon worden gevonden. KEESOM en WOLFKE hadden namelijk in 1927 tijdens hun onderzoek over de diëlectriciteitsconstante van vloeibaar helium gevonden, dat er twee verschillende toestanden van het vloeibare helium moeten bestaan, die in elkaar overgaan bij de temperatuur, corresponderende met den dampdruk 3.865 cm Hg; zij onderscheidden He I boven deze temperatuur, en He II er beneden.

Bespreken we eerst de apparatuur, gebruikt bij dit onderzoek over de dampspanning.

Het verdeelen van de thermometereapillairen in deelen met ver-

schillenden diameter was bij het vorige onderzoek (1913) wel doelmatig gebleken voor hogere ijspuntsdrukken, echter niet voor de lagere, daar in dat geval de correcties voor het thermomoleculaire drukverschil, wegens onbekendheid met de temperaturen van de laschplaatsen, te onzeker zouden worden. Het onderzoek werd nu echter zoodanig ingericht, dat het tegelijkertijd eenige gegevens over dit effect kon verschaffen. Om dit te bereiken, was het noodig te meten met gevarieerde capillairwijdte en gevarieerden ijspuntsdruk.

In fig. 2 zien we een drietal thermometers afgebeeld, alle drie voorzien van een stookdraadmanometer. De beide buitenste thermometers I en III hadden verschillende capillairwijdte, resp. 2.03 en 3.69 mm, ongeveer hetzelfde reservoirvolume 39.75 en 40.32 cm³, en het manometervolume 0.65 en 0.63 cm³. De middelste thermometer zonder reservoir en met capillairwijdte 2.03 mm, werd gebruikt voor het bepalen van de gemiddelde temperatuur der capillairen.

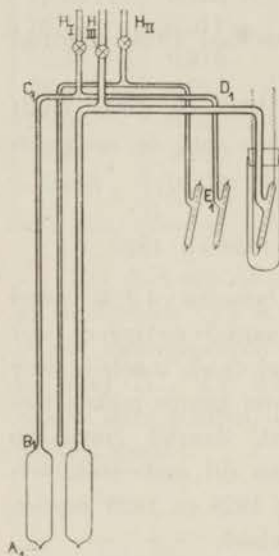


Fig. 2.

Heliumthermometers
voor $T < 4.2^\circ\text{K}$
(metingen 1928—'29).

warmtegeleiding in het open gas ($2 r_{dr}/\lambda \rightarrow 0$) eenigermate. Wanneer de manometer niet, zooals hier, geplaatst wordt in een ijsbad, maar in vloeibare zuurstof of stikstof, is de kans op verontreiniging van het draadoppervlak, ofschoon niet buitengesloten, zeker veel geringer; deze laatste methode verdient daarom de voorkeur. Bij de metingen in 1937 werd de opstelling van den manometer bovendien nog zoodanig gekozen, dat het heliumgas eerst de geheele capillair en het reservoir op lage temperatuur moest passeeren, voordat het toegang had tot den mano-

meter. De veranderingen in de calibratie tijdens het meten, vroeger van de orde van 1 %, konden bij deze metingen worden teruggebracht tot < 0.01 %.

Enkele dagen voordat de heliummetingen werden verricht, werden de drie manometers gecalibreerd met behulp van een pipettensysteem, en de thermometers gevuld tot een bepaalden ijspuntsdruk. Het was nu voldoende tijdens de heliummetingen slechts een enkel punt van de veranderde calibratie te kennen, omdat in het algemeen de vorm van

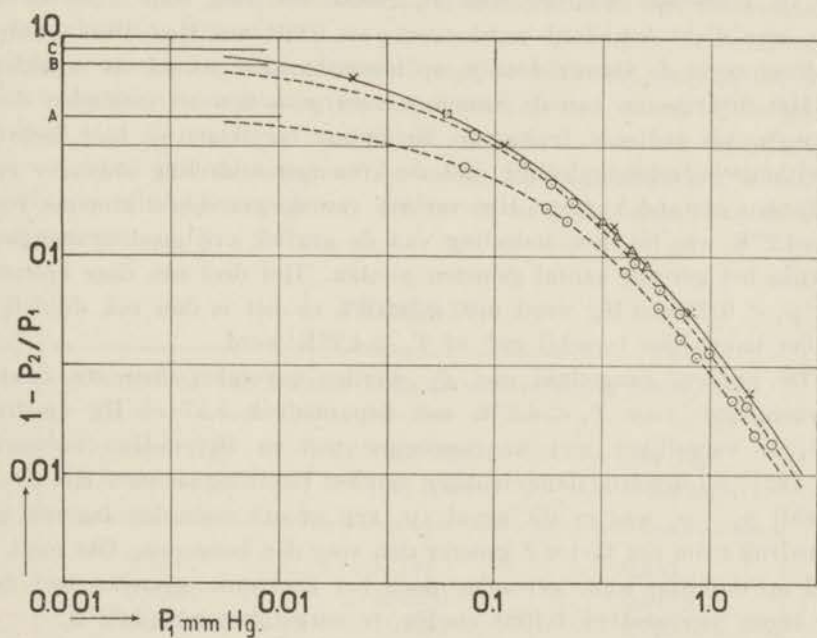


Fig. 3.

Thermomoleculaire drukverhouding p_1/p_2 voor helium
(metingen 1928—'29).

de calibratiekromme, die afhangt van den graad van openheid van het gas, ongewijzigd blijft. Hier kon worden volstaan met het bepalen van het verschil tusschen het bekende kookpunt 4.22°K en het gemeten kookpunt, na correctie voor het thermomoleculaire drukeffekt. Dit verschil wordt straks in de tabellen nader opgegeven.

Moelijker was het corrigeren van het thermomoleculaire drukeffekt, waarover nog geen voldoende experimenteele gegevens bestonden, zoodat we ons deze moesten verschaffen tijdens het onderzoek.

Door de thermometers te plaatsen in vloeibare zuurstof, $T_2 = 90.36^\circ\text{K}$, resp. vloeibare waterstof, $T_2 = 20.41^\circ\text{K}$, en nu bekende hoeveelheden heliumgas met behulp van een pipet binnen te laten, kon het drukverschil voor verschillende drukken p_1 worden bepaald als verschil tussehen den waargenomen druk p_1 en den berekenden. Volgens deze methode werden de beide gestippelde krommen (fig. 3) voor $T_2 = 90.36^\circ\text{K}$ (benedenste) en $T_2 = 20.41^\circ\text{K}$ gemeten met thermometer I (capillair 2.03 mm).

Aangenomen mocht worden, dat de grenswaarde $p_1/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ voor de genoemde waarden van T_2 , maar ook nog voor $T_2 = 4.2^\circ\text{K}$, reeds zeer dicht benaderd werd voor $p_1 \sim 0.001$ mm Hg. Deze punten brachten we in de figuur door p_1 op logaritmische schaal uit te zetten.

Het divergeeren van de krommen voor $p_1 \rightarrow 0$ werd vermeden door $1 - p_2/p_1$ als ordinaat te kiezen; bovendien bereikten we hier met de logaritmische schaalindeeling, dat de krommen onderling ongeveer een constanten afstand kregen. Het verloop van de getrokken kromme voor $T_2 = 4.2^\circ\text{K}$ was bij deze indeeling van de grafiek vrij goed te overzien, ondanks het geringe aantal gemeten punten. Het deel van deze kromme voor $p_1 < 0.02$ mm Hg werd niet gebruikt, en het is dan ook duidelijk, dat het nauwelijks verschil gaf, of $T_2 < 4.2^\circ\text{K}$ werd.

De punten, aangeduid met Δ , werden gevonden door een aantal waarnemingen voor $T_2 < 4.2^\circ\text{K}$ met ijspuntsdruk 5.57 cm Hg (meting 1929) te vergelijken met waarnemingen met ca 10 cm Hg (metingen Dec. 1927) bij dezelfde dampdrukken van het vloeibare helium. Het drukverschil $p_1 - p_2$ was in dit geval (p_1 vrij groot) voor den lageren ijspuntsdruk ruim een factor 3 grooter dan voor den hoogerden. Het punt \square werd op dezelfde wijze gevonden door het kookpunt, gemeten met den zeer lagen ijspuntsdruk 0.1988 cm Hg, te vergelijken met 4.22°K .

De punten \times werden berekend met behulp van een voorloopige formule voor het thermomoleculaire drukeffekt

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{y_1 + 9.322}{y_2 + 9.322} \right)^{0.0188} \cdot \left(\frac{y_1 + 0.609}{y_2 + 0.609} \right)^{0.6489} \cdot \left(\frac{y_1 + 2.810}{y_2 + 2.810} \right)^{0.00157} \cdot \left(\frac{y_1}{y_2} \right)^{-4.539}$$

Deze formule is door integratie afgeleid uit de differentiaalvergelijking, waarin $y = 2R/\lambda$,

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + c_1 c_2 \frac{2R}{\lambda}}{1 + c_1 \frac{2R}{\lambda}} \right) \frac{1}{\left(1 + \frac{2R}{\lambda} \right) \left(1 + c_3 \frac{2R}{\lambda} \right)} \frac{dT}{T}$$

welke vergelijking in een eenigszins anderen vorm reeds werd afgeleid door KNUDSEN¹⁾.

Zooals men ziet, ligt de kromme voor $T_g \leq 4.2^\circ\text{K}$ met behulp van deze verschillende gegevens vrij goed vast. De correcties voor het drukverschil zullen in de tabellen worden opgegeven.

Voor het bepalen van de dampspanning maakten we gebruik van: 1°. een gesloten reservoirtje met volume ca 3 cm³, waarin ongeveer 1 cm³ helium werd gecondenseerd; de toevoerbuis was 2.98 mm wijd; 2°. een van onderen open glazen buis met een diameter 1.15 cm, die reikte tot in het vloeibare helium; 3°. het cryostaatbad. Tusschen de beide eerste methoden mocht nauwelijks verschil worden verwacht, terwijl de derde in het algemeen te lage waarden zou moeten geven, vooral bij de laagste drukken (< 1 mm Hg), waarbij de weerstand van het cryostaatglas (4.8 cm wijd) invloed krijgt. Voor eenige lage dampdrukken wordt het verschil in tabel IV opgegeven. De eerste methode hebben we de voorkeur gegeven.

TABEL IV.

| Dampdruk van helium volgens verschillende methoden. | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|
| p (cm Hg) Reservoirtje | p (cm Hg) Open buis | p (cm Hg) Cryostaatkap |
| 0.174 | 0.174 | 0.151 |
| 0.0218 | 0.0200 | 0.0178 |
| 0.0063 | 0.0055 | 0.0018 |

Het geheele getallenmateriaal wordt weergegeven door de tabellen V, VI en VII. In tabel V zijn de metingen 16-12-'27 en 21-12-'27, beide verricht met denzelfden ijspuntsdruk, samengenomen, en evenzoo de metingen 20-1-'28, 1-2-'29 en 7-2-'29 met ongeveer denzelfden ijspuntsdruk in tabel VI.

De metingen 16-5-'29 en 24-5-'29, gegeven in tabel VII, moesten worden verricht met zeer lage ijspuntsdrukken om 0.9°K te kunnen bereiken.

¹⁾ M. KNUDSEN, Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. (8) 3, 1927.

TABEL V.

| De dampspanningsmetingen van helium met de hoogere ijspuntsdrukken. | | | | | | |
|---|-----------------------|-----------------|---------|---------------------------|-----------------|-----------|
| Dampdruk cm Hg | T_I °K (gecorr.) | Correctie in °K | | T_{III} °K (gecorr.) | Correctie in °K | |
| | | a_I | b_I | | a_{III} | b_{III} |
| Meting 16-12-'27; $p_0 \text{ c.c. (I en III) = 9.955 cm Hg.}$ | | | | | | |
| 78.47 | 4.255 | - 0.025 | + 0.033 | 4.255 | + 0.037 | 0.002 |
| 35.00 | 3.491 | 0.019 | 0.042 | 3.489 | 0.030 | 0.005 |
| 16.47 | 2.932 | 0.016 | 0.053 | 2.936 | 0.026 | 0.007 |
| 6.950 | 2.446 | 0.013 | 0.065 | 2.445 | 0.021 | 0.012 |
| 4.633 | 2.258 | 0.012 | 0.070 | 2.283 | 0.019 | 0.014 |
| 4.061 | 2.205 | 0.012 | 0.070 | 2.239 | 0.018 | 0.015 |
| 3.763 | 2.168 | 0.012 | 0.070 | 2.161 | 0.018 | 0.015 |
| 3.494 | 2.141 | 0.012 | 0.070 | 2.134 | 0.018 | 0.015 |
| 3.192 | 2.107 | 0.011 | 0.072 | 2.103 | 0.017 | 0.017 |
| 2.655 | 2.040 | 0.011 | 0.074 | 2.036 | 0.017 | 0.017 |
| 1.974 | 1.939 | 0.010 | 0.078 | 1.932 | 0.017 | 0.019 |
| 1.020 | 1.744 | 0.009 | 0.082 | 1.742 | 0.015 | 0.021 |
| Meting 21-12-'27; $p_0 \text{ c.c. (I en III) = 9.955 cm Hg.}$ | | | | | | |
| 76.85 | 4.232 | + 0.015 | 0.033 | 4.232 | + 0.067 | 0.002 |
| 3.982 | 2.186 | 0.008 | 0.070 | 2.232 | 0.034 | 0.015 |
| 3.746 | 2.154 | 0.008 | 0.069 | 2.220 | 0.034 | 0.015 |
| 3.668 | 2.145 | 0.007 | 0.068 | 2.198 | 0.034 | 0.014 |
| 0.994 | 1.723 | 0.006 | 0.082 | 2.712 | 0.027 | 0.022 |

In deze tabellen geven T_I en T_{III} de gecorrigeerde temperaturen, bepaald met de thermometers I en III.

De correcties voor het thermomoleculaire drukeffekt b_I en b_{III} zijn uitgedrukt in °K; de correcties a_I en a_{III} zijn ontstaan door het verplaatsen van de voor het thermomoleculaire drukeffekt gecorrigeerde dampspanningskromme, totdat zij door het aangenomen kookpunt van helium 4.22°K ging. Deze correcties a_I en a_{III} moeten vrijwel geheel worden toegeschreven aan kleine veranderingen in de calibraties van de beide stookdraadmanometers; a_I en a_{III} hebben het positieve teeken voor te groote waarden van den afgelezen druk.

Dat b_I en b_{III} in tabel VI voor de meting 20-1-'28 vooral voor kleine waarden kleiner zijn dan voor de latere metingen 1 en 7-2-'29, is het

TABEL VI.

| De dampspanningsmetingen van helium met de middelste ijspuntsdrukken | | | | | | |
|---|-----------------------|-----------------|-------|---------------------------|-----------------|-----------|
| Dampdruk cm Hg | T_I °K (gecorr.) | Correctie in °K | | T_{III} °K (gecorr.) | Correctie in °K | |
| | | a_I | b_I | | a_{III} | b_{III} |
| Meting 20-1-'28; p_0 °C (I en III) = 5.462 cm Hg. | | | | | | |
| 78.22 | 4.246 | + 0.008 | 0.123 | 4.246 | 0.047 | 0.028 |
| 35.13 | 3.483 | 0.007 | 0.145 | 3.488 | 0.038 | 0.036 |
| 16.10 | 2.912 | 0.006 | 0.154 | 2.912 | 0.032 | 0.045 |
| 7.095 | 2.444 | 0.005 | 0.168 | 2.451 | 0.027 | 0.053 |
| 3.645 | 2.153 | 0.004 | 0.168 | 2.146 | 0.024 | 0.060 |
| 2.006 | 1.916 | 0.004 | 0.185 | 1.925 | 0.022 | 0.068 |
| 1.006 | 1.720 | 0.004 | 0.187 | 1.720 | 0.017 | 0.077 |
| Meting 1-2-'29; p_0 °C (I en III) = 5.575 cm Hg. | | | | | | |
| 77.27 | 4.237 | - 0.023 | 0.205 | 4.237 | 0.024 | 0.066 |
| 35.12 | 3.498 | 0.018 | 0.202 | 3.492 | 0.020 | 0.066 |
| 4.130 | 2.206 | 0.012 | 0.205 | 2.201 | 0.012 | 0.075 |
| 3.557 | 2.143 | 0.012 | 0.207 | 2.138 | 0.012 | 0.075 |
| 1.177 | 1.771 | 0.010 | 0.205 | 1.761 | 0.012 | 0.079 |
| 1.152 | 1.769 | 0.010 | 0.207 | 1.760 | 0.010 | 0.081 |
| 0.659 | 1.615 | 0.009 | 0.206 | 1.568 | 0.009 | 0.082 |
| 0.282 | 1.433 | 0.008 | 0.207 | 1.420 | 0.008 | 0.088 |
| Meting 7-2-'29; p_0 °C (I en III) = 5.575 cm Hg. | | | | | | |
| 78.44 | 4.255 | - 0.042 | 0.209 | 4.255 | + 0.014 | 0.067 |
| 35.19 | 3.492 | - 0.034 | 0.205 | 3.490 | 0.012 | 0.067 |
| 3.568 | 2.126 | 0.022 | 0.210 | 2.113 | 0.007 | 0.076 |
| 1.081 | 1.739 | 0.017 | 0.207 | 1.724 | 0.006 | 0.081 |
| 0.704 | 1.616 | 0.016 | 0.207 | 1.621 | 0.005 | 0.083 |
| 0.619 | 1.591 | 0.015 | 0.205 | 1.577 | 0.005 | 0.083 |
| 0.278 | 1.407 | 0.014 | 0.205 | 1.409 | 0.005 | 0.085 |
| 0.253 | 1.397 | 0.013 | 0.205 | 1.381 | 0.004 | 0.087 |
| 0.201 | 1.352 | 0.013 | 0.205 | 1.335 | 0.005 | 0.087 |
| 0.140 | 1.285 | 0.012 | 0.205 | 1.294 | 0.005 | 0.088 |
| 0.132 | 1.275 | 0.012 | 0.204 | 1.280 | 0.004 | 0.089 |
| 0.0920 | 1.214 | 0.012 | 0.205 | 1.221 | 0.004 | 0.090 |
| 0.0595 | 1.152 | 0.011 | 0.202 | 1.159 | 0.004 | 0.091 |

TABEL VII.

| De dampspanningsmetingen van helium met de lagere ijspuntsdrukken | | | | | | |
|--|-----------------------|-----------------|-------|--|-----------------|-----------|
| Dampdruk cm Hg | T_I °K (gecorr.) | Correctie in °K | | T_{III} °K (gecorr.) | Correctie in °K | |
| | | a_I | b_I | | a_{III} | b_{III} |
| Meting 16-5-'29; $p_{0\text{°C}}$ (I en III) = 2.035 cm Hg. | | | | | | |
| 76.07 | 4.22 | -0.08 | 0.46 | Manometerdraad gebroken tijdens de metingen | | |
| 0.220 | 1.40 | 0.03 | 0.45 | | | |
| 0.0463 | 1.12 | 0.02 | 0.44 | | | |
| 0.0148 | 0.98 | 0.02 | 0.42 | | | |
| Meting 24-5-'29; $p_{0\text{°C}}$ (I) = 0.1988 cm Hg; $p_{0\text{°C}}$ (III) = 0.3728 cm Hg. | | | | | | |
| 76.05 | 4.22 | -0.03 | 3.30 | 4.22 | -0.08 | 1.17 |
| 0.0120 | 0.97 | 0.01 | 2.71 | 0.98 | 0.02 | 0.80 |
| 0.0047 | 0.90 | 0.00 | 1.65 | 0.90 | 0.00 | 0.75 |

gevolg van het feit, dat we eerst na de metingen in 1929 beschikten over meer gegevens over het drukeffect; de correcties voor de oudere meting zijn daarna niet meer herzien. Daar het kookpunt 4.22°K als basispunt is genomen, heeft dit verschil weinig invloed op T_I en T_{III} , vooral ook, omdat het belangrijk afneemt naar lagere temperatuur, zooals we zien.

Duidelijk komt in deze tabellen tot uiting, hoe sterk b_I en b_{III} toenemen met het verlagen van de ijspuntsdrukken, noodig voor het bereiken van lagere temperaturen. Gezien de grootte van deze correctie mag het bevredigend heeten, dat T_I en T_{III} ondanks de zeer ongelijke correcties in het algemeen minder dan 0.02°K verschillen, al moet hierbij in aanmerking worden genomen, dat het materiaal voor deze correcties voor een deel is afgeleid uit het vergelijken van T_I en T_{III} voor de verschillende metingen.

De resultaten van deze metingen werden voorgesteld door de beide formules

voor $T > 2.19^\circ\text{K}$ (He I)

$$\log_{10} p_{cm} = -\frac{3.024}{T} + 2.208 \log_{10} T + 1.217,$$

en voor $T < 2.19^\circ\text{K}$ (He II)

$$\log_{10} p_{cm} = -\frac{3.859}{T} + 0.922 \log_{10} T + 2.035.$$

De eerste formule is o.a. gelegd door de punten $p=76$, $T=4.22$ en $p=3.865$, $T=2.190$, en de tweede door $p=3.865$, $T=2.190$.

De overeenstemming tusschen de waarnemingen T_0 en de volgens beide formules berekende T_c kan worden beoordeeld in fig. 4.

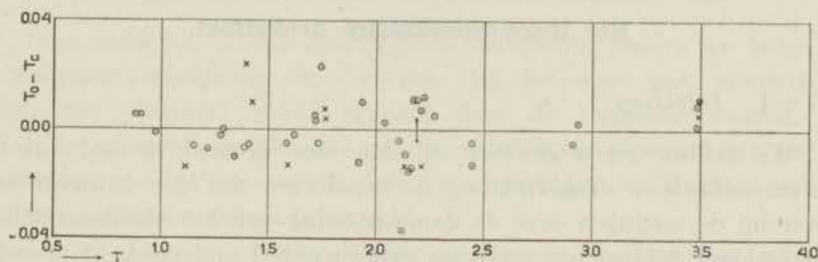


Fig. 4.

Afwijking der gemeten punten van de temperatuurschaal 1929; de punten \odot en \times hebben respectievelijk het gewicht 1 en 0.5.

Er kon geen discontinue verandering in den gradiënt van de dampspanningskromme bij $T=2.19^\circ\text{K}$ worden aangetoond.

De beide formules zijn als temperatuurschaal 1929 gebruikt tot 1932, in welk jaar KEESOM¹⁾ de formule voor He II op grond van metingen van hem en CLUSIUS over de soortelijke warmte van vloeibaar helium²⁾ wijzigde in

$$\log_{10} p_{cm} = -\frac{3.018}{T} + 2.484 \log_{10} T - 0.00297 T^4 + 1.197.$$

(He II, $T < 2.19^\circ\text{K}$).

De overeenstemming van deze formule met de metingen 1928 en 1929 was door de wijziging over het geheel nog iets beter geworden. Wel ontstond er nu een kleine discontinuïteit in de temperatuurschaal bij het overgangspunt (lambdapunt), omdat de temperatuur hier volgens de gewijzigde formule 0.009°K lager werd, doch dit geringe verschil mocht destijds nog als onbelangrijk worden beschouwd.

De opeenvolgende temperatuurschalen 1924, 1929 en 1932 worden in tabel XXVII van Hoofdstuk VI vergeleken met de metingen verricht in 1937.

¹⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. N^o. 71d.

²⁾ W. H. KEESOM en K. CLUSIUS, Comm. Leiden N^o. 219c.

HOOFDSTUK II.

Het thermomoleculaire drukeffekt.

§ 1. *Inleiding.*

We hebben reeds gewezen op den zeer grooten invloed van het thermomoleculaire drukeffekt op de bepalingen met den heliumthermometer bij de metingen over de dampspanning van het vloeibare helium. Wij besloten daarom een uitvoerig experimenteel onderzoek in te stellen naar dit drukeffekt.

Men zal bij vrijwel ieder onderzoek over het open gas bij lage temperatuur komen te staan voor het probleem, welke correcties voor dit effect in een of ander deel van de apparatuur, doorgaans een ronde buis, moeten worden aangebracht, zoodat hier dringend behoefte bestond aan betrouwbare numerieke gegevens. Ook was de theorie van het effect nog slechts in geringe mate ontwikkeld, al hadden het eerst MAXWELL¹⁾ en daarna KNUDSEN²⁾ zich reeds met dit probleem beziggehouden. Haar volledige vorm kreeg deze theorie eerst later door het onderzoek van WEBER^{3) 4)}.

Bij het behandelen van dit onderwerp heb ik gemeend mij te mogen beperken tot het geven van een kort overzicht van de belangrijkste formules en waarnemingen; de uitvoerige gegevens vindt men in de boven aangehaalde Communications.

We willen hier een oogenblik nader terugkomen op de indeeling

¹⁾ J. C. MAXWELL, Phil. Trans. Roy. Soc. London 170, 231, 1879.

²⁾ M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. (4) 31, 220, 1910.

³⁾ S. WEBER, Comm. Leiden Suppl. N^o. 71b; S. WEBER, W. H. KEESOM en G. SCHMIDT, Comm. Leiden N^o. 246a; S. WEBER en G. SCHMIDT, Comm. Leiden N^o. 246c; en S. WEBER, Comm. Leiden N^o. 246b.

⁴⁾ Het was mij een bijzonder voorrecht in nauwe samenwerking met Dr. S. TH. HOLST WEBER te hebben mogen medewerken aan het experimentele onderzoek over dit effect; ook ben ik hem zeer erkentelijk voor zijn vriendelijke belangstelling en de waardevolle aanwijzingen, waarmee hij mij steeds tegemoet kwam.

van de verschillende toestanden van het open heliumgas in de capillair van een heliumthermometer, die in de inleiding reeds werd gegeven.

Wanneer $2R$ de diameter van de capillair is, en λ de gemiddelde vrije weglengte in het gas, noemen we den toestand:

- waarvoor $2R/\lambda > 10$: den hydrodynamischen toestand (A),
 „ $10 > 2R/\lambda > 0.10$: den overgangstoestand (B),
 „ $2R/\lambda < 0.10$: den molekulairen toestand (C).

Deze indeeling is van overwegende beteekenis, zoodra we letten op de transportvergelijking van het gas. Bij het open gas, waarvan de graad van openheid wordt bepaald door de reciproke waarde van $2R/\lambda$, is er steeds sprake van een wisselwerking tusschen het gas en de wanden van het beschouwde deel der apparatuur, en hierdoor worden deze vergelijkingen geheel beheerscht.

Zoo zien we de warmtegeleiding en evenzoo de inwendige wrijving van een gas tusschen twee evenwijdige platen, eerst onafhankelijk van den druk (A), overgaan tot lineaire afhankelijkheid van dezen druk (C), terwijl bijvoorbeeld de strooming van een gas door een ronde capillair eerst voldoet aan de wet van POISEUILLE, en daarna aan een geheel andere, namelijk de wet van KNUDSEN.

Vergelijken we hiermee het gedrag van het thermomoleculaire druk-effect, dan mag het alleszins opmerkelijk heeten, dat het gelukt, zooals WEBER ons dit laat zien, het volledige gedrag van dit effect te beschrijven door middel van een en dezelfde vergelijking, geldende zoowel voor A als voor C.

§ 2. De differentiaalvergelijking voor het thermomoleculaire druk-effect.

Wanneer we de strooming van een vloeistof in een ronde capillair beschouwen, geldt voor een concentrisch vloeistofmanteltje, dat zich met eenparige snelheid verplaatst, de bewegingsvergelijking

$$\eta \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right) - r \frac{dp}{dl} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

Dezelfde vergelijking, waarin η de coefficient der inwendige wrijving, u de snelheid, en $\frac{dp}{dl}$ het drukverval langs de buis is, geldt eveneens voor de strooming van een gas in hydrodynamischen toestand, zoolang er nog geen turbulentie optreedt.

Als oplossing volgt

$$u = \frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dl} (r^2 + c), \dots\dots\dots (2)$$

Zoolang de glijding van het gas langs den wand nog niet in rekening komt, is $c = -R^2$, en vinden we uit (2) de wet van POISEUILLE

$$2\pi \int_0^R u r dr = -\frac{\pi}{8} \frac{R^4}{\eta} \frac{dp}{dl}.$$

We denken ons nu de beide einden der capillair afgesloten. Is de temperatuur langs de capillair overal dezelfde, dan is natuurlijk in den evenwichtstoestand $u = 0$ in de geheele capillair. Brengen we de uiteinden echter op ongelijke temperaturen $T_1 > T_2$, dan zal als gevolg een stationnaire stroomingstoestand ontstaan, waarbij $p_1 > p_2$, welke toestand nader moet worden onderzocht. We nemen hierbij aan, dat de capillair in verhouding tot den diameter zeer lang zal zijn, en de temperatuur langs de capillair zeer geleidelijk van T_1 tot T_2 zal veranderen.

MAXWELL¹⁾ heeft aangetoond, dat in den hydrodynamischen toestand een tangentiële temperatuurgradient aan het oppervlak van een vast lichaam een tangentiële strooming van het aangrenzende gas te voorschijn roept. Hebben we te doen met een buis van cirkelvormige doorsnede, dan wordt de glijdingssnelheid bepaald door de vergelijking

$$u_r + \gamma \left(\frac{du}{dr} \right)_R = \frac{3}{4} \frac{\eta}{\rho T} \frac{dT}{dl} \dots\dots\dots (3)$$

MAXWELL vond voor γ

$$\gamma_M = \eta \sqrt{\frac{\pi}{2\rho p}}.$$

HETTNER²⁾ vond, dat de constante γ in (3) en het tweede lid met een en denzelfden factor moeten worden vermenigvuldigd.

WEBER³⁾ voerde bij de afleiding van de formule voor het thermomoleculaire drukverschil twee verschillende factoren in, met name k_1 in het tweede lid van (3) en k_2 in γ . Deze factoren moesten uit de experimentele gegevens worden bepaald.

We beschikken nu over twee betrekkingen voor u_r , namelijk over (3) en (2), welke laatste overgaat in

$$u_r = \frac{1}{8\eta} \frac{dp}{dl} R^2, \dots\dots\dots (4)$$

¹⁾ J. C. MAXWELL, Phil. Trans. roy. Soc. 170, 231, 1879.

²⁾ G. HETTNER, Z. Phys. 27, 12, 1924.

³⁾ S. WEBER, Comm. Leiden Suppl. N°. 71b.

wanneer de voorwaarde

$$2\pi \int_0^R u r dr = 0$$

wordt gebruikt ter bepaling van c , hetgeen zal geven $c = -\frac{1}{2}R^2$.

Uit (3) en (4) vinden we na eliminatie van l de differentiaalvergelijking voor het thermomoleculaire drukverschil

$$\frac{dp}{dT} = k_1 \frac{6\eta^2}{\rho T} \frac{1}{R^2 + 4R\gamma_K} \dots\dots\dots (5)$$

Indien het gas zich in de geheele capillair in den hydrodynamischen toestand bevindt, mag $\gamma_K = 0$ worden gesteld, en in dit geval vinden we na substitutie van

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2+n} \text{ en } \rho = {}_{1\rho_0} T_0 \frac{p}{T},$$

en na integratie als grensformule voor $y_1 \rightarrow \infty$ en $y_2 \rightarrow \infty$

$$\lim_{y_1 \rightarrow \infty, y_2 \rightarrow \infty} p_1^2 - p_2^2 = \lim_{y_1 \rightarrow \infty, y_2 \rightarrow \infty} 2\bar{p} \cdot \Delta p = \frac{6k_1}{1+n} \frac{\eta_0^2}{{}_{1\rho_0} R^2} \left\{ 1 - \left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{2+2n} \right\} (6)$$

Hierin is ${}_{1\rho_0}$ de dichtheid van het gas bij $T_1 = T_0 = 273.1^\circ\text{K}$ en bij 1 microbar druk, terwijl $y = R/\lambda$ en $\bar{p} = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)$.

Onze metingen waren in de eerste plaats gericht op het bepalen van k_1 voor verschillende gassen met behulp van deze grensformule.

Voor de bepaling van k_2 zou men in de eerste plaats rekening kunnen houden met het feit, dat, in overeenstemming met de experimenteele resultaten van KNUDSEN, de glijdingsconstante γ bij een open gas met λ/R verandert. WEBER stelde in eerste benadering voor γ :

$$\gamma_K = k_2 \gamma_M \left(1 + q \frac{\lambda}{R} \right).$$

Substitueert men dit, en bedenkt men, dat $\eta = \lambda \sqrt{\frac{2p\rho}{\pi}}$, dan volgt na eenige herleiding

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T} \frac{1}{\alpha y^2 + \beta y + \mu}, \dots\dots\dots (7)$$

waarin $\alpha = \frac{\pi}{24k_1}$, $\beta = \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1}$ en $\mu = \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1} q$.

Wanneer het gas zich in de geheele capillair in den molekulairen toestand bevindt, dit is voor $y \rightarrow 0$, dan geeft (7), zoolks gemakkelijk

blijkt, na integratie de bekende grensformule $p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}$, mits $\mu \rightarrow 1.00$ voor $y \rightarrow 0$.

We mogen verwachten, dat met den term $q \frac{\lambda}{R}$ in het rechterlid van $\gamma_K = k_2 \lambda \left(1 + q \frac{\lambda}{R}\right)$ slechts een enkele term van een machtreeks is gebruikt, en het behoeft daarom ook geen verwondering te wekken, dat $\mu \left(= \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1} q\right)$ een functie blijkt te zijn van y . Deze functie is zoodanig, dat $\lim_{y \rightarrow \infty} \mu = 1.25$ en $\lim_{y \rightarrow 0} \mu = 1.00$, zooals ons is gebleken uit uitvoerige metingen over k_1 , k_2 en μ .

Indien men nu echter de experimenteele waarden van μ vergelijkt met de waarden, die men berekent uit $\mu = \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1} q$, daarbij q ontleenende aan de glijdingsmetingen van KNUDSEN, dan blijkt geen overeenstemming te bestaan. Terwijl de experimenteele waarden van μ varieren tusschen 1 en 1.25, bedragen de berekende waarden slechts ongeveer $1/10$ daarvan. Het invoeren van de verandering van de glijdingsconstante met den graad van openheid van het gas geeft dus geen verklaring voor het experimenteele verloop van het thermomoleculaire drukeffect.

Bij nadere beschouwing blijkt intusschen, dat verg. (3), de grensvoorwaarde van MAXWELL, die werd afgeleid voor den hydrodynamischen toestand van het gas, moet gewijzigd worden als de graad van openheid van het gas toeneemt. Zij gaat dan over in

$$u_R + \gamma_K \left(\frac{du}{dr}\right)_R = k_1 \cdot \frac{3}{4} \frac{\eta}{\rho T} \frac{1}{1 + \varphi \left(\frac{\lambda}{2R}\right)} \frac{dT}{dl}.$$

Hierin kan als eerste benadering

$$\varphi \left(\frac{\lambda}{2R}\right) = \frac{\lambda}{R}$$

gesteld worden.

Men vindt dan, nu $q=0$ stellende,

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T} \frac{1}{\frac{\pi}{24 k_1} y^2 + \frac{\pi}{6 k_1} \left(k_2 + \frac{1}{4}\right) y + \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1}} \dots \dots \dots (7a)$$

In de uitdrukking voor β treedt dus nu niet k_2 , maar $k_2 + \frac{1}{4}$ op, terwijl $\mu = \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1}$ wordt.

Men kan intusschen den vorm van verg. (7) onveranderd aanhouden, en op grond van hetgeen boven werd medegedeeld inzake vergelijking met experimenteële resultaten μ met y veranderlijk stellen. Aangezien μ voor $y \rightarrow 0$ 1.00 en voor $y \rightarrow \infty$ 1.25 moet worden, ligt het voor de hand als eenvoudigste interpolatieformule voor μ te nemen

$$\mu = \frac{1 + g y}{1 + h y}, \text{ waarin } \frac{g}{h} = 1.25.$$

Door deze functie voor μ in (7) te substitueeren, en de termen met y^2 in den noemer te verwaarloozen, komen we tot een formule, die de nadering tot het grensgeval $y \rightarrow 0$ kan weergeven

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T} \frac{1}{1 + l y}, \text{ waarin } l = g - h + \beta \dots\dots\dots (8)$$

KNUDSEN¹⁾ heeft dezelfde formule langs anderen weg afgeleid, en geeft daarbij voor l de waarde 2.0. Deze berekening van l is evenwel slechts benaderend; een exakte berekening is moeilijk uitvoerbaar.

Anderzijds vindt WEBER²⁾ uit berekeningen over het radiometer-effekt voor l de waarde 3/2.

Om te kunnen beslissen, welke van beide waarden de beste is, is het noodig precisiemetingen te verrichten voor $y \rightarrow 0$, dus bij zeer kleine gasdrukken. De resultaten van zoodanige metingen worden in § 8 medegedeeld.

We keeren terug tot (7), en herleiden deze vergelijking na substitutie van de gegeven functie voor μ met behulp van

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{(n+1)} \left\{ \frac{dp}{p} - \frac{dy}{y} \right\},$$

welke betrekking gemakkelijk volgt uit de formule voor de gemiddelde vrije weglengte in het gas

$$p \lambda = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\eta_0}{\sqrt{1 \rho_0}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+n}, \dots\dots\dots (9)$$

en vinden zoo

¹⁾ M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. (4) ~~21~~, 222 1910.

²⁾ S. WEBER, Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. XIV, 13, 29, 1937.

$$-\frac{dp}{p} = \frac{1}{2+2n} \cdot \frac{1}{\frac{1+gy}{1+ky} + \beta y + \alpha y^2 - \frac{1}{2+2n}} \cdot \frac{dy}{y},$$

of wel

$$-\frac{dp}{p} = \frac{A dy}{y} + \frac{B dy}{y+m} + \frac{C dy}{y+m'} + \frac{D dy}{y+m''} \dots \dots \dots (10)$$

Wanneer we voor de verschillende constanten, die in (10) optreden, de getalwaarden invullen, zooals deze uit de metingen zijn gevolgd, vinden we tenslotte na integratie de volledige formule voor het thermomoleculaire drukeffect, geldende voor het geheele gebied $0 \leq y \leq \infty$.

We laten deze formule hier volgen voor de beide waarden $l=2$ en $l=3/2$, daar het nog onzeker is, welke van beiden de voorkeur verdient, al blijken de metingen voor helium beter in overeenstemming met $l=3/2$.

$l=2.$

$$\log \frac{p_2}{p_1} = -0.2891 \log \frac{1+0.1221/y_1}{1+0.1221/y_2} - 0.7592 \log \frac{1+1.772/y_1}{1+1.772/y_2} + 0.2755 \log \frac{1+5.010/y_1}{1+5.010/y_2}$$

of

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2} \log \frac{T_1}{T_2} + 0.1631 \log \frac{y_1+0.1221}{y_2+0.1221} + 0.4283 \log \frac{y_1+1.772}{y_2+1.772} - 0.1555 \log \frac{y_1+5.010}{y_2+5.010} \quad (11)$$

$l=3/2.$

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

of

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2} \log \frac{T_1}{T_2} + 0.1813 \log \frac{y_1+0.1878}{y_2+0.1878} + 0.4128 \log \frac{y_1+1.831}{y_2+1.831} - 0.1582 \log \frac{y_1+4.993}{y_2+4.993} \quad (11a)$$

Strikt genomen zijn deze vergelijkingen gebaseerd op de waarden van k_1 , k_2 en μ , zooals we deze hebben gevonden voor helium. Voor

waterstof en neon vonden we k_2 en μ een weinig afwijkende van de waarden voor helium; de afwijkingen, die daardoor ontstaan in $p_1 - p_2$, zullen hoogstens enkele procenten kunnen bedragen.

Tenslotte willen we hier nog wijzen op het bijzondere grensgeval, dat WEBER onderzocht. Dit grensgeval, waarbij $y_1 \rightarrow 0$ en $y_2 \rightarrow \infty$, kan zich voordoen in de heliumthermometrie, wanneer namelijk T_2 zeer laag is (ea 1°K). Het merkwaardige is hierbij, dat het gas zich in het bovenste deel van de thermometerecapillair in den molekulairen, daarentegen in het benedenste deel in den hydrodynamischen toestand bevindt.

Dit is een van die gevallen, waarin p_2 expliciet in p_1 kan worden uitgedrukt; hier geldt namelijk ¹⁾

$$(p_2/p_1)^{1+2n} = 1.859^{1+2n} \frac{R}{\lambda_0} \left(\frac{273.1}{T_1} \right)^{1+n} p_1,$$

of wel

$$p_2 \sim p_1^{\frac{2+2n}{1+2n}},$$

wanneer T_1 constant is, en λ_0 de waarde van λ bij 273.1°K en $1 \mu b$ voorstelt.

Deze formule zou ongetwijfeld van zeer groot belang zijn voor het meten van lage temperaturen, indien er geen adsorptie van het heliumgas op den binnenwand van den thermometer ware. Daarentegen zal zij wel kunnen worden gebruikt voor het bepalen van lage dampdrukken van het vloeibare helium.

§ 3. De vergelijkingen voor het maximum.

Het heeft aanvankelijk veel moeite gekost de juiste waarden voor k_1 , k_2 en μ te benaderen. Van een volledige geïntegreerde vergelijking was eerst nog geen sprake; deze ontstond, nadat eenig inzicht was verkregen omtrent deze waarden.

De waarde van k_1 te bepalen ging betrekkelijk gemakkelijk, dank zij den voor dit doel zeer geschikten manometer, dien we in de volgende paragraaf zullen bespreken. Wel moesten hierbij zeer kleine drukverschillen, van de orde 0.01 mm Hg , tegenover zeer groote gemiddelde drukken, van de orde 5 mm Hg , nauwkeurig worden gemeten.

¹⁾ S. WEBER, Comm. Leiden N°. 246d; de coëfficiënt 1.859 volgt uit $k = [m^B m^C m^D]^{1+2n}$ door substitutie van de getalwaarden, die men opgegeven vindt in Comm. Leiden N°. 246c. In Comm. Leiden N°. 246d ontbreekt abusievelijk de exponent $1+2n$ in de uitdrukking voor k .

Minder eenvoudig was het, k_2 en μ te bepalen. Het grootste bezwaar was wel, dat we gedwongen waren de differentiaalvergelijking (7) te gebruiken als differentievergelijking, ondanks de ontoelaatbaar groote temperatuurverschillen, waarmee moest worden gemeten (bijv. $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$ en $T_2 = 90^\circ\text{K}$). Voor veel kleinere temperatuurverschillen zou het drukverschil al spoedig te gering worden, om dit nauwkeurig te kunnen waarnemen, terwijl vergrooing van het verschil door gebruik van veel nauwere capillairen veel te lange insteltijden zou hebben gegeven.

Nadat het desondanks was gelukt de waarden van k_2 en μ in eerste benadering vast te stellen, kon hiermee de volledige geïntegreerde vergelijking worden opgesteld. Met behulp van deze vergelijking konden k_1 , k_2 en μ dan al weer beter worden beoordeeld. Op deze wijze is langzamerhand een vrij volledig materiaal ontstaan, althans voor helium, dat zich verreweg het beste voor dit onderzoek leent wegens het groote effect, en werden de vergelijkingen (11) en (11a) als eindresultaat verkregen.

Van bijzonder belang voor het bepalen van k_2 en μ was het maximum in de kromme, die $p_1 - p_2$ als functie van $\frac{p_1 + p_2}{2}$ geeft. Dit maximum willen we thans nader toelichten.

Noemen we $p\lambda = {}_1\lambda$, waarbij ${}_1\lambda$ de gemiddelde vrije weglengte in het gas voor den druk 1 microbar is, dan volgt na substitutie uit (7)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \frac{1}{T} \frac{p}{\alpha p^2 (R/{}_1\lambda)^2 + \beta p (R/{}_1\lambda) + \mu}, \dots\dots (12)$$

of wel

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \frac{1}{T} \frac{1}{R/{}_1\lambda \left\{ \frac{\mu}{p (R/{}_1\lambda)} + \alpha p (R/{}_1\lambda) + \beta \right\}}, \dots\dots (12a)$$

waarin $\alpha = \frac{\pi}{24} \frac{k_2}{k_1}$, $\beta = \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1}$ en $\mu = \frac{\pi}{6} \frac{k_2}{k_1} q$.

Het maximum van $\frac{dp}{dT}$ wordt gegeven door

$$\frac{\mu}{p (R/{}_1\lambda)} + \alpha p (R/{}_1\lambda) + \beta = \text{minimum},$$

waaruit volgt

$$p_{max} = \frac{1\lambda}{R} \sqrt{\frac{\mu}{\alpha}} \quad \text{en} \quad P_{max} \equiv \left(\frac{dp}{dT} \right)_{max} = \frac{1}{2T} \frac{1\lambda}{R} \frac{1}{2\sqrt{\mu\alpha + \beta}} \quad (13)$$

$$\text{waarin } 1\lambda = 1\lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+n}$$

Wanneer k_1 reeds gemeten is, kan μ worden bepaald uit p_{max} , en daarna k_2 uit P_{max} . Het is duidelijk, dat we bij de berekening voor $(T/T_0)^{1+n}$ en $(T/T_0)^n$ niet het rekenkundig gemiddelde zullen gebruiken, maar het integraalgemiddelde (hier is $T_1 = T_0 = 273.1^\circ\text{K}$ ondersteld), dus voor $\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+n}$ de waarde:

$$\frac{1}{T_0 - T_2} \int_{T_2}^{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+n} dT = \frac{1}{2+n} \frac{1 - (T_2/T_0)^{2+n}}{1 - T_2/T_0}$$

Het is hier echter een bezwaar, dat het bepalen van de juiste ligging van p_{max} uit de metingen vrij onzeker is; daarvoor is het maximum te weinig uitgesproken. Met behulp van de maxima hebben we k_2 en μ eerst ruw kunnen benaderen; de nauwkeuriger waarden volgden later uit het vergelijken van de formules (11) en (11a) met de waarnemingen.

Men vindt de resultaten, die op het maximum betrekking hebben, weergegeven in de tabellen X en XI van § 6.

WEBER laat ons dan verder nog zien, hoe formule (12) als volgt kan worden gereduceerd

$$\frac{P}{P_{max}} = \frac{2\sqrt{\mu\alpha + \beta}}{\alpha p (R/1\lambda) + \beta + \frac{\mu}{p (R/1\lambda)}} = \frac{2 + \beta/\sqrt{\mu\alpha}}{p/p_{max} + p_{max}/p + \beta/\sqrt{\mu\alpha}}$$

Met $\beta/\sqrt{\mu\alpha} = \delta$ en $\ln p/p_{max} = x$ gesteld, geeft dit

$$\frac{P}{P_{max}} = \frac{2 + \delta}{e^x + e^{-x} + \delta} \dots\dots\dots (14)$$

Door de coördinaten van het maximum als eenheden te kiezen, wordt formule (14) onafhankelijk van den aard van het gas, daar 1λ niet meer optreedt. We zien hier, dat (14) symmetrisch is ten opzichte van $x = 0$.

We hebben het belangrijkste deel van de waarnemingen op een dergelijke wijze gereduceerd; men vindt dit geïllustreerd in fig. 9 en fig. 10 van § 6.

§ 4. *Methode voor het meten van $p_1 - p_2$ voor hoogere gemiddelde drukken.*

De metingen werden hoofdzakelijk verricht volgens de differentiaal-methode. We meten bij deze methode het verschil in effect voor een wijde buis en een of meer nauwere capillairen, die met hun benedeneinde aan de wijde buis zijn gelascht. Een dergelijk systeem ziet men in fig. 5

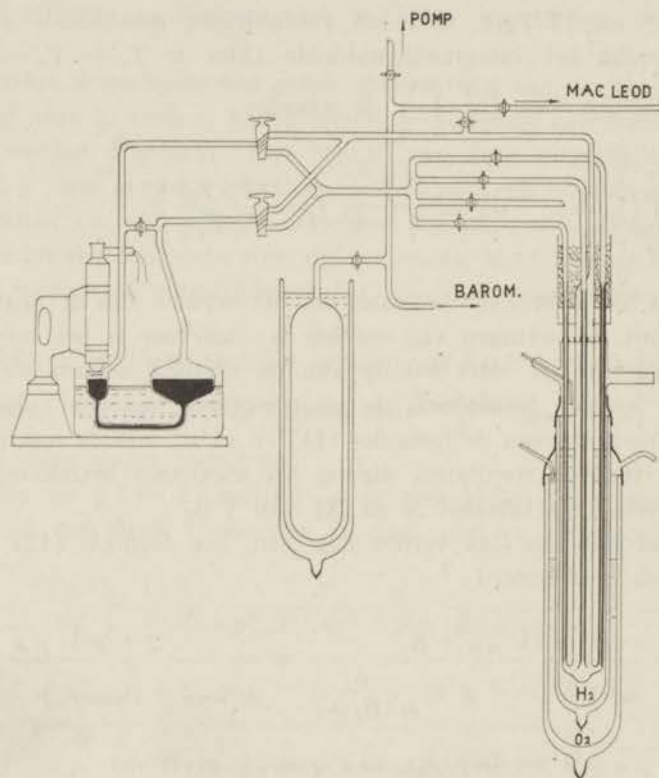


Fig. 5.

Apparatuur voor het meten van zeer kleine thermomoleculaire drukverschillen.

in een cryostaat opgesteld; er zijn hier een viertal capillairen met inwendige diameter 0.488, 1.045, 2.000 en 3.646 mm, en een wijde buis met diameter 18.75 mm gekozen. De bovineinden van de wijde buis en de capillairen gaan dicht boven den cryostaat over in buizen met onderling gelijken diameter (ca 4 mm); de laschplaatsen zijn omgeven met ijs. De wijde buis staat in verbinding met het eene been van een kwikmano-

meter, zooals men in de figuur ziet, terwijl de capillairen met behulp van een kranensysteem beurtelings in verbinding kunnen worden gebracht met het andere been. Overigens ziet men nog aangegeven een tweetal kranen, die dienen voor het commuteren van het drukverschil, verder een kortsluitkraan dicht boven den kwikmanometer, en buizen, die leiden naar een Mac-Leod, naar een normalen kwikbarometer en naar de pomp.

Hebben de capillairen en de wijde buis aan hun benedeneinde de temperatuur T_2 , en aan het bovineinde de temperatuur T_1 ($= T_0 = 273.1^\circ\text{K}$), dan wordt het waargenomen drukverschil $(p_1 - p_2) - (p_1' - p_2)$, waarin $p_1' - p_2$ het drukverschil in de wijde buis voorstelt. Zoolang we in het gebied $2R/\lambda \gg 1$ blijven, hangt het drukverschil af van R^2 (zie formule (6)), en heeft de correctie $p_1' - p_2$ bij de gegeven diameters van de capillairen en de wijde buis weinig invloed. Daar deze correctie vrij nauwkeurig in rekening kon worden gebracht, konden we met $2R = 1.042$ mm nog tot ver voorbij het maximum komen. Het gebruik van veel nauwere capillairen was bij deze opstelling ongewenscht in verband met de te lange insteltijden van het drukverschil.

Dit drukverschil wordt gemeten met een manometeropstelling volgens PRYTZ¹⁾. Men ziet deze opstelling schematisch weergegeven in fig. 6.

Daar het linkerniveau van den kwikmanometer, dien men ziet afgebeeld, veel kleiner is dan het rechter, zal dit laatste nagenoeg op zijn plaats blijven, wanneer er een klein drukverschil ontstaat. De verplaatsing, die we links aflezen, moet met een verhoudingsgetal (1.063) worden vermenigvuldigd. De zeer geringe verplaatsingen van het linkerniveau worden waargenomen door middel van een microscoop met een speciaal hiervoor ingerichte optiek. Onder het oculair ziet men een klein rechthoekig prisma P_1 , dat het licht, afkomstig van een lampje

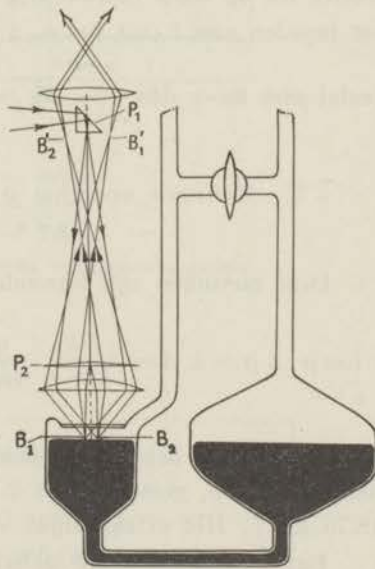


Fig. 6.

Stralengang bij den microscoopmanometer van PRYTZ.

¹⁾ K. PRYTZ, Ann. d. Phys. (4) 16, 735, 1905.

in een zijbuis, op een tweede prisma P_2 met een brekende hoek van bijna 180° werpt, zoodat er twee lichtbundels ontstaan. Deze bundels convergeeren elk naar een punt B van het kwikoppervlak, en beelden dit na reflectie af op plaatsen B' aan weerszijden van het rechthoekig prisma gelegen.

Stellen we scherp in op één der beelden van een merkteekeentje, dat op het prisma P_1 is aangebracht, en verandert daarna de stand van het kwik-niveau een weinig, dan moeten we met de fijnregeling de microscoop evenveel verplaatsen om het beeld weer scherp te zien. De instelnauwkeurigheid, die aanvankelijk ongeveer 1μ bedroeg, hetgeen te weinig was, bleek nog belangrijk beter te worden, toen we niet op het merkteeke zelf, maar op het interferentiebeeldje, dat een geringe beschadiging van het glasoppervlak naast het streepje te zien gaf, scherp gingen stellen. Door op het kleurenbeeld en vorm van dit beeldje te letten gelukte het zonder moeite tot op 0.2μ nauwkeurig te meten. Dit was juist voldoende voor het bepalen van k_1 uit $\lim_{\bar{p} \rightarrow 0} \bar{p} \cdot \Delta p$ (verg. (6)), waarbij de te meten Δp 's veelal niet meer dan 10μ Hg bedroegen.

§ 5. *Metingen over $\lim_{\bar{p} = \infty} \bar{p} \cdot \Delta p$ voor He, Ne, H₂, Ar, O₂ en N₂.*

Deze metingen zijn bijzonder belangrijk voor het bepalen van k_1 uit

$$\lim_{\bar{p} = \infty} \bar{p} \cdot \Delta p = k_1 A = \frac{3 k_1}{1+n} \frac{\eta_0^2}{\rho_0 R^2} \left\{ 1 - \left(\frac{T_2}{T_0} \right)^{2+2n} \right\}, \quad (\text{verg. (6), § 2}).$$

Fig. 7 geeft het waargenomen verloop van $\bar{p} \cdot \Delta p = f(\bar{p})$ voor helium, neon en argon, gemeten met $2R = 1.042$ mm (diam. van de wijde buis 18.75 mm). Het effect blijkt voor helium verreweg het grootste te zijn.

Dat $\bar{p} \cdot \Delta p$ van $1/R^2$ afhangt, zooals in de formule is aangegeven, werd voor helium gecontroleerd met de waarnemingen in tabel VIII, verriicht met vier verschillende diameters.

De waarden voor $\lim_{\bar{p} = \infty} \bar{p} \cdot \Delta p$ zijn niet zonder meer uit het verloop der krommen in fig. 7 te schatten. We gebruikten ter bepaling de formule

$$p_1^2 - p_2^2 = 2A (1 + B/p + C/p^2 \dots),$$

welke de nadering tot de limiet weergeeft. De waarde $2A$ moet zoodanig worden bepaald, dat

$$p \{ (p_1^2 - p_2^2) - 2A \}$$

opnieuw tot een constante B nadert voor $p \rightarrow \infty$.

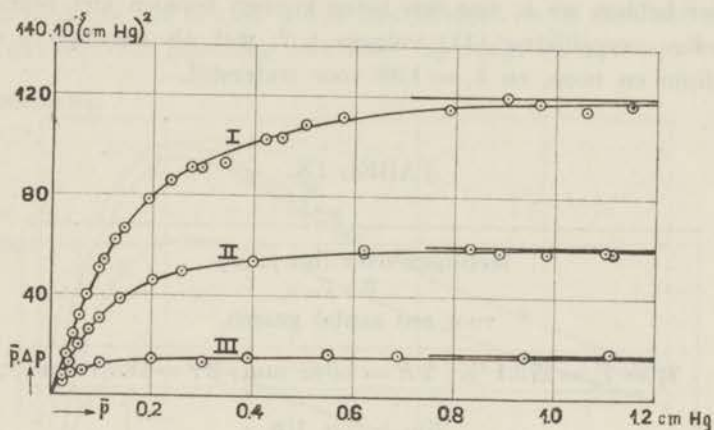


Fig. 7.

$T_0 = 273.1^\circ\text{K}$; I — Helium.

$T_2 = 90.2^\circ\text{K}$; II — Neon.

$2R = 1.042\text{ mm}$; III — Argon.

Nadering tot $\lim_{\bar{p} \rightarrow \infty} \bar{p} \cdot \Delta p = \text{const}$ voor verschillende gassen.

TABEL VIII.

| Lim $\bar{p} \cdot \Delta p$ (voor He) als functie van $2R$. $\bar{p} \rightarrow \infty$ | | |
|---|---|--|
| $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$ $T_2 = 90.2^\circ\text{K}$ $2R$ (mm) | $\lim_{\bar{p} \rightarrow \infty} \bar{p} \cdot \Delta p \cdot 10^3$ (mm Hg) ² | $(2R)^2 \cdot \lim_{\bar{p} \rightarrow \infty} \bar{p} \cdot \Delta p \cdot 10^3$ mm ² (mm Hg) ² |
| 0.488 | 590 | 140 |
| 1.042 | 128 | 139 |
| 2.000 | 35.5 | 143 |
| 3.646 | 10.5 | 140 |

De resultaten van deze metingen zijn verzameld weergegeven in tabel IX. Voor helium, neon en waterstof vinden we onafhankelijk van T_2 vrijwel dezelfde waarde $k_1 = 1.35$. Dat argon, zuurstof en stikstof vrij veel afwijken, schrijven we toe aan meetfouten; het effect is voor deze gassen te gering voor nauwkeurige waarneming.

Later hebben we k_1 nog iets beter kunnen bepalen met behulp van de volledige vergelijking (11) volgens § 2; met als resultaat $k_1 = 1.36$ voor helium en neon, en $k_1 = 1.38$ voor waterstof.

TABEL IX.

| Metingen over $\lim_{\bar{p}=\infty} p \cdot \Delta \bar{p}$ voor een aantal gassen. | | | | |
|--|---------------------------|---|----------------|-------|
| $T_1 = T_0 = 273.1 \text{ }^\circ\text{K}$; $2R = 1.042 \text{ mm}$; $2r = 18.75 \text{ mm}$. | | | | |
| Gas | T_2 $^\circ\text{K}$ | $\lim_{\bar{p}=\infty} p \cdot \Delta \bar{p} \cdot 10^3$ (mm Hg) ² | $A \cdot 10^3$ | k_1 |
| He | 4.2 | 143.0 | 190.5 | 1.33 |
| | 20.4 | 143.0 | 190.5 | 1.33 |
| | 90.2 | 131.0 | 175.9 | 1.32 |
| | 170.0 | 98.5 | 127.0 | 1.37 |
| Ne | 20.4 | 72.5 | 92.45 | 1.38 |
| | 90.2 | 64.5 | 85.97 | 1.33 |
| | 169.8 | 48.0 | 62.83 | 1.35 |
| H ₂ | 20.4 | 59.0 | 75.30 | 1.38 |
| | 90.2 | 54.5 | 69.91 | 1.38 |
| Ar | 90.2 | 16.0 | 18.69 | 1.51 |
| | 169.6 | 11.5 | 14.46 | 1.40 |
| O ₂ | 90.2 | 16.6 | 19.50 | 1.50 |
| N ₂ | 90.2 | 13.4 | 16.88 | 1.40 |

§ 6. *Metingen in het overgangsgebied; grootte en ligging van het maximum.*

Om een indruk te geven van het verloop van de krommen $\Delta p = f(\bar{p})$ in het overgangsgebied, zijn er in fig. 8 eenige voor helium en neon geteekend. Voor lage waarden van T_2 komen ze zeer dicht opeen te liggen; de dichtheid van het helium wordt dan beneden in de capillair reeds zoo groot, dat dit deel nagenoeg niet meer bijdraagt in Δp .

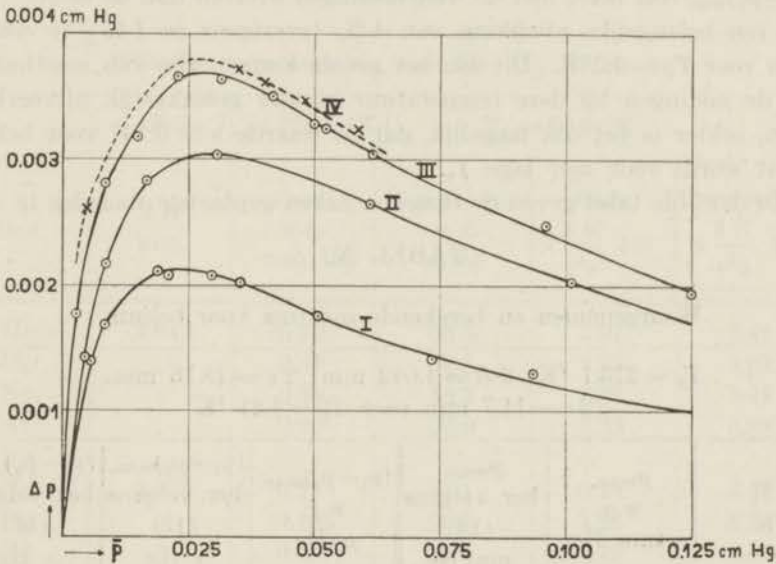


Fig. 8.

- I — Neon, $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$, $T_2 = 90.2^\circ\text{K}$.
 II — Helium, $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$, $T_2 = 90.2^\circ\text{K}$.
 III — Helium, $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$, $T_2 = 20.4^\circ\text{K}$.
 IV — Helium, $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$, $T_2 = 4.2^\circ\text{K}$.

Δp als functie van \bar{p} voor verschillende gassen.

We zien vervolgens in tabel X, dat de eenvoudige betrekkingen voor het maximum

$$p_{maz} = \frac{i\lambda_0}{R} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1+n} \sqrt{\frac{\mu}{\alpha}} \text{ en } \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{maz} = \frac{i\lambda_0}{2R} \frac{T^n}{T_0^{1+n}} \frac{1}{2V \mu \alpha + \beta} \quad (13)$$

in staat zijn, de grootte en ligging ervan vrij goed weer te geven, ondanks het feit, dat de gebruikte temperatuurdifferenties bijzonder groot zijn.

Er is in § 3 reeds op gewezen, dat in de berekeningen voor $\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1+n}$

en $\left(\frac{T}{T_0}\right)^n$ de integraalgemiddelden dienen te worden genomen. Men vindt in deze tabel voor helium bovendien de waarden van $(p_1 - p_2)_{max}$, berekend met de volledige geïntegreerde vergelijking voor het thermomoleculaire drukeffekt, waarbij het hier geen verschil maakt, of we $l=2$ (verg. 11) of $l=3/2$ (verg. 11a) gebruiken, aangezien hier geldt $\mu=1.25$ (§ 2). Verder is $k_1=1.36$ en $k_2=1.68$.

Zooals mocht worden verwacht, komen deze laatste waarden van $(p_1 - p_2)_{max}$ veel beter met de waarnemingen overeen dan de eerste. Wel is er een belangrijke afwijking van 4% (overigens ca 1%) te constateeren voor $T_2=4.2^\circ\text{K}$. Dit zou het gevolg kunnen zijn van meetfouten, daar de metingen bij deze temperatuur minder gemakkelijk uitvoerbaar bleken, echter is het ook mogelijk, dat de waarde $n=0.147$ voor helium onjuist wordt voor zeer lage T_2 .

In dezelfde tabel geven de tusschen haken geplaatste waarden te zien,

TABEL X.

| Waargenomen en berekende maxima voor helium. | | | | | |
|---|-----------------------------------|---|--|--|--|
| $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$; $2R = 1.042$ mm; $2r = 18.75$ mm. ($2r = 11.7$ mm voor $T_2 = 4.21^\circ\text{K}$) | | | | | |
| T_2 $^\circ\text{K}$ | $\bar{p}_{max.}$ w.g. mm Hg | $\bar{p}_{max.}$ ber. volgens (13) mm Hg | $(p_1 - p_2)_{max.}$ w.g. μ Hg | $(p_1 - p_2)_{max.}$ ber. volgens (13) μ Hg | $(p_1 - p_2)_{max.}$ ber. volgens (11) μ Hg |
| 4.21 | 0.41 | 0.431 | 76.0 | 82.9 | 72.9 |
| 20.40 | 0.445 | 0.457 | 72.0 | 79.1 | 72.5 |
| 90.17 | 0.525 | 0.575 | 58.5 | 59.8 | 58.6 |
| 166.5 | 0.66 | 0.710 | 35.0 | 35.2 | 35.2 |
| $T_0 = 273.1^\circ\text{K}$; $2R = 2.000$ mm; $2r = 18.75$ mm ($2r = 11.7$ mm voor $T_2 = 4.21^\circ\text{K}$) | | | | | |
| 4.21 | 0.22 [0.21] | — | 40.1 [39.5] | — | 38.7 |
| 20.40 | 0.24 [0.23] | — | 37.3 [37.4] | — | 37.7 |
| 90.17 | 0.28 [0.28] | — | 31.1 [30.4] | — | 30.6 |
| 166.5 | 0.33 [0.34] | — | 18.1 [18.3] | — | 18.4 |
| [] door bovenste waarden te vermenigvuldigen met (1.042/2.000). | | | | | |

dat p_{max} en Δp_{max} evenredig met $1/R$ veranderen; we vermenigvuldigden de waarden voor $2R = 1.042$ mm namelijk met $1.042/2.000$.

Vervolgens laten we in tabel XI een overzicht volgen van de waargenomen en berekende (volgens form. 13, met $k_1 = 1.36$, $k_2 = 1.68$ en $\mu = 1.25$) maxima voor helium, neon, waterstof en argon, gemeten met $2R = 1.042$ mm en $2R = 2.000$ mm bij $T_2 = 90.2^\circ\text{K}$ en $T_2 = 20.4^\circ\text{K}$.

TABEL XI.

| Waargenomen maxima voor He, H ₂ , Ne en Ar. | | | | | |
|---|------------|----------------------------------|---|--|--|
| $T_1 = T_0 = 273.1^\circ\text{K}; \quad T_2 = 90.2^\circ\text{K}$ | | | | | |
| Gas | $2R$ mm | \bar{p}_{max} w.g. mm Hg | $(p_1 - p_2)_{max}$ w.g. μ Hg | \bar{p}_{max} $\times \frac{2R}{1\lambda_0} \cdot 10^3$ | $(p_1 - p_2)_{max}$ $\times \frac{2R}{1\lambda_0} \cdot 10^4$ |
| He | 1.042 | 0.525 | 58.5 | 3.07 | 3.41 |
| H ₂ | " | 0.35 | 39.5 | 3.22 | 3.63 |
| Ne | " | 0.38 | 39.2 | 3.37 | 3.48 |
| Ar | " | 0.20 | 22.0 | 3.35 | 3.68 |
| He | 2.000 | 0.28 | 31.1 | 3.14 | 3.48 |
| H ₂ | " | 0.185 | 20.0 | 3.26 | 3.54 |
| Ne | " | 0.20 | 21.3 | 3.40 | 3.63 |
| waargen. gemidd. | | | | | 3.26 |
| berekend | | | | | 3.35 |
| | | | | | 3.55 |
| | | | | | 3.50 |
| $T_1 = T_0 = 273.1^\circ\text{K}; \quad T_2 = 20.4^\circ\text{K}$ | | | | | |
| He | 1.042 | 0.445 | 72.0 | 2.60 | 4.20 |
| H ₂ | " | 0.285 | 48.5 | 2.62 | 4.46 |
| Ne | " | 0.30 | 49.0 | 2.66 | 4.35 |
| He | 2.000 | 0.24 | 37.3 | 2.69 | 4.18 |
| H ₂ | " | 0.157 | 24.2 | 2.77 | 4.27 |
| Ne | " | 0.175 | 26.0 | 2.98 | 4.42 |
| waargen. gemidd. | | | | | 2.72 |
| berekend | | | | | 2.67 |
| | | | | | 4.30 |
| | | | | | 4.61 |

Wat betreft het vaststellen van de waarden van k_1 , k_2 en μ , kwamen we na een uitgebreid onderzoek, waarbij het geheele materiaal zoo goed mogelijk werd benut, tot het volgende resultaat ¹⁾:

$$\left. \begin{array}{l} \text{He: } k_1 = 1.36, k_2 = 1.68, \mu = 1.25 \\ \text{Ne: } k_1 = 1.36, k_2 = 1.50, \mu = 1.23 \\ \text{H}_2: k_1 = 1.38, k_2 = 1.50, \mu = 1.20 \end{array} \right\} \begin{array}{l} {}_1\lambda_0 = 17.85 \text{ cm}, n = 0.147 \\ {}_1\lambda_0 = 11.75 \text{ ,, , } n = 0.20 \\ {}_1\lambda_0 = 11.32 \text{ ,, , } n = 0.195 \\ {}_1\lambda = {}_1\lambda_0 (T/T_0)^{1+n} \end{array}$$

geldend voor $\text{ca } 1 \leq 2R/\lambda \leq \infty$.

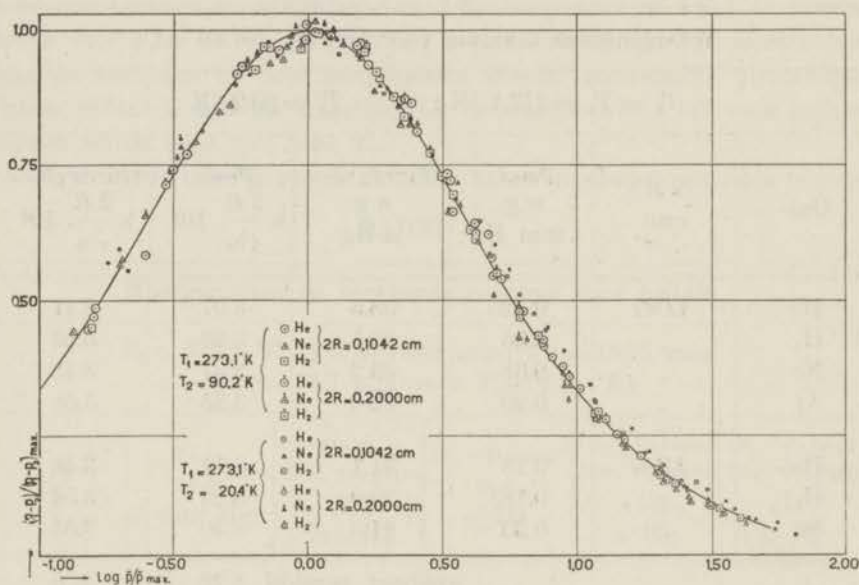


Fig. 9.

$\Delta p / \Delta p_{max}$ als functie van $\log_{10} \overline{p/p_{max}}$ voor verschillende gassen.

¹⁾ Vgl. S. WEBER, Comm. Leiden N^o. 246b.

De door ons gevonden waarde $k_1 = 1.36$ is ook in overeenstemming met de waarde van k_1 , die kan worden afgeleid uit de metingen van CZERNY en HETTNER aan de uit de thermische glijding voortspruitende tangencieele kracht tusschen evenwijdige platen met verschillende temperatuur (M. CZERNY en G. HETTNER, Z.S. f. Phys. 30, 258, 1924).

Daar $k_2, exp. = k_2 + \frac{1}{4}$, vinden we $k_2 = \text{ca } 1.60 - 0.25 = 1.35$, zoodat hieruit volgt $k_1 = k_2$ in overeenstemming met de berekening van HETTNER; nu wordt $\mu_{theor.} = \pi/6$, terwijl wij ca het dubbele nl. $\mu_{exp.} = 1.25$ hebben gemeten. Dit wijst er op, dat de gebruikte benadering in de gewijzigde grensvoorwaarde van MAXWELL alleen als een grove benadering beschouwd moet worden. (Zie § 3, blz. 25, alsook S. WEBER, Kgl. Danske Vid. Selsk. XIV, 13, 19 (noot), 1937.)

KNUDSEN ¹⁾ heeft metingen verricht over het thermomoleculaire druk-effect van waterstof, echter bij hogere temperaturen dan wij dat deden.

Wanneer we KNUDSEN's waarnemingen vergelijken met de onze, vinden we: $k_1 = 1.32$, $k_2 = 1.72$ en $\mu = 1.18$, hetgeen goed overeenstemt.

Er rest ons thans nog de formule

$$P/P_{max} = \frac{2 + \delta}{e^x + e^{-x} + \delta}, \text{ waarin } \delta = \beta / \sqrt{\mu \alpha} \text{ en } x = \ln p/p_{max},$$

te vergelijken met de waarnemingen.

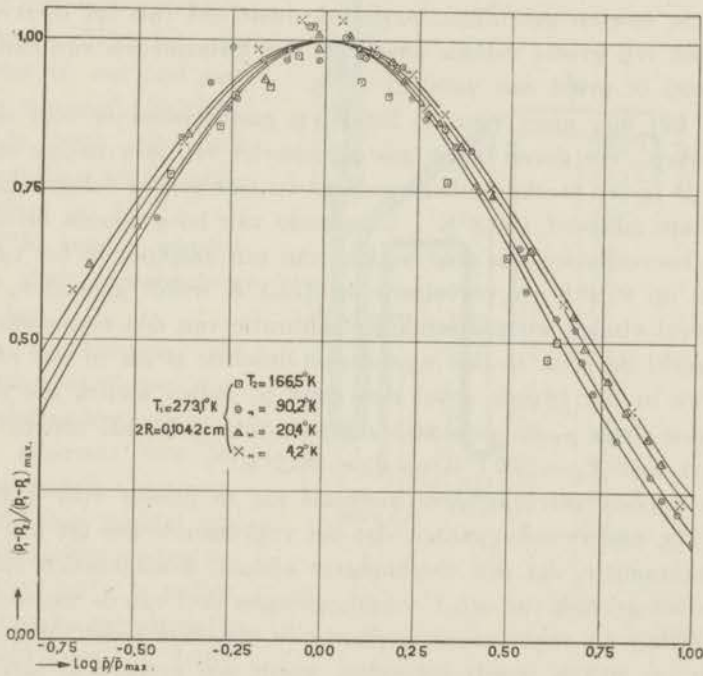


Fig. 10.

$\Delta p / \Delta p_{max}$ als functie van $\log_{10} \bar{p} / \bar{p}_{max}$ voor helium.

Hiertoe bekijken we fig. 9, waarin vrijwel het geheele getallenmateriaal voor $T_2 = 90.2^\circ\text{K}$ en $T_2 = 20.4^\circ\text{K}$ met p_{max} en Δp_{max} als eenheden is uitgezet, en we zien, dat de verschillende puntenseries bevredigend samen-vallen.

Tenslotte geeft fig. 10 op dezelfde wijze een viertal puntenseries voor

¹⁾ M. KNUDSEN, Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. fys. Medd. (8) 3, 33, 1927.

helium voor verschillende waarden van T_2 . Over de spreiding, die de series thans te zien geven, behoeven we ons niet te verwonderen, gezien de zeer ver uiteengelegen waarden van T_2 .

§ 7. *Methode voor het meten van p_1/p_2 in de nabijheid van de grenswaarde $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$.*

Het behoeft nauwelijks betoog, dat de in § 4 besproken methode ongeschikt is voor het meten in het gebied, waarin $2R/\lambda \rightarrow 0$. We zouden hier in ieder geval een zeer nauwe capillair naast de wijde buis met $2r=2$ em moeten gebruiken, zoodat de insteltijd van het drukverschil, wegens het vrij groote volume boven elk der kwikspiegels van den manometer, veel te groot zou worden.

Het ligt hier meer voor de hand een gasthermometer voor ons doel te gebruiken. We geven dezen gasthermometer een zeer nauwe capillair, eindigende in een stookdraadmanometer van zeer gering volume, geplaatst in vloeibare zuurstof (90.2°K). Uitgaande van hoogvacuum brengen we bekende hoeveelheden gas door middel van een gaspipet in het reservoir, dat eerst op 90.2°K en vervolgens op 273.1°K wordt gehouden. In het eerste geval vinden we zodoende de calibratie van den manometer, daar in dat geval de druk in den manometer dezelfde is als in het reservoir, terwijl we in het tweede geval den druk p_2 zullen meten, die met den berekenden druk p_1 de gewenschte verhouding p_1/p_2 als functie van p_1 zal geven voor $T_1=273.1^\circ\text{K}$ en $T_2=90.2^\circ\text{K}$.

We hebben getracht deze methode toe te passen voor het gebied $0-10 \mu\text{Hg}$, ondervonden echter, dat het vrijkomende gas uit het vet van het pipetkraantje, dat den thermometer afsloot, moeilijkheden opleverde, ondanks het gebruik van een U-vormig gebogen deel van de nauwe thermometerecapillair als vochtvanger, geplaatst in vloeibare lucht. Wanneer het reservoir op 90.2°K wordt gehouden, wordt een groot deel van dit gas op den glazen binnenwand van dit reservoir geadsorbeerd en een gering deel op den wand van den vochtvanger. Bij verhooging van de temperatuur tot op 273.1°K komt de eerstgenoemde hoeveelheid geheel vrij, hoewel de geadsorbeerde hoeveelheid in den vochtvanger in dat geval een weinig zal toenemen. Als gevolg vinden we p_1/p_2 een weinig te laag; bij onze metingen was deze afwijking ongeveer 3% bij $p_1=1 \mu\text{Hg}$. Aangezien voor de geadsorbeerde hoeveelheid verontreinigend gas ongeveer zal gelden $q \sim p^{1/2}$ (zie Hoofdstuk III, § 6), is het duidelijk, waarom de invloed van deze adsorptie op p_1/p_2 bij toename van het aantal pipetten gas vrij snel zal afnemen.

Ofschoon de beschreven methode overigens wel bruikbaar zou zijn geweest voor het gebied 10—100 μ Hg, hebben we aan een andere de voorkeur gegeven. Deze methode was als volgt (zie fig. 11). Een groot reservoir (ca 1200 cm^3) was voorzien van een wijde omgebogen buis ($2r=10.05$ mm), die bij n overging in een zeer nauwe capillair ($2R=0.327$ mm). De wijde buis was omkleed met bladtin voor het verkrijgen van een gelijkmatig temperatuurverloop¹⁾. De nauwe capillair eindigde in een stookdraadmanometer (WOLLASTON-draad 5 μ) van gering volume (ca 0.05 cm^3). Het reservoir stond opgesteld in een ijsbad (273.1°K), de manometer in een bad met vloeibare zuurstof (90.2°K), terwijl de lasch, een deel van de capillair en de wijde buis, zoowel op 90.2°K als op 273.1°K konden worden gebracht door verwisseling van het bad.

Van hoogvacuum uitgaande (te controleren met den stookdraadmanometer), kon het reservoir met bekende hoeveelheden gas worden gevuld door middel van een gaspipetje van gering volume (ca 0.2 cm^3), te vullen met een vrij hoogen druk²⁾, bijvoorbeeld 3 cm Hg. Ieder pipet gaf op die wijze ongeveer 10 μ Hg verhooging van den druk p_0 in het reservoir. Na iedere bijvulling werd de druk in den stookdraadmanometer afgelezen, eerst voor n op 90.2°K en

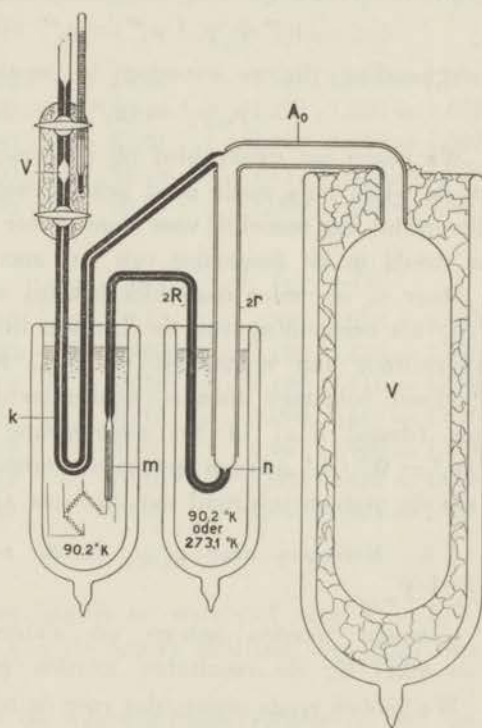


Fig. 11.

Apparatuur voor het bepalen van p_1/p_2 in de nabijheid van de grenswaarde $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$

¹⁾ Het zou belangrijk zijn te onderzoeken, in hoeverre er afwijkingen ontstaan in het effect, wanneer de temperatuurgradient langs de capillair te groot wordt genomen; deze afwijkingen zullen zeker afhangen van de thermische accommodatiecoëfficiënt van het gas op den wand ter plaatse.

²⁾ De voordeelen van deze pipetmethode worden beschreven in Hoofdstuk IV, § 3.

daarna nog eens voor n op 273.1°K . We merken hierbij op, dat de druk in het reservoir bij verwisseling van het bad om n een kleine verandering onderging, waarvoor werd gecorrigeerd (ca 1%).

Wanneer we de drukken in het reservoir, in de capillair bij n , en in den manometer respectievelijk p_0 , p_1 en p_2 noemen, kunnen we in het geval, dat n op 273.1°K wordt gehouden, schrijven

$$p_0' = p_0, \quad p_1' = p_0 \quad \text{en} \quad p_2 = p_2',$$

en voor n op 90.2°K

$$p_0'' = p_0, \quad p_1'' = p_2'' \quad \text{en} \quad p_2 = p_2''.$$

De verhouding, die we wenschen te bepalen, is

$$p_0/p_2' = (p_2''/p_2') \cdot (p_0/p_2'').$$

We kozen het drukgebied bij onze metingen zoodanig, dat $p_0 - p_2''$ voor de wijde buis reeds goed bekend was uit de vorige metingen; dit drukverschil lag namelijk voor deze groote waarde van den diameter der buis steeds in de omgeving van het maximum.

Daar p_0 op ieder oogenblik bekend was, en dus ook p_0/p_2'' , moest p_2''/p_2' als verhouding van de drukken in den manometer voor de beide temperaturen van n (90.2°K en 273.1°K) worden gemeten. Wegens de vrijwel volkomen lineaire calibratiecurve van den stookdraadmanometer (draad 5μ) in het onderzochte drukgebied mocht eenvoudig $p_2''/p_2' = W''/W'$ worden genomen, wanneer W de hoeveelheid warmte is, die de manometerdraad aan het gas afgeeft.

§ 8. *Metingen over p_1/p_2 in de nabijheid van de grenswaarde $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$.*

Gemeten werden helium en waterstof voor $T_1 = 273.1^\circ\text{K}$ en $T_2 = 90.17^\circ\text{K}$; de resultaten worden gegeven in tabel XII.

We hebben reeds gezien, dat voor de nadering tot $p_1/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ de volgende formule geldt (zie § 2, verg. 8)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \frac{p}{T} \frac{1}{1 + ly},$$

waarin $l (= g - h + \beta)$ zoowel de theoretische waarde 1.5 als wel 2.0 zou kunnen hebben.

Na integratie volgt uit de bovenstaande vergelijking

$$\ln p_1/p_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{2 + 2n} \ln \frac{1 + \frac{2 + 2n}{1 + 2n} \frac{lR}{\lambda_1}}{1 + \frac{2 + 2n}{1 + 2n} \frac{lR}{\lambda_2}} \quad (14)$$

TABEL XII.

| Metingen over p_1/p_2 nabij $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ voor He en H ₂ . | | | | |
|---|-------------------|---------------------------------|---------------------|---|
| $T_1 = T_0 = 273.1^\circ\text{K}$; $T_2 = 90.17^\circ\text{K}$; $2R = 0.327$ mm; $2r = 10.05$ mm. | | | | |
| Aantal pipetten | p_0 μ Hg | $p_0 - p_2''$ μ Hg | p_2'' μ Hg | $p_0/p_2'' \cdot p_2''/p_2' = p_0/p_2'$ |
| Helium | | $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2} = 1.740$ | | |
| 1 | 14.37 | 3.70 | 10.67 | $1,347 \cdot 1,258 = 1,694$ |
| 2 | 28.74 | 5.32 | 23.42 | $1,227 \cdot 1,360 = 1,669$ |
| 3 | 43.11 | 5.90 | 37.21 | $1,159 \cdot 1,416 = 1,641$ |
| 4 | 57.48 | 6.00 | 51.48 | $1,117 \cdot 1,456 = 1,626$ |
| 5 | 71.95 | 5.95 | 66.00 | $1,090 \cdot 1,468 = 1,600$ |
| Waterstof | | $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2} = 1.740$ | | |
| 1 | 12.29 | 3.10 | 9.19 | $1,337 \cdot 1,258 = 1,682$ |
| 2 | 24.58 | 3.96 | 20.62 | $1,192 \cdot 1,376 = 1,640$ |
| 3 | 36.87 | 4.12 | 32.75 | $1,126 \cdot 1,418 = 1,596$ |
| 4 | 49.16 | 4.04 | 45.12 | $1,090 \cdot 1,446 = 1,576$ |
| 5 | 61.45 | 3.88 | 57.57 | $1,067 \cdot 1,456 = 1,554$ |
| 6 | 73.74 | 3.64 | 70.10 | $1,052 \cdot 1,462 = 1,538$ |
| 7 | 86.02 | 3.42 | 82.60 | $1,041 \cdot 1,461 = 1,521$ |

Gemeten werden de gassen helium en waterstof voor $T_1 = 273.1^\circ\text{K}$ en $T_2 = 90.2^\circ\text{K}$; de diameter van de nauwe capillair was 0.327 mm en van de wijde buis 10.05 mm.

In tabel XIII vindt men de waarnemingen vergeleken met de berekende waarden volgens (14); bovendien werd p_1/p_2 voor helium ook berekend met de volledige vergelijking (11 en 11a).

We zien hier in de eerste plaats, dat de vergelijkingen (11) en (11a) eenigszins hogere waarden voor p_1/p_2 geven dan (14), en bovendien, dat de waarnemingen alle tusschen de bovengenoemden zijn gelegen. Over het geheel genomen blijkt de overeenstemming met $l=3/2$ iets beter dan met $l=2.0$. Het zou hier alleen op grond van zeer nauwkeurige metingen in dit gebied van zeer lagen druk mogelijk zijn, de juiste waarde van l nog beter te benaderen.

TABEL XIII.

| p_1/p_2 nabij $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ vergeleken met de theorie. | | | | | | | |
|---|--------------------------|---------------------------|-----------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| $T_1 = T_0 = 273.15^\circ\text{K}$; $T_2 = 90.17^\circ\text{K}$; $2R = 0.327\text{ mm}$. | | | | | | | |
| | | | | Formule (14) | | Formule (11) | |
| Aantal pipetten | p_1 $\mu\text{ Hg}$ | p_2 $\mu\text{ Hg}$ | p_1/p_2 | p_1/p_2 ber. $l = 2$ | p_1/p_2 ber. $l = 3/2$ | p_1/p_2 ber. $l = 2$ | p_1/p_2 ber. $l = 3/2$ |
| Helium | | $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2} =$ | | 1.740 | 1.740 | 1.740 | 1.740 |
| 1 | 14.37 | 8.46 | 1.694 | 1.694 | 1.705 | 1.697 | 1.705 |
| 2 | 28.74 | 17.17 | 1.669 | 1.653 | 1.668 | 1.664 | 1.673 |
| 3 | 43.11 | 34.88 | 1.641 | 1.618 | 1.642 | 1.637 | 1.652 |
| 4 | 57.48 | 35.35 | 1.626 | 1.586 | 1.615 | 1.605 | 1.630 |
| 5 | 71.95 | 44.95 | 1.600 | 1.557 | 1.589 | 1.572 | 1.608 |
| Waterstof | | $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2} =$ | | 1.740 | 1.740 | | |
| 1 | 12.29 | 7.30 | 1.682 | 1.676 | 1.691 | niet ber. | niet ber. |
| 2 | 24.58 | 14.99 | 1.640 | 1.620 | 1.644 | | |
| 3 | 36.87 | 23.13 | 1.596 | 1.577 | 1.607 | | |
| 4 | 49.16 | 31.21 | 1.575 | 1.540 | 1.574 | | |
| 5 | 61.45 | 39.52 | 1.554 | 1.508 | 1.544 | | |
| 6 | 73.74 | 47.97 | 1.538 | 1.474 | 1.518 | | |
| 7 | 86.02 | 56.54 | 1.521 | 1.453 | 1.491 | | |

§ 9. *Het vervaardigen van een stookdraadmanometer.*

Met het oog op het spannen van de ragfijne manometerdraad en het gering houden van het volume van den manometer, kan ik de volgende methode voor het vervaardigen zeer aanbevelen.

Het stuk WOLLASTON-draad *B* (zilverdraad met een zeer dunne platina kerndraad), ongeveer 2 em lang, lascht men in een klein gasvlammetje (glasspits) tusschen twee platina steundraden *A* en *C* (ca 0.2 mm); *C* is vooraf voorzien van een klein glaspareltje (fig. 12a). De laschplaatsen beschermt men door deze even in aanraking te brengen met een stift, waarop gesmolten bijenwas. Terwijl men de draad *A* bij het omgebogen benedeneinde vasthoudt, dompelt men *B* in een bekersglasje met sterk salpeterzuur. De zilvermantel lost snel op, terwijl de beschermde laschplaatsen intact blijven. Het gewicht van het draadje *C* is zoo gering,

dat een WOLLASTON-draad 3μ het nog gemakkelijk kan dragen, wanneer deze draad uit de vloeistof wordt genomen.

Fig. 12a laat ook zien, hoe men het systeempje daarna, zonder dat men het ook maar een oogenblik behoeft los te laten, in een zoodanigen stand houdt, dat het glaspareltje de draad *A* raakt. Met het kleine vlammetje smelt men het glaspareltje tegen *A* vast. Bij deze bewerking verdampt de dunne waslaag rondom de benedenste lasechplaats; evenzoo verdampt het bovenste beschermende waslaagje door den top van de draad *A* iets te verhitten.

Het systeempje, waarin de draad *B* onder een geringe spanning is bevestigd, wordt nu voorzien van een tweede glaspareltje, en ter plaatse ingesmolten in een passend dunwandig glazen buisje, waarna de manometer gereed is (fig. 12b). Het gelukt op deze wijze gemakkelijk het inwendige volume van den manometer zeer gering, desgewenscht minder dan 0.01 cm^3 , te houden.

Om het optreden van thermokrachten te vermijden, kan men de WHEATSTONE-brug, waarvan de manometerdraad een der takken vormt, zeer geschikt om den manometer zelf wikkelen, zoodat men een geheel verkrijgt, zooals is aangegeven in fig. 12c. De vergelijkende tak in den brug wordt zoodanig gekozen, dat de draad ongeveer 30 graden moet worden opgewarmd boven de temperatuur van het manometerbad, om den brug in evenwicht te krijgen.

In hoeverre deze manometer, geplaatst in vloeibare zuurstof of stikstof, bruikbaar is voor precisiemetingen, vindt men beschreven in Hoofdstuk VI, § 4.

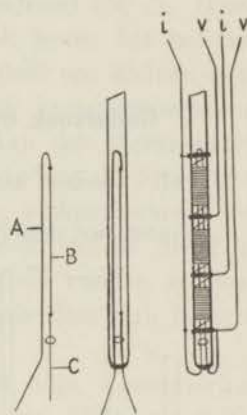


Fig. 12a 12b 12c

Het monteeren van een WOLLASTON-draad in een stookdraadmanometer.

HOOFDSTUK III.

Onderzoek over adsorptie van neon en helium op glas.

§ 1. Invloed van de adsorptie op de heliumthermometrie.

Kiezen we den ijspuntsdruk in den heliumthermometer steeds lager, en probeeren we op deze wijze temperaturen beneden 0.8°K te meten, dan bemerken we al spoedig, dat er behalve het aanzienlijke thermomoleculaire druk-effekt nog een ander bezwaar optreedt. In dat geval zien we namelijk, dat een belangrijk deel van de geringe hoeveelheid beschikbaar heliumgas door den glazen binnenwand van den thermometer geadsorbeerd wordt.

Hoe fataal de invloed van deze adsorptie van het helium onder bepaalde omstandigheden kan zijn, blijkt misschien het beste uit het volgende opmerkelijke voorbeeld.

Tijdens een onderzoek van KEESOM over supergeleiding, waarbij het vloeibare helium in den cryostaat werd gereduceerd tot een zeer lage temperatuur (0.75°K ¹⁾), was mij opgedragen de bijzonder lage dampspanning van dit helium, en zoo mogelijk ook de temperatuur ervan te meten. De opstelling van de proef vindt men in fig. 13 schetsmatig weergegeven.

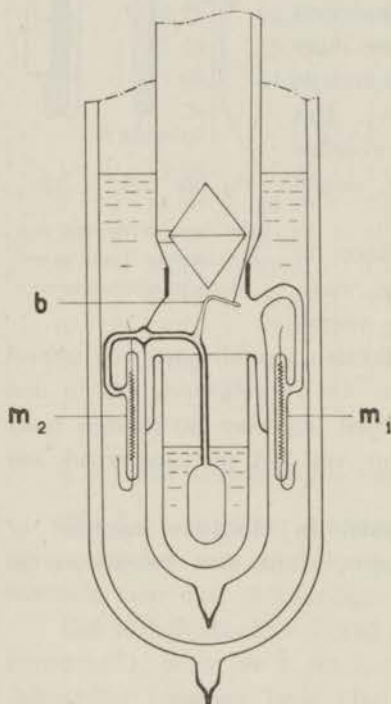


Fig. 13.

Opstelling van een kleinen heliumthermometer in den cryostaat waarin een temperatuur van 0.75°K bereikt werd.

¹⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden N^o. 230a.

De pompbuis en het kleine vacuümglasje waren omgeven met vloeibaar helium van ongeveer 2°K ; het vacuümglasje was door condensatie gevuld met dezelfde vloeistof. In het buitenbad ziet men twee stookdraadmanometers m_1 en m_2 afgebeeld, elk bestaande uit een glazen buisje, waarin een dunne spiraal van phosphorbronsdraad ($50\ \mu$). Hier van diende m_1 voor het meten van den dampdruk boven het helium, terwijl m_2 met het kleine reservoirtje in het binnenbad een kleinen gasthermometer vormde. Deze gasthermometer was bij kamertemperatuur gevuld tot ca 1 mm Hg, en daarna afgesmolten. Aan den thermometer ziet men een haakvormig dunwandig buisje b , dat tijdens de proef met behulp van een touwtje gemakkelijk kon worden stukgetrokken. De bedoeling hiervan was, den thermometer aan het einde van de proef in open verbinding te kunnen stellen met de omgevende ruimte, en zoodoende het calibreeren van den manometer m_2 , zooals deze zich bevond in het buitenbad, mogelijk te maken.

De dampdrukmeting verliep wel vlot, maar tot mijn verwondering daalde de druk in den thermometer bij overgang van 4.2°K tot 2°K , 1°K , enz., welke temperaturen als basispunten voor dezen thermometer waren bedoeld, veel te snel. Nadat het binnenste helium was weggestookt, en de thermometer met het vacuüm in verbinding gesteld, vond ik voor de manometeraflezing vrijwel hetzelfde als bij 0.75°K . Van den verwachten druk ca $2\ \mu$ Hg was bij deze temperatuur nog geen 5% overgebleven. De temperatuur moest worden bepaald uit extrapolatie van de dampspanningsformule voor He II.

De beschreven proef demonstreert wel zeer duidelijk den grooten invloed der adsorptie, wanneer het reservoir klein is, het oppervlak dus relatief groot, de gebruikte hoeveelheid helium gering, en de temperatuur laag. Bij de dampspanningsmetingen van helium (Hoofdstuk I, § 3) waren deze omstandigheden veel gunstiger, en kan de maximale fout, ook gezien het feit, dat het kookpunt steeds als basispunt dienst deed, zeker niet grooter zijn geweest dan 2%, indien hier tenminste hoogstens sprake kan zijn van een volledige monomoleculaire bedekking van het glasoppervlak. Daar echter de ijspuntsdruk in den thermometer gelijken tred moeten houden met den verzadigingsdruk, behoorende bij de laagste temperatuur, die men wenscht te bereiken, neemt de invloed der adsorptie beneden 1°K zeer snel toe. Rekening houdende met het onzekere van de aan te brengen correctie, mogen we 0.8°K wel ongeveer als benedenste grens beschouwen voor de bruikbaarheid van den gasthermometer, zooals deze tot dusver werd toegepast. Dat deze grens nog geens-

zins de benedenste grens voor de gasthermometrie behoeft te zijn, vindt men nader besproken in hoofdstuk V, waarin een aantal gasthermometers worden aangegeven, die niets met adsorptie te doen hebben. Niettemin blijft dit onderwerp, dat eerst goed tot zijn recht komt in het lage drukgebied, zoowel voor de gasthermometrie als op zichzelf genomen, voldoende interessant om hier nader te worden onderzocht.

§ 2. *Inleiding.*

In een eindeloos aantal schakeeringen doet de adsorptie zich voor, wat geen wonder is, gezien den uiteenloopenden aard dien de adsorbeerende grenslaag kan hebben, al of niet homogeen, metallisch, glad, regelmatig in moleculaire structuur, en gezien het feit, dat men zeer verschillende gassen, edelgassen, al of niet polaire gassen, daarmee kan combineeren.

Even veelsoortig als de verschijnselen zijn de theorieën, die deze trachten te verklaren. Op zeer verschillende wijze ¹⁾ trachtte men daarbij den waren aard der attractiekrachten, welke krachten het gevolg zijn van de reeds aanwezige, of de door inductie ontstane polarisatie van de gas- en wandmolekulen, wegens haar te ingewikkeld karakter buiten beschouwing te laten, en stelde men zich tevreden met meer algemeene onderstellingen, waaruit de vergelijkingen voor de adsorptie-isothermen konden worden afgeleid.

Zoo ging LANGMUIR ²⁾ uit van de algemeene opvatting, dat de uiterste grenslaag van een stof als attractief onverzadigd kon worden beschouwd, en hij legde daarbij voor het eerst den nadruk op den korten afstand, dien de geadsorbeerde molekulen binnen de attractiesfeer tot de molekulen der grenslaag hebben. Wegens dezen korten afstand mogen we dan verwachten, dat de adsorptie bij het toenemen van de thermische beweging snel zal afnemen, en zien we ook het monomoleculaire karakter der adsorptie bij LANGMUIR voor het eerst naar voren treden. Zoolang we geen sterk polaire gassen beschouwen, en ons bepalen tot uitgesproken physische adsorptie, is de monomoleculaire bedekking, afgezien van de

¹⁾ Zie Trans. Faraday Soc. 28, 131—394, 1932 en E. HÜCKEL: Adsorption und Kapillarkondensation, blz. 169 (Leipzig, 1928).

²⁾ I. LANGMUIR, Journ. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.

detailvraag naar de dichtheid van de pakking, experimenteel steeds bevestigd gevonden¹⁾).

LANGMUIR baseerde de afleiding van zijn adsorptie-isothermen voor grenslagen van verschillende moleculaire structuur op de onderstelling, dat de beschikbare cellen in de grenslaag, „elementary spaces” door hem genoemd, eenmaal bezet, een volgend gasmolekule reflecteeren.

In het eenvoudigste geval, waarbij de grenslaag homogeen is, bijvoorbeeld een gladde metaallaag, krijgt zijn adsorptievergelijking daarvoor den vorm

$$q = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p},$$

waarin q de bedekkingsfactor, p de evenwichtsdruk, de constante $c_1 \leq 1$, en c_2 evenredig met den gemiddelden verblijftijd van de geadsorbeerde molekulen is.

Het asymptotisch naderen van de bedekking tot den verzadigings-toestand vormt een geschikt criterium voor het beoordeelen van de juistheid van de reflectieonderstelling van LANGMUIR. Veel meer dan het beginverloop der isothermen, hetwelk o.a. LANGMUIR zelf reeds in verschillende gevallen experimenteel heeft onderzocht²⁾, zal ons het eindverloop ervan interesseeren.

Voor een gladde grenslaag, bestaande uit een enkele of slechts enkele soorten cellen volgens LANGMUIR, echter niet zeer vele, zal het begin der isothermen steeds minder lineair worden, naarmate de bedekking stijgt, en daarbij belemmerend werkt bij verdere adsorptie. Echter zal het op grond van het waargenomen beginverloop zeer moeilijk zijn onderscheid te maken, of deze kromming ontstaat door de onderstelde reflectie, of door een wisselwerking tusschen de geadsorbeerde molekulen onderling, die in het algemeen zal leiden tot vermindering van den gemiddelden verblijftijd.

Wel zal het beginverloop der isothermen veel kunnen zeggen over de geaardheid van de grenslaag, als deze voldoende glad is. Zoo kan men zich het glasoppervlak benaderd denken als bestaande uit een zeer groot aantal kleine groepen van gelijke cellen, die successievelijk verzadigd geraken, en in dat geval moeten de adsorptie-isothermen dezen

¹⁾ I. LANGMUIR, l. c.

H. ZEISE, Z.S. Phys. Chem. 136, 385, 1928.

A. VAN ITTERBEEK en W. VAN DINGENEN, Physica 8, 631, 1937.

²⁾ I. LANGMUIR, l. c.

aard verraden door een sterk gekromd verloop, zelfs bij de allergeeringste bedekking. Ook moet men daarbij verwachten, dat bij hogere temperatuur de toenemende thermische beweging nivelleerend op dit cellenmozaïek zal werken, en de isothermen dus in het algemeen minder gekromd zullen worden (§ 5, c, opmerking 5).

Het is hier geenszins de bedoeling voorbeelden te geven van de zeer vele en zeer verschillende opvattingen over adsorptie, noch van de meerendeels zeer onvolledige proeven, die nagenoeg alle het temperatuurgebied boven 70°K betreffen, in welk gebied we de edelgassen en de niet of weinig polaire gassen, bijv. He, Ne, Ar, H₂, N₂, enz., moeilijk of in het geheel niet kunnen onderzoeken, en zeker niet in het gebied der vergevorderde bedekking, waarop het thans te bespreken onderzoek vooral is gericht.

Bij dit onderzoek over adsorptie heb ik mij in de eerste plaats op experimenteel standpunt gesteld, om daarna te trachten, op grond van eenige vrij volledig gemeten isothermen van neon, concrete conclusies te trekken.

Hoewel de adsorptie van helium in verband met de thermometrie het einddoel was, kwam het mij juister voor, eerst neon¹⁾ te onderzoeken, omdat dit gas bijzonder geschikt is voor een onderzoek in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof, waarin men van een adsorptie van helium²⁾, zooals mij bleek, nog niets bespeurt.

Het glas, gekozen als grenslaag, is misschien minder belangrijk vanuit theoretisch oogpunt gezien, echter heeft dit materiaal het voordeel, dat het oppervlak glad is; het leent zich bovendien gemakkelijk voor vergrooting van het oppervlak, en het is hier belangrijk voor de gasthermometrie.

Tezamen met een meer spaarzaam materiaal over helium zijn de metingen over neon voldoende voor het verkrijgen van het verlangde beeld over het gedrag van de adsorptie van helium op glas.

§ 3. *De methode.*

Den gasthermometer, dien we vrijwel steeds zullen kunnen gebruiken bij het onderzoek op het gebied van lagen druk, heb ik ook hier geschikt kunnen toepassen.

We zien in fig. 14 een WOLLASTON-stookdraadmanometer *M* van

^{1) 2)} W. H. KEESOM en G. SCHMIDT, Comm. Leiden N^o. 226a en b.

gering volume, hier nog geplaatst in een ijsbad. Deze manometer kon met behulp van de kraantjes K_1 en K_2 , beurtelings in verbinding worden gebracht met de beide gasthermometers T_1 en T_2 . De identieke thermometerecapillairen waren gebogen tot twee kleine vochtvangers, geplaatst in vloeibare lucht, die de verontreinigingen afkomstig uit het kranenvet van K_1 en K_2 tegenhielden, terwijl datgene, wat nog passeerde, zeker condenseerde in het capillairdeel boven het reservoir, wanneer dit geplaatst was in vloeibare waterstof. Het reservoir van T_1 ziet men opgevuld met een groot aantal — een honderdtal — zooveel mogelijk gelijke dunwandige open glazen buisjes, waarvan het totale uit- en inwendige oppervlak gemakkelijk en voldoende nauwkeurig kon worden bepaald.

Het niet verontreinigde oppervlak van de buisjes werd, nadat deze uit een dikke glasbuis als een paar lange gelijke capillairen waren getrokken en verdeeld, natuurlijk zooveel mogelijk ontzien. Bij deze methode konden de buisjes, vrijwel onaangeraakt, door een kleine, gemakkelijk dicht te smelten opening beneden in het reservoir naar binnen worden geschoven.

Het totale glasvolume van de buisjes was zoodanig genomen, dat het overgebleven volume van het grootere reservoir na het vullen precies gelijk was aan het andere. Beide gasthermometers waren dus geheel gelijk, wat betreft de volumeverdeling. Ook waren de reservoirs en de buisjes vervaardigd van hetzelfde Thüringer glas.

Het was noodig de geheele apparatuur gedurende eenige dagen te ontgassen, dit vooral met het oog op het vet der drie kraantjes, die daarbij af en toe in beweging werden gebracht. Hoever dit ontgassen gevorderd was, kon gecontroleerd worden met den stookdraadmanometer. Den dag vóór de metingen werden de thermometers eenige uren verhit op 340°C , waarbij de vochtvangers omgeven waren door vloeibare lucht, en daarin bleven tot na de metingen.

De calibratie van den manometer gebeurde vóór en nà afloop der metingen op denzelfden dag met een goed geijkten Mac-Leod. Hierbij was het niet noodig tot lage drukken te gaan, omdat de calibratie van een WOLLASTON-stookdraadmanometer beneden 0.5 mm Hg toch al vrij-

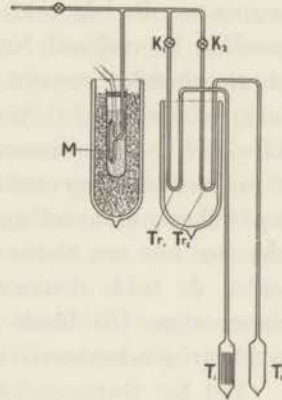


Fig. 14.

Apparatuur voor het meten van adsorptie op glas.

wel lineair is. De Mac-Leod diende hier dus alleen voor het meten van hogere drukken.

Het meten van een isotherme verliep als volgt. Uitgaande van vacuüm werden de beide thermometers beurtelings bijgevuld met steeds eenzelfde hoeveelheid Ne, die, afkomstig uit een op constante temperatuur gehouden reservoir (3 liter), telkens in de manometerruimte werd binnengelaten. De thermometers waren geplaatst in vloeibare waterstof (12—20°K). Het manometervolume was, vergeleken met het reservoir, en het temperatuurverschil in acht genomen, zoo klein, dat bij iederen stap telkens evenveel gas in de thermometers werd gelaten. Rekening gehouden met een kleine correctie voor resterend gas in den manometer, zouden de beide drukseries bij afwezigheid van adsorptie geheel gelijk moeten zijn. Dit bleek het geval te zijn voor He, dat door glas niet merkbaar geadsorbeerd wordt in dit temperatuurgebied.

Met het thermomoleculaire drukverschil tusschen de drukken in den manometer en het reservoir kon op de volgende wijze rekening worden gehouden. Aan het einde gekomen van een volledige drukserie in den thermometer met het kleine oppervlak (T_2), was deze correctie klein en voldoende bekend. Voor de lagere drukken volgde het drukverschil daarna eenvoudig uit het vergelijken van de waargenomen serie met de uit de calibratie berekende. Het betrof hier feitelijk slechts een controle, want we beschikten reeds over voldoende gegevens voor Ne.

Aan het einde van de vorige paragraaf werd de gladheid van het glasoppervlak genoemd als een voordeel van het gebruik van dit materiaal voor het onderzoek over adsorptie. Dit bijzondere voordeel zal echter zeker verloren gaan bij het gebruik van gepolijste glazen plaatjes, zooals LANGMUIR en evenzoo verschillende andere onderzoekers dit deden¹⁾. Afgezien nog van de onnoodig groote glasmassa, die we bij deze methode introduceeren, en waarvan we slechts last ondervinden, omdat dit den instelduur van het temperatuurevenwicht zeer belangrijk vergroot, mogen we voor de verhouding van de grootte van het werkelijke oppervlak van het glas tot de geometrische grootte ervan in dat geval geen gunstiger waarde dan ongeveer 1.7 verwachten²⁾. De overgebleven groeven in het gepolijste oppervlak kunnen nu even zoovele groeven in het potentiaal-

¹⁾ I. LANGMUIR, l. c.

H. ZEISE, l. c.

A. VAN ITTERBEEK en W. VAN DINGENEN, l. c.

²⁾ O. ERBACHER, Z.S. Phys. Chem. 163, 215, 1933.

veld van de grenslaag beteekenen, hetgeen het gedrag van de te meten adsorptie noodeloos gecompliceerder zal kunnen maken.

Wat betreft het glasoppervlak, dat ik bij de capillairmethode heb gebruikt, kan het volgende worden opgemerkt: 1°. krijgt de waterdamp, die tijdens de bewerking van ballons of glazen plaatjes bij de hooge temperatuur etsend inwerkt op het oppervlak, bij het trekken van een capillair slechts een minimale kans daartoe; 2°. blijft het vergrootte oppervlak, dat ontstaat bij het trekken van een capillair, vrij van vlamgassen; 3°. kan een eventuele ruwheid van het oppervlak vóór het trekken, na het trekken genivelleerd zijn. Om deze redenen biedt de capillairmethode naar mijn meening de meeste kans op een zoo glad mogelijk glasoppervlak.

De belangrijkste numerieke gegevens worden hier nog vermeld: thermometerreservoir 5.43 cm^3 (20°C), capillairdiameter 2.05 mm , en het glasoppervlak van T_1 266 cm^2 .

§ 4. *De resultaten van de metingen van de adsorptie van neon op glas.*

De resultaten der waarnemingen over een viertal isothermen zijn ondergebracht in tabel XIV en fig. 15, waarin onder q wordt verstaan de verhouding van de hoeveelheid geadsorbeerd gas tot die hoeveelheid, die we ons als monomoleculaire bedekking met dichtste bolpakking (moleculaire diameter van neon $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$) op hetzelfde glasoppervlak geadsorbeerd kunnen denken. Verder zijn p en p_s hier niet de drukken zelf, doch de druk respectievelijk de verzadigingsdruk vermenigvuldigd met $20.28/T$, zoodat hier sprake is van een maat voor de dichtheid van het gas.

Dank zij de methode, de keuze van Ne, en de lage temperaturen, was het mogelijk eenige isothermen volledig te meten, namelijk tot aan den verzadigingsdruk. Van de eerste isotherme 20.28°K heb ik echter slechts het beginverloop kunnen meten; de adsorptie zou bij het voortzetten van deze isotherme bij hogere drukken te gering zijn gebleven voor nauwkeurige waarneming van de geadsorbeerde hoeveelheid gas, vergeleken met de totale hoeveelheid in de thermometers.

De tweede isotherme reikte bijna tot het condensatiepunt van het gas. Hier ben ik iets te vroeg opgehouden, in de onderstelling, nog te ver van het condensatiepunt verwijderd te zijn. Ondanks de nog betrekkelijk geringe nauwkeurigheid, dit wegens den vrij hoogen druk, waarbij bovendien de stookdraadmanometer minder gevoelig is,

TABEL XIV.

| Adsorptie van Ne op glas. | | | | | | | |
|--|-------|--|-------|--|-------|---|-------|
| $T = 20.28^{\circ}\text{K.}$ $p_s = 35.6 \text{ mm Hg}$ | | $T = 16.99^{\circ}\text{K.}$ $p_s = 3.93 \text{ mm Hg}$ | | $T = 15.86^{\circ}\text{K.}$ $p_s = 1.51 \text{ mm Hg}$ | | $T = 14.45^{\circ}\text{K.}$ $p_s = 0.294 \text{ mm Hg}$ | |
| p (mm Hg) | q | p (mm Hg) | q | p (mm Hg) | q | p (mm Hg) | q |
| 0.0471 | 0.106 | 0.0149 | 0.223 | 0.0017 | 0.138 | 0.0015 | 0.133 |
| 0.103 | 0.140 | 0.0525 | 0.312 | 0.0085 | 0.292 | 0.0051 | 0.296 |
| 0.163 | 0.179 | 0.0967 | 0.356 | 0.0255 | 0.389 | 0.0146 | 0.417 |
| 0.227 | 0.196 | 0.445 | 0.540 | 0.0482 | 0.438 | 0.0311 | 0.500 |
| 0.289 | 0.212 | 0.818 | 0.621 | 0.118 | 0.549 | 0.0524 | 0.556 |
| 0.347 | 0.232 | 1.192 | 0.680 | 0.193 | 0.620 | 0.0760 | 0.587 |
| 0.407 | 0.251 | 1.557 | 0.749 | 0.279 | 0.690 | 0.0952 | 0.660 |
| 0.469 | 0.260 | 1.931 | 0.790 | 0.404 | 0.741 | 0.120 | 0.700 |
| 0.530 | 0.265 | 2.294 | 0.855 | 0.522 | 0.807 | 0.144 | 0.753 |
| 0.601 | 0.275 | 2.656 | 0.913 | 0.648 | 0.828 | 0.166 | 0.789 |
| 0.763 | 0.312 | | | 0.763 | 0.862 | 0.187 | 0.823 |
| | | | | 0.882 | 0.904 | 0.221 | 0.858 |
| | | | | 0.997 | 0.943 | 0.237 | 0.892 |
| | | | | 1.116 | 0.967 | 0.259 | 0.922 |
| | | | | 1.232 | 0.978 | 0.282 | 0.945 |
| | | | | 1.340 | 0.990 | | |
| | | | | 1.446 | 1.001 | | |

kan echter wel reeds worden geconstateerd, dat de kleine extrapolatie van p tot p_s voor q vrijwel 1.0 zal geven.

Bij de derde isotherme treedt deze opmerkelijke coïncidentie: $q = 1.0$ bij $p = p_s$, nog duidelijker naar voren. Deze isotherme 15.86°K is tot voorbij $p = p_s$ voortgezet, hetgeen ik in de figuur had kunnen aangeven, door deze vervolgpunten loodrecht boven het laatste punt te teekenen. De aldus ontstane scherpe knik zou de coïncidentie extra hebben geaccentueerd.

Hetzelfde geldt voor de vierde isotherme 14.45°K , die al zeer steil loopt. Hoe groot het verschil tusschen de beide drukseries, waaruit de adsorptie volgt, is geworden, blijkt gemakkelijk uit de tabel. Bij het beginpunt van deze isotherme wordt ruim 90 % van het gas geadsorbeerd,

is dus de drukverhouding in beide thermometers ruim 10. Bij het eindpunt is deze verhouding nog altijd 1.6.

In de bespreking zal ik op het gevonden eindverloop der isothermen en de waargenomen coïncidentie nader terugkomen; hier wordt zij slechts geconstateerd. Enkele opmerkingen zullen echter op hun plaats zijn.

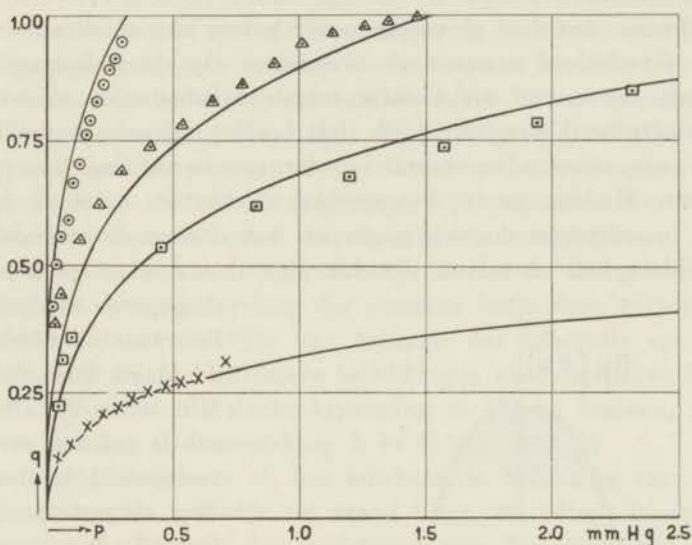


Fig. 15.

× $T = 20.28^{\circ}\text{K.}$

△ $T = 15.86^{\circ}\text{K.}$

□ $T = 16.99^{\circ}\text{K.}$

○ $T = 14.45^{\circ}\text{K.}$

Adsorptie-isothermen voor Ne op glas.

Het glasoppervlak volkomen glad te rekenen, is zeker te optimistisch; dit geldt ook voor de keuze van de dichtste bolpakking als eenheid voor q . Echter kan slechts het verschil in de afwijkingen van beide toestanden op het resultaat van invloed zijn, wegens haar tegengestelde richting; over de grootte dezer afwijkingen valt hier niet te beslissen (zie opmerking 2, § 5 c).

§ 5. Bespreking van de metingen van de adsorptie van neon op glas.

A. Het adsorptiemechanisme.

Misschien is het glasoppervlak, juist wegens zijn fysisch vermoedelijk bijzonder heterogene samenstelling, ook in theoretisch opzicht

nog niet zoo ongeschikt voor het onderzoek over adsorptie, tenminste, wanneer dit oppervlak glad wordt gehouden. (§ 3).

Laten we eens probeeren een aannemelijk physisch beeld van de grenslaag van het glasoppervlak te geven, om daarna te trachten, op grond van dit beeld en het onderzoek over neon, het gedrag der adsorptie formeel te benaderen.

We denken ons deze grenslaag eens als een laag elektrische dipolen van zeer verschillend moment en oriëntatie. Op de grenslaag denken we ons een raster van moleculaire celgrootte afgebeeld, en letten nu op het resulterend moment in elk dezer cellen. Deze cellen willen we indeelen naar moment en aantal, zoodat een verdeling $\Sigma n_k (\mu_k)$ tot stand komt. Hadden we in de grenslaag slechts één soort dipolen, die chaotisch in oriëntatie dooreen geworpen waren door de thermische beweging tijdens het verstarren van het glas, dan zouden we zeker voor

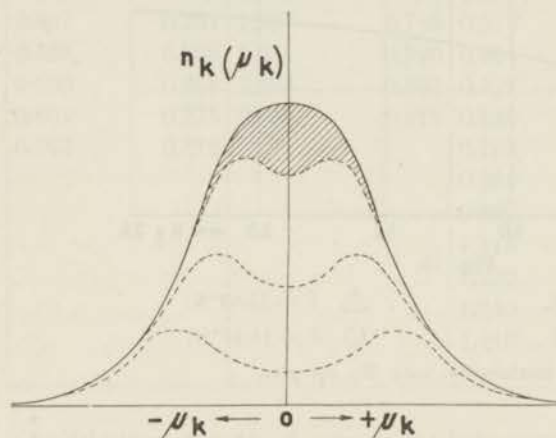


Fig. 16.

Grenslaag van glas als verzameling elektrische dipolen.

de gegeven verdeling een BOLTZMANN-verdeling in de plaats kunnen stellen. Min of meer afwijkend, zal de gegeven verdeling voorgesteld kunnen worden, als geteekend is in fig. 16. We mogen verwachten, dat de verdeling symmetrisch ten opzichte van $\mu_k = 0$ zal zijn, daar er geen reden is de positieve en negatieve momenten ongelijk te behandelen. Het opmerken van deze symmetrie is van belang voor het verklaren

van het waargenomen gedrag der adsorptie van Ne op glas, en van den samenhang tusschen het dampdrukevenwicht en dat der adsorptie.

De neonmolekelen, die zelf geen dipoolmoment bezitten, worden bij nadering tot de grenslaag tot dipolen geïnduceerd, zulks tengevolge van een geringe ladingsverschuiving in het molekule, en men ziet daarbij gemakkelijk in, hoe het ontstaan van de attractiekrachten plaats heeft, dus adsorptie mogelijk wordt¹⁾. Bij deze adsorptie worden de cellen

¹⁾ A. MAGNUS, Trans. Far. Soc. 28, 386, 1932.

met grootste $|\mu_k|$ het eerst bedekt. Het successievelijke van het toenemen der bedekking zal nog sterker geaccentueerd worden, wanneer de geadsorbeerde molekulen zich min of meer vrij langs het oppervlak kunnen voortbewegen. Al zouden de meer sporadische cellen met zeer groote $|\mu_k|$ vaste kernen kunnen geven in de geadsorbeerde laag, dan zullen hiertusschen zeker banen zijn aan te wijzen, waarlangs de potentiaalvariatiës voldoende gering zijn, om voor de kinetische energie van de molekulen in de laag geen ernstige hindernissen te vormen. De aanname van een althans gedeeltelijke beweeglijkheid, die in vele gevallen experimenteel kon worden aangetoond (bijv. bij kristalgroei), zal blijken te worden gesteund door het waargenomen eindverloop der isothermen van neon.

Het toenemen van de bedekking bij toenemenden evenwichtsdruck is in fig. 16 schematisch met de stippellijnen weergegeven.

Zoover gekomen, zien we gemakkelijk in, dat de waargenomen sterke kromming van het beginverloop der gemeten isothermen geheel in overeenstemming is met de wijze van toename der adsorptie op het glasoppervlak. Ook bij veel geringere bedekkingen als aangegeven in fig. 15 en tabel XIV, bleek de sterke kromming te blijven bestaan, zelfs nog sterker te worden (zie opmerking 5 in *C* van deze §).

We vragen ons thans af, hoe tenslotte de bedekking van het overgebleven gearceerde gebiedje tot stand komt, en letten daarbij op het waargenomen eindverloop der isothermen van Ne. Bij eenige toename van den druk zal condensatie van het gas intreden, en volgens de reflectiehypothese van LANGMUIR zouden we nu moeten aannemen, dat een belangrijk deel der cellen, die nog geen $\mu_k = 0$ hebben, en zeker gemakkelijker polariseerbaar zijn dan het neonmolekule zelf, genegeerd worden, terwijl in de onmiddellijke nabijheid reeds Ne op Ne condenseert tot vloeistof of kristallen. Het onbedekt blijven van beschikbare cellen is hier in tegenspraak met het ontstaan van condensatie (zie *C*, opmerking 2).

Is er geen reflectie, dan mogen we zeker spreken van een zij het ook geringe adsorptie van Ne op een bedekking van Ne, die we hier *secundaire adsorptie* (zie *C*, opmerking 6) kunnen noemen. Zeer gevoelig voor adsorptie is de thermische accommodatiecoëfficiënt van een gas ten opzichte van een wand. Deze coëfficiënt, die den graad van volledigheid voor de energie-uitwisseling tusschen het gas en de grenslaag bepaalt, blijkt onveranderlijk gelijk aan de eenheid te blijven, ook wanneer het glasoppervlak door adsorptie van Ne al sterker bedekt wordt (ook voor H_2 aangetoond, Hoofdstuk IV, § 6).

Beter in overeenstemming met de adsorptie van Ne op glas en de accommodatiemetingen, is de opvatting, dat de neonmolekulen gemiddeld lang genoeg verblijven op de reeds gevormde bedekking, om zich een betere plaats te kunnen veroveren tussehen de wriemelende geadsorbeerde molekulen, zoolang er nog voldoende plaats is. Dit beeld, waarbij althans gedeeltelijke beweeglijkheid is ondersteld, maakt het onder een hoek naderen van q tot $q=1$ (Fig. 15) alleszins duidelijk.

Het eindverloop van de isothermen is vooral bij de adsorptie van Ne op glas beneden 20°K gemakkelijk te onderzoeken. Onderzoekt men echter de adsorptie van H_2 op niet verontreinigde metaalhuidjes (ik onderzoekt Ne en H_2 op Au-, Cu- en Ag-huidjes, verkregen door verdamping van deze metalen in vacuum, zie methode Hoofdstuk IV, § 3), dan blijkt de adsorptie in het gebied $12\text{--}20^{\circ}\text{K}$ reeds zoo buitengewoon sterk, dat de bedekking beneden 0.003 mm Hg dan al reeds grotendeels tot stand is gekomen, zoodat in dit geval de bovengenoemde hoek onwaarneembaar klein wordt.

B. De adsorptievergelijking.

Wanneer we een formule wenschen op te stellen, die in staat zal blijken het gedrag van de adsorptie van Ne en ook van andere gassen op glas in afhankelijkheid van druk en temperatuur te benaderen, kunnen we beginnen de vermelde vergelijking van LANGMUIR aldus te schrijven

$$q = \frac{c_1 c_2(q) p}{1 + c_2(q) p}.$$

Hierin is $c_2 \leq 1$ en $c_2(q)$ evenredig met den gemiddelden verblijftijd van de geadsorbeerde molekulen. Op grond van de reflectieonderstelling van LANGMUIR zouden we onderscheid moeten maken tussehen den gemiddelden verblijftijd van die groep molekulen, die onbezette plaatsen treffen, en dien van alle invallende molekulen. Dit onderscheid vervalt bij de gewijzigde opvatting, dus is $c_2(q) = a \cdot \tau(q)$, waarin a een constante en $\tau(q)$ den van de bedekking afhankelijken verblijftijd.

Op grond van de resultaten voor Ne stellen we $c_1 = 1$, en houden rekening met de gevonden coïncidentie, waarbij de volledige bedekking wordt bereikt voor $p = p_s$, door $p/(p_s - p)$ in de plaats van p te schrijven. Daarmee wordt een samenhang tussehen het dampdruk- en

het adsorptie-evenwicht erkend, en de afhankelijkheid van de temperatuur geïntroduceerd; dit geeft

$$q = \frac{a \tau (q) p}{(p_s - p) + a \tau (q) p}.$$

Passend bij het voor de grenslaag van het glas gegeven beeld willen we verder aannemen, dat $\tau (q) = \tau_1 / q^m$, waarin $\tau_1 = \tau (1)$, en vinden zoo

$$q = \frac{a \tau_1 p}{q^m (p_s - p) + a \tau_1 p}.$$

De vergelijking wordt expliciet, indien we ons veroorloven $a \tau_1 p$ in den noemer te vermenigvuldigen met q^m . Voor kleinere waarden van q , waarbij $p \ll p_s$, heeft de tweede term in den noemer, dus ook de verandering, vrijwel geen invloed, terwijl voor $q \sim 1$ vermenigvuldiging met q^2 (voor Ne blijkt $m \sim 2$) weinig verandering in het eindverloop der isothermen geeft. Met $n = m + 1$ en $k = 1/a\tau_1$, vinden we als vergelijking voor de adsorptie-isothermen

$$q^n = \frac{p}{k (p_s - p) + p}.$$

De in fig. 15 geteekende isothermen van neon werden berekend met $n = 3$ en $k = 0.7$. Zooals blijkt, wordt zoowel het verloop der isothermen als de afhankelijkheid van de temperatuur zeer behoorlijk door de formule weergegeven.

C. Opmerkingen; gemiddelde verblijftijden van neon op glas.

1. Het adsorptie-evenwicht mogen we hier zien als een uitbreiding van het gewone dampdrukevenwicht. Het adsorptievlak $q = \varphi (p, T)$ snijdt het p, T -vlak voor de waarde $q = 1$ volgens de normale dampspanningslijn.

2. Bij het bereiken van het eindpunt der isothermen, dit is het condensatiepunt, mag worden verwacht, dat de pakking in de verzadigde geadsorbeerde huid dichter zal zijn dan de pakking in de vloeistof of vaste stof, die daarop volgt. Wegens de sterkere polarisatie van de geadsorbeerde molekulen in de huid, zullen de VAN DER WAALS'sche cohaesiekrachten in deze huid veel sterker zijn dan in de vloeistof of vaste stof.

3. Wanneer het glasoppervlak overdekt is met een laagje H_2O -dipolen, dat zeer hardnekkig door het glas wordt vastgehouden, dan zal dit laagje, mits niet te dik, als dipoollaag een afspiegeling kunnen zijn van de onderliggende grenslaag, zoodat een dergelijke bedekking

weinig invloed kan hebben (zie ook Hoofdstuk IV, § 6). Bij een monomoleculaire voorbedekking met zwakkere dipolen, eventueel geïnduceerde, kan in dat geval wel de grootte, echter niet het karakter van de adsorptie worden gewijzigd.

4. Wanneer het glasoppervlak vooraf werd bedekt met een monomoleculaire neonhuid, bleef bij de onderzochte kleine bedekkingen de vorm der isothermen behouden, terwijl de grootte der adsorptie van He ongeveer werd gehalveerd. Het verhinderen van de adsorptie van He, hetgeen het doel van deze proef was, mislukte hier op zeer verklaarbare wijze.

5. Verhoging van de temperatuur der grenslaag, dus van de thermische beweging in deze laag, zal de heterogene structuur van het potentiaalveld zeker doen vervagen, waardoor het beginverloop der isothermen van gassen, die in het hogere temperatuurgebied (het dampdrukggebied van het beschouwde gas) op glas adsorbeeren, minder gekromd moet worden. Voor N_2 , onderzocht op glas bij 70—90°K, bleek de exponent n van q^n inderdaad veel kleiner, namelijk ongeveer 1.5. Voor H_2 gelijkt de adsorptie in het gebied 12—20°K zeer veel op die van Ne, is gemiddeld iets grooter; zooals verwacht, blijft $n=3$. Voor He, in het gebied beneden 4°K onderzocht, moet $n=4$ beter worden geacht. Deze waarden van n blijken bij zeer kleine bedekkingen een weinig omhoog te gaan; zoo blijkt bijvoorbeeld $n=4$ voor $q < 0.2$ (Ne en H_2) gemiddeld beter in overeenstemming met de waarnemingen.

6. De gemiddelde verblijftijd van de geadsorbeerde molekulen laat zich zeer gemakkelijk uit de adsorptie berekenen.

Denken we ons daartoe van een kubusje van 1 cm³ inhoud drie der binnenwanden spiegelend reflecteerend, en als vierde het adsorbeerende glasoppervlak. In het kubusje bevinden zich N vrije molekulen en M geadsorbeerde. We denken nu het glasoppervlak vervangen door een uitbreiding van de kubusruimte, en vragen de toegevoegde ruimte zoodanig te bepalen, dat bij verdeeling van de $N + M$ molekulen over de geheele ruimte de dichtheid N overal dezelfde blijft. De gevraagde gemiddelde verblijftijd van de geadsorbeerde molekulen is dezelfde als de tijd, waarin een molekule zonder onderbreking in de toegevoegde ruimte gemiddeld verblijft (geen onderlinge botsingen, spiegelende wanden).

Als voorbeeld volgen gemiddelde verblijftijden van Ne op glas, berekend met behulp van de reeds gegeven adsorptieformule:

$$q^s = \frac{p}{0.7 p_s + 0.3 p}$$

TABEL XV.

| Gemiddelde verblijftijden van Ne op glas. | | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Bedekking q | 20 °K. | 18 °K. | 16 °K. | 14 °K. |
| 1.00 | $3.7 \cdot 10^{-8}$ sec. | $1.4 \cdot 10^{-7}$ sec. | $0.85 \cdot 10^{-6}$ sec. | $0.75 \cdot 10^{-5}$ sec. |
| 0.75 | 8.2 | 3.0 | 1.9 | 1.8 |
| 0.50 | 20.5 | 7.5 | 4.6 | 4.2 |
| 0.25 | 83.— | 31.— | 19.— | 17.5 |
| 0.10 | 530.— | 195.— | 120.— | 108.— |

Gedurende den kortsten van de aangegeven tijden kan het neonmolekule nog altijd een weg ter lengte van 10^4 maal zijn eigen diameter ($2.3 \cdot 10^{-8}$ cm) afleggen. Er blijft dus ruimte voldoende voor de besproken opvatting van een secundaire adsorptie van Ne op de reeds gevormde neonhuid, welke adsorptie voorloopig nog niet meetbaar behoeft te zijn, maar waarbij de thermische accommodatiecoëfficiënt nog alleszins gelegenheid zal hebben gelijk aan de eenheid te worden (§ 5 A).

§ 6. Adsorptie van helium op glas.

Hierover iets te weten te komen, was feitelijk het doel van het onderzoek. In het temperatuurgebied van vloeibare waterstof 10—20°K zal men de adsorptie van He op glas, en vermoedelijk ook op alle andere gladde grenslagen, tevergeefs zoeken. De coëfficiënt voor thermische accommodatie, een gevoelig criterium voor adsorptie, begint in dit gebied, komende van 0.5, juist te stijgen, hetgeen wijst op een praktisch nog onmeetbaar kleine adsorptie (Hoofdstuk IV, § 6). Het gedrag van de adsorptie van Ne maakt het bovendien duidelijk, dat de adsorptie van He eerst beneden 5°K goed meetbaar wordt.

Over de methode en ook over de metingen kan ik thans kort zijn; zij wijken nauwelijks af van de voorgaande. De metingen waren hier lastiger en minder nauwkeurig, dit wegens het thans zeer groote thermomolekulaire drukverschil in de beide thermometerecapillairen.

De resultaten vindt men in tabel XVI. Gebruikt is weer Thüringer-glas voor het onderzoek, en voor de berekening van q de dichtste bol-

pakking met $\sigma = 1.9 \cdot 10^{-8}$ cm als moleculaire diameter van He. Ook zijn p en p_s hier niet de drukken zelf, maar deze vermenigvuldigd met $4.22/T$, hetgeen hier weinig ter zake doet.

TABEL XVI.

| Adsorptie van He op glas. | | | | | | | |
|--|------|--|------|---|------|---|------|
| $T = 3.56^\circ\text{K.}$ $p_s = 427 \text{ mm Hg}$ | | $T = 3.06^\circ\text{K.}$ $p_s = 254 \text{ mm Hg}$ | | $T = 1.71^\circ\text{K.}$ $p_s = 2.45 \text{ mm Hg}$ | | $T = 1.13^\circ\text{K.}$ $p_s = 1.72 \text{ mm Hg}$ | |
| p (mm Hg) | q | p (mm Hg) | q | p (mm Hg) | q | p (mm Hg) | q |
| 0.050 | 0.13 | 0.075 | 0.16 | 0.020 | 0.26 | 0.010 | 0.57 |
| 0.170 | 0.18 | 0.210 | 0.19 | 0.060 | 0.28 | 0.070 | 0.60 |
| 0.380 | 0.25 | | | 0.140 | 0.34 | 0.200 | 0.73 |
| | | | | 1.000 | 0.60 | | |

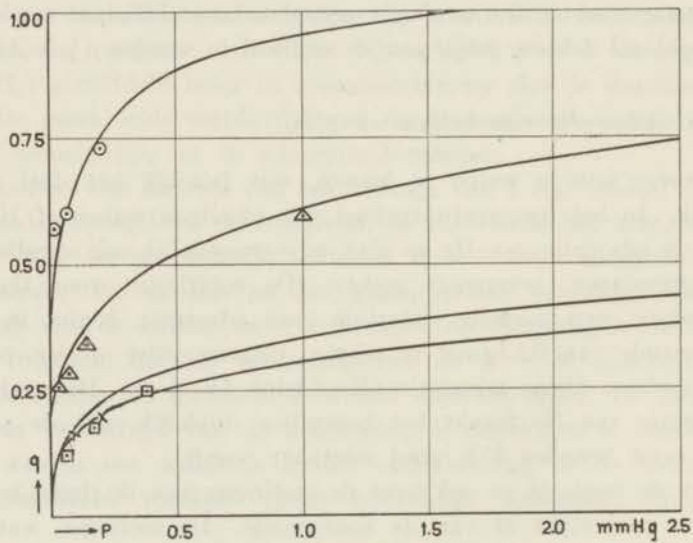


Fig. 17.

□ $T = 3.56^\circ\text{K.}$

△ $T = 1.71^\circ\text{K.}$

× $T = 3.06^\circ\text{K.}$

○ $T = 1.13^\circ\text{K.}$

Adsorptie-isothermen voor He op glas.

In fig. 17 ziet men, hoe de overigens spaarzame punten van een viertal isothermen op eenzelfde gedrag wijzen, als gevonden voor Ne.

De formule, volgens welke de geteekende isothermen werden berekend, is

$$q^s = \frac{p}{0.26 (p_s - p) + p}.$$

Hierbij merk ik op, dat de exponent $n=4$, die goed paste in de beschouwing, gegeven in § 5 C (opmerking 5), onafhankelijk daarvan reeds vroeger was gekozen.

Voor de heliumthermometrie is het vooral van belang te hebben aangetoond, dat er slechts sprake van een monomoleculaire adsorptie kan zijn.

Ook is het wel duidelijk geworden, dat beneden 0.8°K , bij welke temperatuur de dampdruk van He II reeds gedaald is tot 0.0013 cm Hg, de gewone heliumthermometer niet langer bruikbaar blijft; corrigeren voor bijvoorbeeld 10 % adsorptie wordt veel te onnauwkeurig.

De metingen voor helium, die hier slechts oriënteerende waarde hadden, zullen ongetwijfeld gemakkelijk en belangrijk verbeterd kunnen worden. Hier ligt nog een zeer interessant gebied voor onderzoek, waarbij men het glasoppervlak eventueel nog bedekken kan met zeer dunne metaalhuidjes en monomoleculaire laagjes van de gasen Ne, H₂, Ar, N₂, O₂, enz.

HOOFDSTUK IV.

Onderzoek over de thermische accommodatie van gassen, in contact met vaste grenslagen.

§ 1. *Het belang van een experimenteel onderzoek over thermische accommodatie voor de gasthermometrie.*

In den tijd, waarin het onderzoek over heliumthermometrie voorloopig scheen vastgelopen op het thermomoleculaire drukeffekt, wat betreft de bereikbare precisie, en op de adsorptie, wat betreft de grens der toepassing, was het alleszins gewenscht, ook nog een derde effect, eveneens karakteristiek voor het open¹⁾ gas, namelijk de thermische accommodatie, in onderzoek te nemen. Het effect hangt zeer nauw samen met de adsorptie, zoodat een gecombineerd onderzoek²⁾ zal kunnen leiden tot een duidelijker inzicht in het mechanisme van de adsorptie, bovendien echter biedt de thermische geleiding van het heliumgas, terwijl dit zich in den KNUDSEN-toestand bevindt, uitzicht op nieuwe thermometrische methoden, zooals we deze in het volgende hoofdstuk zullen bespreken.

Evenals we het thermomoleculaire drukeffekt kunnen vergelijken met de streaming van open gassen, zouden we tegenover een onderzoek over thermische accommodatie als analogon een onderzoek over mechanische accommodatie kunnen stellen. Ongetwijfeld heeft echter het onderzoek over het energietransport veel meer belang voor de gasthermometrie, want niet alleen benaderen we den KNUDSEN-toestand van het gas veel gemakkelijker in het thermische geval, waarbij we gebruik maken van dunne draden, maar ook laat het energietransport zich in het algemeen veel gemakkelijker meten, dan het impulstransport (zie ook opmerking in Hoofdstuk V, § 7).

Onderzocht werden He, Ne, H₂ en N₂ in verschillende temperatuur-

¹⁾ Zie Inleiding, § 7.

²⁾ W. H. KEESOM en G. SCHMIDT, Comm. Leiden Nos. 242c, 245b, en 250a; Physica, 's-Grav. 3, 590 en 1085, 1936; en 4, 828, 1937.

gebieden: 273.1—323°K, 70—90°K en 12—20°K, met het doel, zoo mogelijk algemeene regels voor het gedrag der accommodatie te kunnen vaststellen, om daarna met meer zekerheid te kunnen beslissen omtrent He beneden 4.2°K, voor welk gas het direkte onderzoek in dit temperatuurgebied zeker als minder gemakkelijk uitvoerbaar mag worden beschouwd.

Wegens het ontbreken van vrijwel ieder experimenteel gegeven over dit onderwerp, draagt het onderzoek een in hoofdzaak oriënteerend karakter, en zou het getallenmateriaal bij eventueele herhaling nog aanmerkelijk in nauwkeurigheid kunnen winnen.

§ 2. *Inleiding; KNUDSEN's formule voor het moleculaire energietransport.*

KNUDSEN¹⁾ leidde voor het energietransport in een gas in molekulairen toestand, zich bevindend tussehen twee evenwijdige en volkomen ruw onderstelde platen, de volgende theoretische formule af

$$W = 43,47 \cdot 10^{-6} \frac{c_p + c_v}{c_p - c_v} \cdot \frac{p}{\sqrt{MT}} (T_1 - T_2) \text{ cal. cm.}^{-2} \text{ sec.}^{-1}, \dots (1)$$

waarin $T = (T_1 + T_2)/2$, en p in μb .

De onderstelling „in molekulairen toestand” houdt in, dat de onderlinge afstand d tussehen de platen mag worden verwaarloosd tegenover de gemiddelde vrije weglengte λ in het gas, m.a.w., dat het getal van KNUDSEN $\lambda/d \rightarrow \infty$. Zooals we zien, is de warmtegeleiding hier evenredig met den druk p van het gas, welke omstandigheid bijvoorbeeld bij den stookdraadmanometer op doeltreffende wijze benut wordt.

We willen naar aanleiding van KNUDSEN's formule eerst eens een aantal voorbeelden bespreken, teneinde den zin van de te gebruiken notaties duidelijk te kunnen toelichten²⁾.

a. We denken ons, zooals in bovengenoemd geval, de beide platen I en II met temperaturen T_1 en T_2 volkomen ruw of poreus van oppervlak. De molekulen van het beschouwde gas zullen gemiddeld een zeer groot aantal opeenvolgende botsingen met elk dezer oppervlakken ondergaan, alvorens dit te verlaten. Het gas treedt hier steeds geheel in thermisch evenwicht met elk der beide oppervlakken. Wanneer we nu vóór het rechterlid van de gegeven formule de coëfficiënt $e_{\infty} \cdot \infty$ ($=1$)

¹⁾ M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. (4) 34, 593, 1911.

²⁾ Vergelijk J. TER HEERDT, Proefschrift, blz. 141 (Utrecht, 1923).

plaatsen, dan heeft deze slechts formeele beteekenis; de indices wijzen daarbij op het zeer groote aantal opeenvolgende botsingen met I en met II.

b. Hebben I en II beide matig ruwe oppervlakken, waarop n_1 , resp. n_2 opeenvolgende botsingen plaats hebben, dan verandert de genoemde coëfficiënt in e_{n_1, n_2} . We zouden deze coëfficiënt ter onderscheiding de coëfficiënt voor de warmteoverdracht van wand tot wand kunnen noemen. Verder mogen we n_1 als den graad van ruwheid van I, en n_2 als dien van II opvatten.

In het algemeen zal e_{n_1, n_2} afhangen van den aard van het materiaal, waaruit elk der beide platen is vervaardigd, van de ruwheid van elk dezer platen, van het beschouwde gas, en bovendien nog van de temperaturen T_1 en T_2 der beide platen.

c. Beschouwen we nu het geval, waarbij II volkomen ruw ($n_2 \rightarrow \infty$), en I matig ruw van oppervlak is. We interesseeren ons nu niet langer voor plaat II, en kunnen ons deze even goed weg denken, mits we onderstellen, dat de snelheidsverdeeling en het aantal van de molekulen, die I treffen, daarbij ongewijzigd blijft. Dienovereenkomstig vervangen we $e_{n_1, \infty}$ door a_n , welke coëfficiënt thans karakteristiek is voor den aard en ruwheid (n) van I, en voor het beschouwde gas. Deze coëfficiënt noemen we de thermische accommodatiecoëfficiënt van het oppervlak (I) voor het beschouwde gas.

We willen een oogenblik aannemen, dat de molekulen van het gas ook na het verlaten van het oppervlak een snelheidsverdeeling volgens MAXWELL hebben behouden, thans echter met de bijbehorende temperatuur T_2' ($T_1 > T_2' > T_2$, waarbij T_1 de temperatuur van den wand, en T_2 die van het gas vóór de botsingen is), dan geldt¹⁾

$$a_n = \frac{T_2' - T_2}{T_1 - T_2}.$$

In het geval b kunnen we voor e_{n_1, n_2} de betrekking

$$e_{n_1, n_2} = \frac{a_{n_1} a_{n_2}}{1 - (1 - a_{n_1})(1 - a_{n_2})}$$

schrijven.

¹⁾ Bij de meeratomige gassen zouden we nog onderscheid kunnen maken tusschen een accommodatiecoëfficiënt voor de rotatorische, en een voor de translatorische energie; volgens metingen van M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. 6, 129, 1930 zouden deze echter onderling gelijk zijn.

d. We kunnen de thermische accommodatiecoëfficiënt a_1 van een „molekulaair” glad oppervlak, waarop de molekulen slechts éénmaal botsen, om daarna weer in thermisch evenwicht met de omgeving (T_2) te komen, vergelijken met a_n voor een ruw oppervlak van hetzelfde materiaal, bij dezelfde temperatuur T_1 , en voor hetzelfde gas, en vinden dan gemakkelijk, dat

$$a_n = 1 - (1 - a_1)^n.$$

e. In ons onderzoek gebruikten we een dunnen draad met een glad oppervlak (glas) in plaats van de beschouwde plaat. De formule van KNUDSEN blijft voor dit geval gelden, mits we T vervangen door T_2 . T_1 is hier de temperatuur van den draad, en T_2 die van het reservoir en van het gas. In het algemeen geldt nu $a_1 = a_1(T_1, T_2)$.

We merken hier nu nadrukkelijk op, dat we in ons onderzoek steeds het geval zullen beschouwen, waarin T_1 slechts weinig van T_2 verschilt, dit geheel in tegenstelling met het onderzoek van ROBERTS¹⁾, waarin de temperatuur van een wolframdraad constant werd gehouden ($> 273.1^\circ\text{K}$), terwijl de temperatuur van het gas (He) steeds lager werd genomen (tot 70°K).

f. Verlagen we de temperatuur van den draad en het gas steeds meer, zoodat tenslotte adsorptie begint op te treden, dan bemerken we het naderen van het meetbaar worden der adsorptie aan het toenemen van a_1 . Aangezien de index 1 van a_1 slechts bedoelt de geometrische geaardheid, in ons geval de gladheid van het glasoppervlak, te kenmerken, willen we dezelfde notatie blijven behouden, ongeacht het al of niet optreden van gemiddelde verblijftijden van de molekulen van het gas op het oppervlak bij lagere temperaturen.

Het is vooral deze toename van a_1 bij het dalen van de temperatuur van het glasoppervlak en van het gas, die we wenschen te onderzoeken voor verschillende gassen.

§ 3. De methode.

Oorspronkelijk had ik mij bij het opstellen van de methode voorgesteld, uit te gaan van een glasoppervlak, dit daarna te bedekken met verschillende gashuidjes, en tenslotte met metaalhuidjes, om op deze

¹⁾ J. K. ROBERTS, Proc. roy. Soc., London (A) 135, 192, 1932; 142, 518, 1933; Trans. Far. Soc. 31, 1710, 1935.

wijze de resultaten voor deze verschillende grenslagen onderling nauwkeurig te kunnen vergelijken. De methode bood op deze wijze echter een zoo groot aantal mogelijkheden, dat ik mij noodzakelijk moest beperken tot het verrichten van de belangrijkste dezer verschillende metingen.

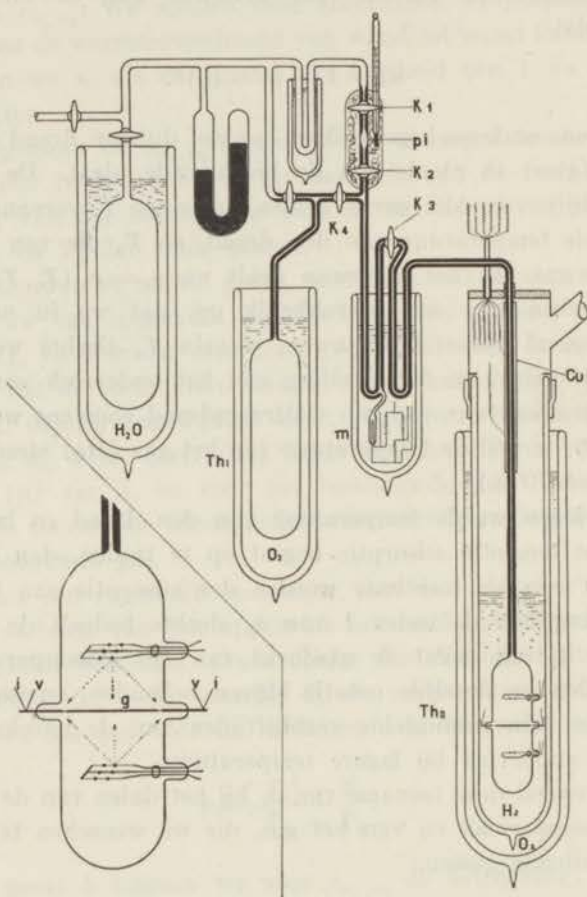


Fig. 18a.

Fig. 18b.

Apparatuur voor het meten van warmtegeleiding van gassen in den KNUDSEN-toestand.

Het glasoppervlak heeft hier het voordeel een van nature gladde grenslaag te bezitten, zoodat het, beter dan ieder ander oppervlak, geschikt dienst kan doen als onderlaag voor de genoemde bedekkingen. Ook interesseerde het glasoppervlak mij vooral wegens het gebruik van

dit materiaal als adsorbens bij de proeven over adsorptie van neon.

Om bovendien gebruik te kunnen maken van den dunnen draad, hetgeen een geschikte methode van onderzoek oplevert, combineerde ik een en ander, door een dunnen glasdraad, voorzien van een ingesmolten dunnen platina kerndraad voor elektrische verwarming, toe te passen.

Het gelukte me voor dit doel een 15μ Pt-draadje in een zeer nauwe glaseapillair te smelten, zoodanig, dat de glasmantel over de geheele lengte 2.61 cm nagenoeg denzelfden diameter 138μ verkreeg; aan weerszijden werden stukjes van de Pt-kern ter lengte van 1.6 mm onbedekt gehouden. In fig. 18a ziet men dit glaslichaampje *g* opgesteld in het glazen reservoir van een gasthermometer.

Boven en beneden dezen draad zijn systeempjes van wolframdraden afgebeeld, met behulp waarvan kleine partikeltjes goud, zilver en koper tot verdamping konden worden gebracht. Zeer belangrijk is het bij deze methode, dat niet alleen het glaslichaampje, maar eveneens de binnenwand van het thermometerreservoir (van hetzelfde glas) wordt bedekt. Op deze wijze hebben de draad en de binnenwand, al of niet bedekt, steeds precies dezelfde grenslaag, waardoor het mogelijk wordt, naast de thermische accommodatie, tegelijkertijd de adsorptie van het beschouwde gas op eenzelfde grenslaag te meten met behulp van den gasthermometer.

Ook is het belangrijk op te merken, dat het bedekken door verdamping kan worden verricht in het temperatuurgebied (bijvoorbeeld 12—20°K), waarin men direkt daarna wenscht te meten. Zijn de systeempjes vooraf langdurig in hoogvacuum ontgast, waarom dan ook metaalpartikels zijn gekozen, die niet zoo gemakkelijk verdampen, dan is iedere verontreiniging van het metaaloppervlak tijdens de proef buitengesloten.

Hier treedt nog een groot voordeel, dit als gevolg van het gelijk zijn der grenslagen van binnenwand en draad, naar voren. Stel, men meet in een hooger temperatuurgebied, 70—90°K of 0—50°C, en er komt met het toegevoerde gas ook eenige verontreiniging, afkomstig uit het kranenvet en dergelijke, in den thermometer, hetgeen met een vochtvanger geplaatst in vloeibare lucht, bij deze proeven nooit geheel te voorkomen is, dan zou in het geval, dat alleen de draad een schoon oppervlak had, alle kans bestaan, dat dit kleine oppervlak de verontreinigingen zou wegvangen, en daarbij geheel bedekt zou worden. Indien deze verontreinigingen zich echter kunnen verdeelen over het draadoppervlak en den enorm veel grooteren binnenwand, wordt dit euvel hier geheel voorkomen.

Keeren we thans terug tot fig. 18b. Wanneer het kraantje k_3 is geopend, en k_4 gesloten, kan de druk in den gasthermometer Th_{II} worden gemeten met een WOLLASTON-stookdraadmanometer (m), geplaatst in een bad vloeibare zuurstof ($90.2^\circ K$). Bij het sluiten van k_3 , en het openen van k_4 wordt omgeschakeld op een tweeden gasthermometer Th_I , die dient voor het calibreeren van den stookdraadmanometer tijdens de proef, en daarom ook is geplaatst in een zuurstofbad. Tusschen den manometer en het reservoir van Th_I is de capillair overal dezelfde, zoodat hier geen thermomolekulaair drukeffect optreedt. Deze combinatiemethode kan bij metingen met open gassen in het algemeen zeer geschikt worden toegepast.

Met behulp van een gaspipet (pi) van zeer gering volume (zie ook Hoofdstuk VI, § 3) kunnen nauwkeurig bekende hoeveelheden gas, afkomstig uit een reservoir, geplaatst in een constant waterbad, in elk der beide thermometers worden gelaten.

De afmetingen van de voornaamste apparatuurdeelen, voor zoover deze nog niet werden vermeld, volgen hier.

Het volume van het pipet 0.1056 cm^3 ($18^\circ C$); van het reservoir van Th_I en Th_{II} resp. 183.8 cm^3 en 52.53 cm^3 ; de diameter van de capillair van Th_{II} 1.215 mm ; het oppervlak van den glasdraad (Thüringer glas) 0.1132 cm^2 .

§ 4. De metingen.

De stroom- en spanningsmetingen werden zoowel voor den meetdraad als voor den stookdraadmanometer verricht met een compensatiebank.

De verhoogingen ΔT , die aan de temperatuur van den meetdraad werden gegeven, konden worden bepaald uit den weerstand, welke tijdens de proef nauwkeurig werd gemeten, en af en toe gecontroleerd.

Bespreken we hier eerst, op welke wijze kon worden gecorrigeerd voor de warmteontwikkeling in de korte, onbedekt gebleven einden van den platinadraad, samen 3.2 mm lang, dus 12% uitmakende van de geheele draadlengte.

Denken we ons den draad een weinig opgewarmd in het gas, en onderstellen we het temperatuurverloop langs deze draadeindjes bij benadering lineair, dan is het duidelijk, dat bij een gemiddelde verhooging ΔT van de temperatuur van den geheelen draad, deze verhooging voor het glaslichaampje ongeveer $1.06 \Delta T$ zal bedragen.

We mogen ΔT nu wel als de temperatuurverhoging van het glaslichaampje beschouwen, mits de totale energie met 6% wordt verminderd. Vervolgens willen we aannemen, dat van de energie, ontwikkeld in de

korte draadstukjes, de helft, dus 6 % van het totaal, aan de opwarming van het glaslichaampje ten gunste zal komen, en de rest wegvloeit door de einden. Voor deze afgevoerde energie moeten we de totale energie opnieuw met 6 %, en in het geheel dus met 12 %, verminderen.

Voor de metingen in vacuüm corrigeren we op geheel dezelfde wijze. Trekken we daarna de energie ε_0 , gemeten in vacuüm, af van de energie ε ,

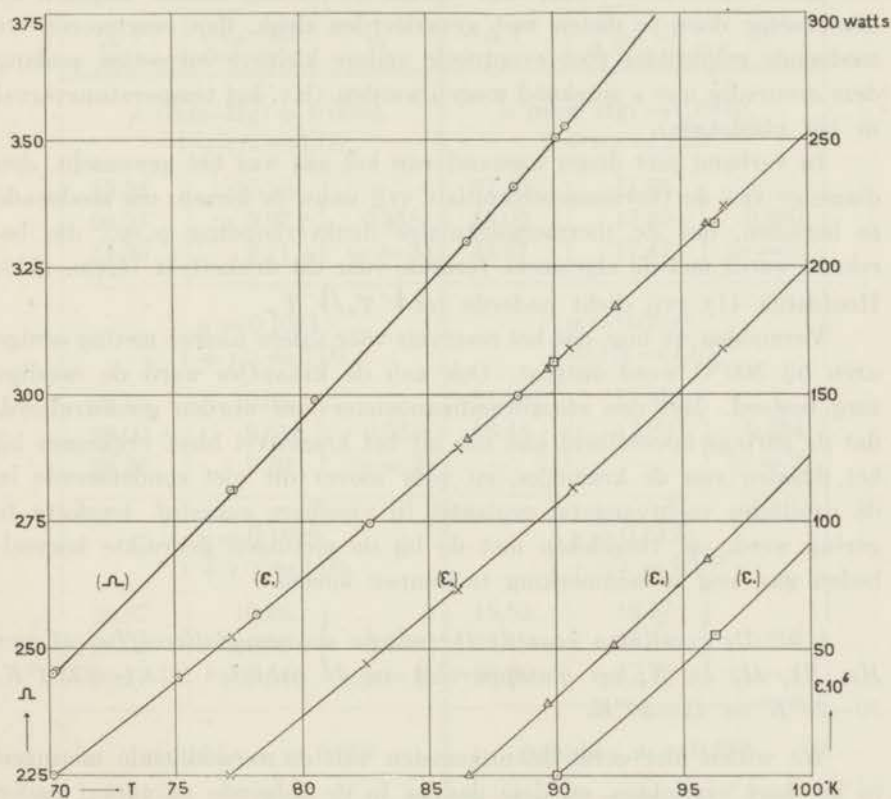


Fig. 19.

Ω en ε_0 als functies van de temperatuur van den draad.

gemeten in het gas, beide voor eenzelfde ΔT , dan is het verschil de energie, door het glaslichaampje afgegeven aan het gas.

Als voorbeeld geven we in fig. 19 ε_0 als functie van de temperatuur van den draad voor een aantal waarden van de temperatuur T_0 van het cryostaatbad (70—100°K); dezelfde figuur geeft ook den weerstand Ω van den draad als functie van de temperatuur.

De toestand van het gas moet een zoodanige worden, dat de diameter $2r$ van den glasdraad mag worden verwaarloosd tegenover de gemiddelde vrije weglengte van de gasmolekule (getal van KNUDSEN $\lambda/2r \rightarrow \infty$). Daar aan deze voorwaarde slechts benaderd kan worden voldaan, is een correctiefactor $1 + kr/\lambda$ ingevoerd, die rekening houdt met de kans, dat een molekule, komende van den draad, reeds na een enkele botsing met een gasmolekule in de omgeving, terugkeert tot den draad. Bepalen we deze factor door te meten met gevariëerden druk, dan corrigeeren we zodoende gelijktijdig voor eventueele andere kleinere correcties, zolang deze evenredig met ϵ gerekend mogen worden (b.v. het temperatuurverval in het glasilaagje).

In verband met dezen toestand van het gas was het gewenscht, den diameter van de thermometereapillair vrij nauw te kiezen, om zodoende te bereiken, dat de thermomoleculaire drukverhouding p_1/p_2 , die berekend wordt met de algemeene formule voor dit drukeffect (form. (11), Hoofdstuk II) vrij dicht naderde tot $\sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$.

Vermelden we nog, dat het reservoir vóór iedere nieuwe meting eenige uren bij 300°C werd ontgast. Ook aan de kraantjes werd de noodige zorg besteed. Met den stookdraadmanometer kon worden gecontroleerd, dat de geringe hoeveelheid gas, die uit het kranenvet bleef vrijkomen bij het draaien van de kraantjes, en voor zoover dit niet condenseerde in de capillaire vochtvangers, geplaatst in vloeibare zuurstof, tenslotte te gering werd, om vergeleken met de bij de metingen gebruikte hoeveelheden gas, nog in aanmerking te kunnen komen.

§ 5. *De resultaten voor de thermische accommodatiecoëfficiënt van He, Ne, H₂ en N₂ op glasoppervlak in de gebieden 273.1—323.1°K, 70—90°K en 12—20°K.*

We willen hier eerst de uitkomsten van de verschillende metingen in het kort vermelden, en deze daarna in de volgende paragraaf nader bespreken.

In de volgende tabellen is T_0 de temperatuur van het cryostaatbad; ΔT de temperatuurverhooging van het glaslichaampje; ϵ de gecorrigeerde energie, gemeten in het gas, ϵ_0 de gecorrigeerde energie, gemeten in het vacuum; W de energie in watts, afgegeven aan het gas per cm^2 glasoppervlak en per μHg druk van het gas.

We zien in tabel XVII en XVIII voor H₂, He, Ne en N₂ op glas bij 273.1°K , hoe hier voor He en H₂ werd gemeten met een drietal waarden van ΔT , telkens bij de drukken p , $2p$ en $3p$. Het blijkt, dat de uit-

TABEL XVII.

| a ₁ voor He en H ₂ op glas bij 273.1 °K. | | | | | |
|--|---------------------------------|--------------------|---|---------------------------------|--------------------|
| Helium, T ₀ = 273.1° K. | | | Waterstof, T ₀ = 273.1° K. | | |
| Δ T | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a ₁ | Δ T | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a ₁ |
| <p>p (mm Hg) = 0.0542, 1 + r/λ = 1.03</p> | | | <p>p (mm Hg) = 0.0440, 1 + r/λ = 1.03⁵</p> | | |
| 19.32 | 10.10 | } 0.338 (g = 3) | 27.40 | 17.63 | } 0.280 (g = 3) |
| 26.03 | 9.97 | | 35.02 | 17.29 | |
| 34.30 | 9.71 | | 43.27 | 17.47 | |
| <p>p = 0.1084 1 + r/λ = 1.06</p> | | | <p>p = 0.0880 1 + r/λ = 1.07</p> | | |
| 22.35 | 10.08 | } 0.333 (g = 2) | 21.68 | 17.59 | } 0.284 (g = 2) |
| 29.00 | 9.61 | | 26.48 | 17.82 | |
| 36.22 | 9.70 | | — | — | |
| <p>p = 0.1626 1 + r/λ = 1.09</p> | | | <p>p = 0.1320 1 + r/λ = 1.10⁵</p> | | |
| 20.87 | 10.26 | } 0.338 (g = 1) | 18.83 | 18.57 | } 0.293 (g = 1) |
| 26.08 | 10.05 | | 23.10 | 18.41 | |
| 39.27 | 9.54 | | 28.20 | 17.78 | |
| gemidd.: a ₁ = 0.336 | | | gemidd.: a ₁ = 0.283 | | |

komsten na vermenigvuldiging met $1 + kr/\lambda$, waarbij $k = 1.0$ is genomen, voor beide gassen onafhankelijk van den druk worden.

Overgaande tot het gebied van 70—90°K, vinden we de resultaten voor H₂, He, Ne en N₂ gezamenlijk ondergebracht in tabel XIX. De waarde $k = 1.0$ werd hier gecontroleerd met Ne. Men ziet hier ook, dat de door de draadeinden afgevoerde warmte vergeleken met ϵ gering was. Bij N₂ kon voor het eerst adsorptie worden waargenomen; dit maakte deze meting wat minder nauwkeurig.

TABEL XVIII.

| a_1 voor Ne en N_2 op glas bij 273.1° K. | | | | | |
|--|---------------------------------|------------------------|---|---------------------------------|---------|
| Stikstof, $T_0 = 273.1^\circ$ K. | | | Neon, $T_0 = 273.1^\circ$ K. | | |
| ΔT | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a_1 | ΔT | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a_1 |
| p (mm Hg) = 0.0445 $1 + r/\lambda = 1.07$ | | | p (mm Hg) = 0.086 $1 + r/\lambda = 1.07$ | | |
| 17.60 | 15.2 | } 0.859 ($g = 2$) | 22.00 | 8.71 | } 0.670 |
| 24.17 | 14.4 | | 28.15 | 8.92 | |
| 32.07 | 13.8 | | 35.56 | 8.94 | |
| 40.83 | 13.8 | | 45.07 | 8.55 | |
| $p = 0.0890$ $1 + r/\lambda = 1.14$ | | | gemidd.: $a_1 = 0.670$ | | |
| 20.87 | 14.4 | } 0.846 ($g = 1$) | | | |
| 23.64 | 14.2 | | | | |
| 36.90 | 13.9 | | | | |
| gemidd.: $a_1 = 0.855$ | | | | | |

Bij het berekenen van a_1 voor H_2 gebruikten we $c_n/c_v = 1.58$; H_2 gedraagt zich bij $T_0 = 90.1^\circ$ K reeds vrijwel als een éénatomig gas.

Voor het meten in het gebied 12—20°K behoefde geen enkele wijziging in de opstelling te worden aangebracht; ook bleek de temperatuurcoëfficiënt van den weerstand van den platina kerndraad boven 12°K nog voldoende te zijn, om ΔT behoorlijk te kunnen meten.

Voor He (tabel XX) kon zelfs bij 12°K nog geen spoor van adsorptie worden gevonden; wel blijkt a_1 hier sterk toe te nemen. De waarde $k = 1.0$ is hier nogmaals gecontroleerd, en in orde bevonden.

H_2 en Ne adsorbeeren beneden 20°K reeds zeer sterk op het glasoppervlak; deze adsorptie wordt in tabel XXI gegeven door q (zie vorig Hoofdstuk). Er werd nu met zeer lage drukken gemeten ($< 1 \mu$ Hg bij H_2), teneinde p_1/p_2 zoo dicht mogelijk bij $\sqrt{90.2}/\sqrt{T_0}$ te brengen.

TABEL XIX.

| a_1 voor He, H ₂ , Ne, en N ₂ op glas bij 70–90° K | | | | | | | | | |
|--|---|---|---------------------------------|-------|--|---|---|---------------------------------|-------|
| Helium, $T_0 = 77.20^\circ$ K | | | | | Waterstof, $T_0 = 90.10^\circ$ K | | | | |
| ΔT | $\frac{\varepsilon \cdot 10^6}{(\text{watts})}$ | $\frac{\varepsilon_0 \cdot 10^6}{(\text{watts})}$ | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a_1 | ΔT | $\frac{\varepsilon \cdot 10^6}{(\text{watts})}$ | $\frac{\varepsilon_0 \cdot 10^6}{(\text{watts})}$ | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a_1 |
| p (mm Hg) = 0.02060 $1 + r/\lambda = 1.045$ | | | | | p (mm Hg) = 0.02607 $1 + r/\lambda = 1.08$ | | | | |
| 12.48 | 693.7 | 104.6 | 21.16 | 0.384 | 5.84 | 762.5 | 52.1 | 44.50 | 0.560 |
| 14.60 | 815.5 | 123.3 | 21.27 | 0.386 | 6.72 | 879.0 | 60.2 | 44.46 | 0.559 |
| 17.11 | 955.7 | 157.7 | 20.92 | 0.380 | 8.80 | 1130.— | 79.0 | 43.73 | 0.550 |
| gemidd.: $a_1 = 0.383$ | | | | | 11.31 1463.— 102.3 44.00 0.554 gemidd.: $a_1 = 0.555$ | | | | |
| Neon, $T_0 = 90.11^\circ$ K | | | | | Stikstof, $T_0 = 70.08^\circ$ K en 86.58° K | | | | |
| p (mm Hg) = 0.0293 $1 + r/\lambda = 1.085$ | | | | | p (mm Hg) = 0.00388, $T_0 = 70.08^\circ$ K $1 + r/\lambda = 1.04$ | | | | |
| 5.32 | 336.1 | 47.4 | 17.67 | 0.786 | 9.52 | 210.3 | 74.8 | 33.75 | 1.022 |
| 7.72 | 494.2 | 68.7 | 18.02 | 0.797 | 12.52 | 274.0 | 99.5 | 32.99 | 0.999 |
| 11.08 | 713.0 | 82.1 | 18.62 | 0.824 | 20.39 | 449.3 | 166.0 | 32.93 | 0.996 |
| gemidd.: $a_1 = 0.802$ | | | | | gemidd.: $a_1 = 1.005$ | | | | |
| $p = 0.0586$ $1 + r/\lambda = 1.170$ | | | | | $p = 0.00602$, $T_0 = 86.58^\circ$ K $1 + r/\lambda = 1.045$ | | | | |
| 10.47 | 1170.— | 94.2 | 18.09 | 0.800 | 7.14 | 210.1 | 64.6 | 31.22 | 1.051 |
| 11.78 | 1328.— | 106.8 | 18.28 | 0.808 | 9.37 | 274.7 | 85.5 | 30.92 | 1.040 |
| gemidd.: $a_1 = 0.804$ | | | | | 12.02 351.8 111.0 30.68 1.032 gemidd.: $a_1 = 1.041$ | | | | |
| $p = 0.0879$ $1 + r/\lambda = 1.255$ | | | | | | | | | |
| 9.28 | 1420.— | 83.2 | 18.16 | 0.803 | | | | | |
| 11.60 | 1774.— | 105.0 | 18.14 | 0.802 | | | | | |
| gemidd.: $a_1 = 0.802'$ | | | | | | | | | |

We kozen bij het berekenen van p_1/p_2 formule 11 (Hoofdstuk II), aangezien het bleek, dat de spreiding van a_1 zoowel voor Ne als H₂ het kleinste was voor de waarde $l=2.0$, terwijl bovendien alle waarden van a_1 nu zonder uitzondering dichter naderden tot 1.00.

TABEL XX.

| a_1 voor He op glas bij 12–20°K | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------|
| $p \cdot 10^3$ (mm Hg) | $1 + r/\lambda$ | ΔT | $\varepsilon \cdot 10^6$ (watts) | $\varepsilon_0 \cdot 10^6$ (watts) | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a_1 |
| $T_0 = 17.85^\circ \text{K}$ | | | | | | |
| 2.328 | 1.025 | 1.35 | 35.80 | 13.40 | 64.6 | 0.562 |
| | | 1.94 | 52.45 | 19.75 | 65.6 | 0.570 |
| | | 2.75 | 73.45 | 28.40 | 63.8 | 0.550 |
| 4.655 | 1.055 | 1.65 | 70.83 | 16.60 | 65.7 | 0.571 |
| | | 2.16 | 93.92 | 22.15 | 66.4 | 0.577 |
| | | 2.79 | 121.20 | 28.80 | 66.2 | 0.575 |
| 6.984 | 1.080 | 2.02 | 118.20 | 20.60 | 66.0 | 0.574 |
| | | 2.53 | 148.20 | 26.10 | 66.0 | 0.574 |
| gemidd.: $a_1 = 0.569$ | | | | | | |
| $T_0 = 13.80^\circ \text{K}$ | | | | | | |
| 1.290 | 1.020 | 1.66 | 32.75 | 14.25 | 77.8 | 0.595 |
| | | 2.35 | 47.85 | 20.55 | 81.1 | 0.620 |
| | | 3.23 | 66.40 | 29.00 | 80.9 | 0.618 |
| gemidd.: $a_1 = 0.611$ | | | | | | |
| $T_0 = 12.10^\circ \text{K}$ | | | | | | |
| 1.140 | 1.015 | 2.13 | 47.95 | 22.45 | 92.5 | 0.664 |
| | | 3.04 | 66.52 | 30.00 | 93.0 | 0.668 |
| | | 4.21 | 88.50 | 38.05 | 92.8 | 0.666 |
| gemidd.: $a_1 = 0.666$ | | | | | | |

TABEL XXI.

| a_1 voor H_2 en Ne op glas bij 12–20 °K | | | | | | | | | |
|---|-----------|----------------------|-----------------|--------------------|------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| $p_2 \cdot 10^3$ (mm Hg) | p_1/p_2 | $V\sqrt{90.2}/V T_0$ | $1 + r/\lambda$ | q (adsorptie) | ΔT | $\varepsilon \cdot 10^6$ (watts) | $\varepsilon_0 \cdot 10^6$ (watts) | $\frac{W}{\Delta T} \cdot 10^6$ | a_1 |
| $H_2; T_0 = 17.87 \text{ °K}$ | | | | | | | | | |
| 0.583 | 2.12 | 2.25 | 1.010 | 0.21 | 1.11 | 22.78 | 11.10 | 160.9 | 0.995 |
| | | | | | 1.72 | 36.23 | 18.10 | 162.3 | 1.001 |
| | | | | | 3.02 | 64.00 | 33.50 | 154.5 | 0.955 |
| | | | | | | | | | gemidd.: $a_1 = 0.984$ |
| $H_2; T_0 = 14.31 \text{ °K}$ | | | | | | | | | |
| 0.707 | 2.29 | 2.51 | 1.015 | 0.30 | 1.34 | 33.02 | 11.65 | 202.0 | 1.103 |
| | | | | | 2.00 | 48.23 | 18.15 | 190.8 | 1.053 |
| | | | | | 2.83 | 66.80 | 26.30 | 181.7 | 1.003 |
| | | | | | | | | | gemidd.: $a_1 = 1.053$ |
| $Ne; T_0 = 17.87 \text{ °K}$ | | | | | | | | | |
| 1.105 | 2.07 | 2.25 | 1.020 | 0.20 | 1.38 | 22.88 | 13.95 | 54.4 | 1.060 |
| | | | | | 2.14 | 36.60 | 22.05 | 55.4 | 1.080 |
| | | | | | 3.19 | 54.50 | 33.20 | 52.7 | 1.028 |
| | | | | | | | | | gemidd.: $a_1 = 1.056$ |
| $Ne; T_0 = 13.80 \text{ °K}$ | | | | | | | | | |
| 1.528 | 2.15 | 2.51 | 1.040 | 0.55 | 1.76 | 32.85 | 15.15 | 60.4 | 1.034 |
| | | | | | 2.53 | 47.95 | 25.70 | 61.1 | 1.044 |
| | | | | | 3.48 | 66.65 | 35.25 | 60.8 | 1.031 |
| | | | | | | | | | gemidd.: $a_1 = 1.036$ |

§ 6. *Bespreking der resultaten.*

a. De waarnemingen bij 0°C kunnen we het beste vergelijken met de metingen van KNUDSEN¹⁾, die nog steeds mogen gelden als de beste in dit temperatuurgebied. KNUDSEN vond voor blank gewalst platinaband dezelfde uitkomsten als voor een glasoppervlak. We vergelijken a_1 :

| | | | |
|----------------|-----------------------|-----------|------------------------------|
| KNUDSEN: | H ₂ 0.278; | He 0.338; | Ne 0.653; |
| onze metingen: | 0.283; | 0.336; | 0.670; N ₂ 0.855. |

Even opmerkelijk als de gelijkheid der uitkomsten voor glas en platina, is de onverwacht fraaie overeenstemming tusschen de hierboven gegeven getallen, waarbij het nog geheel onzeker is, of door KNUDSEN ongeveer dezelfde glassoort werd gebruikt.

Een verklaring voor de gelijkheid van onze uitkomsten met de zijne voor glas en platina schijnt mij gelegen in de onderstelling, dat de gebruikte glasoppervlakken en ook de platinabandjes, waarmee KNUDSEN experimenteerde, steeds bedekt waren met een huidje H₂O-dipolen, zoodat feitelijk steeds is gemeten voor eenzelfde grenslaag. Het is namelijk wel zeer de vraag, of een monomoleculaire laag, als laatst overgebleven deel van een dikkere waterhuid, door verwarming tot 300°C in vacuum gemakkelijk kan worden verwijderd. Een dergelijke monomoleculaire huid kan met geheel andere krachten gebonden worden gehouden dan de daarop volgende laagjes. Analoge verschijnselen kan men vinden bij huidjes van sommige metaaloxiden, waarbij voor het verdampen van de overgebleven monomoleculaire huid een zeer belangrijke extra verhooging van de temperatuur noodig is (bijv. wolframoxijde op wolfram, en barium op bariumoxijde). Daar a_1 , zoolang er nog geen begin van adsorptie optreedt, hoofdzakelijk wordt bepaald door de massaverhouding van wand- en gasmolekule, mogen we in dit geval een vrijwel algeheele afscherming van de onderliggende grenslaag verwachten. Daarentegen is het zeer wel denkbaar, dat de adsorptie voor verschillende oppervlakken, ondanks deze bedekking met een monomoleculaire laag H₂O-dipolen, zal blijven verschillen, omdat nu de oriëntatie van deze dipolen van belang wordt, en deze oriëntatie zich richten zal naar die van de dipolen in de ondergelegen grenslaag van het oppervlak (zie ook Hoofdstuk III, § 8).

¹⁾ M. KNUDSEN, Ann. d. Phys. (4) 46, 641, 1915.

S. WEBER, Ann. d. Phys. (4) 54, 325 en 437, 1917, Comm. Leiden Suppl. N^o. 42b (pag. 40).

L. S. ORNSTEIN en W. R. VAN WLJK, Z.S. f. Phys. 78, 734, 1932.

b. Indien men KNUDSEN's formule voor moleculaire warmtegeleiding experimenteel wil toetsen, vindt men niet gemakkelijk een oppervlak, ruw of poreus genoeg voor dit doel. Juister is het dan ook voor dit doel een glasoppervlak te gebruiken, echter bij zoodanig lage temperatuur, dat het te onderzoeken gas in voldoende mate wordt geadsorbeerd. Evenals bij het poreuze oppervlak krijgen de thans geadsorbeerde molekulen tijdens hun verblijf op den wand alle gelegenheid voor het bereiken van een volkomen thermisch evenwicht met den wand. Een groot voordeel is het nu, dat zulks nader kan worden gecontroleerd door de temperatuur van het glasoppervlak te varieeren, waarmee dan eveneens de gemiddelde verblijftijd van de geadsorbeerde gasmolekulen sterk wordt beïnvloed (Hoofdstuk III, § 8). Onder deze omstandigheden moeten we dan steeds $a_1 = 1.00$ verwachten.

Deze toets op de formule vindt men in tabel XIX vermeld voor N_2 bij $70^\circ K$ en $86^\circ K$. Hier is het gemiddelde resultaat $a_1 = 1.02$ zeker bevredigend.

c. We breiden het onderzoek verder uit, en beschouwen thans het geval, waarbij het glasoppervlak door sterke adsorptie voor een belangrijk deel bedekt wordt met een monomoleculaire huid van het beschouwde gas, zoodat nu naast het glasoppervlak een nieuwe grenslaag in het spel komt. Indien we een oogenblik met LANGMUIR onderstellen, dat de gasmolekulen, die bezette plaatsen van het glasoppervlak, dus de bedekking, treffen, eenvoudig worden teruggeworpen, dan is er alleszins reden een daling van a_1 met het toenemen der bedekking te verwachten¹⁾. Worden deze gasmolekulen daarentegen eenigen tijd vastgehouden, althans voldoende lang om zich vanuit hun labielen toestand een plaats te kunnen veroveren tusschen de beweeglijk gedachte geadsorbeerde molekulen, dan blijft zeker $a_1 = 1.00$.

In dit verband verwijzen we naar tabel XXI, waarin de resultaten voor H_2 en Ne bij $12-20^\circ K$ worden gegeven. De bedekkingsfactor q bereikt hier vooral voor Ne een aanzienlijke waarde, ongeveer 0.5, en nochtans blijft a_1 nagenoeg gelijk aan de eenheid; hetzelfde zien we bij H_2 .

Reeds is bij de adsorptiemetingen gewezen op het onaannemelijke

¹⁾ We houden hier geen rekening met de theorie van BAULE (Ann. d. Phys. 44, 145, 1914), die in dit geval, wegens de gelijkheid der massa's van gas- en wandmolekulen, steeds $a_1 = 1$ zou doen verwachten. In deze theorie wordt noch rekening gehouden met de bindingskrachten tusschen de wandmolekulen onderling, noch met de lagere temperaturen (dit eischt een quantenstatistische behandeling van het botsingsprobleem). Vgl. ook J. TER HEERDT, Proefschrift, blz. 214 (Utrecht, 1923).

van momentane reflectie op de gevormde bedekking, en het destijds gevonden verloop van de isothermen van Ne dwong zelfs tot de andere gegeven verklaring (secundaire adsorptie). Thans wijzen de accommodatiemetingen opnieuw op een geenszins te verwaarloozen gemiddelden verblijftijd van de gasmolekulen op de geadsorbeerde huid.

d. Onder de vele verschillende grenslagen, die we ons kunnen denken als adsorbens voor een bepaald gas, is er zeker reden de geadsorbeerde huid als een grensgeval te beschouwen, en te verwachten, dat juist deze grenslaag voor de molekulen van dat gas moeilijker polariseerbaar, en de minst adsorbeerende zal zijn. Op deze wijze komen we tot een algemeenen regel voor adsorptie en thermische accommodatie, namelijk:

Beneden het kritisch punt van een gas zal steeds meetbare adsorptie optreden en $a_1 = 1.00$ zijn, ongeacht den aard van het beschouwde oppervlak.

Hierbij is het kritisch punt reeds voorloopig als bovenste grens voor meetbare adsorptie en voor $a_1 = 1.00$ aangenomen, iets waarop we straks nader terugkomen.

Deze regel is, vanuit gasthermometrisch oogpunt beschouwd, zeer belangrijk. Op grond ervan zouden we in het gebied beneden het kookpunt van het helium 4.216°K de warmtegeleiding van het heliumgas in den molekulairen toestand (KNUDSEN-toestand) kunnen trachten dienstbaar te maken aan de gasthermometrie, zonder dat we daarbij rekening behoeven te houden met a_1 , zelfs niet in geval de wanden zich bedekken met een huid geadsorbeerd heliumgas.

Ook kan deze regel in tal van gevallen ter berekening van het warmtetransport door een open gas van dienst zijn.

Bepalen we ons thans tot de afhankelijkheid van a_1 van de temperatuur, en vergelijken we daartoe de volgende resultaten:

$$T_0 = 273.1^\circ\text{K}: \quad \text{He } 0.336; \text{ H}_2 \text{ } 0.283; \text{ Ne } 0.670; \text{ N}_2 \text{ } 0.855.$$

$$70 < T_0 < 90^\circ\text{K}: \quad 0.338; \quad 0.555; \quad 0.803; \quad 1.02.$$

Misschien beoordeelen we de afhankelijkheid van de temperatuur het beste, door de verhouding te vormen van het verschil tusschen de beide waarden tot het verschil van de bovenste waarde met de eenheid. We vinden dan

$$\text{He } 0.07; \text{ H}_2 \text{ } 0.38; \text{ Ne } 0.40; \text{ N}_2 \text{ } 1.00.$$

Vergelijken we deze getallen nu eens met de kritische temperaturen

$$\text{He } 5.2^\circ\text{K}; \text{ T}_2 \text{ } 33^\circ\text{K}; \text{ Ne } 44^\circ\text{K}; \text{ N}_2 \text{ } 126^\circ\text{K}.$$

Het is wel zeer opvallend, hoe hier de afhankelijkheid van de temperatuur toeneemt met de kritische temperatuur van het gas, zelfs ongeveer gelijken tred houdt.

Anderzijds kan worden gewezen op de kritische temperatuur als ruwe bovenste grens voor meetbare adsorptie, dit op grond van verrichte metingen over adsorptie van Ne en He, en later van H_2 en N_2 , op glas.

De verschillende resultaten samenvattend, komen we tot het volgende schema:

- I. $T < T_{krit.}$; meetbare adsorptie, $a_1 = 1$ ongeacht den aard van den wand.
- II. $T > T_{krit.}$; geen meetbare adsorptie; terwijl a_1 eerst betrekkelijk langzaam toeneemt bij dalende temperatuur, volgt in het gebied tusschen $T_{krit.}$ en $3 \cdot T_{krit.}$ een veel snellere stijging, hetgeen wijst op naderende adsorptie.
- III. a_1 neemt toe met het molekulairgewicht van het gas, zooals dit reeds was waargenomen door KNUDSEN. We voegen hieraan toe, dat deze afhankelijkheid duidelijker naar voren treedt bij temperaturen, ver genoeg boven de kritische temperaturen van de vergeleken gassen gelegen.

e. We letten nu eens in het bijzonder op de toename van a_1 voor He, en beschouwen daartoe de overzichtsfiguur 20.

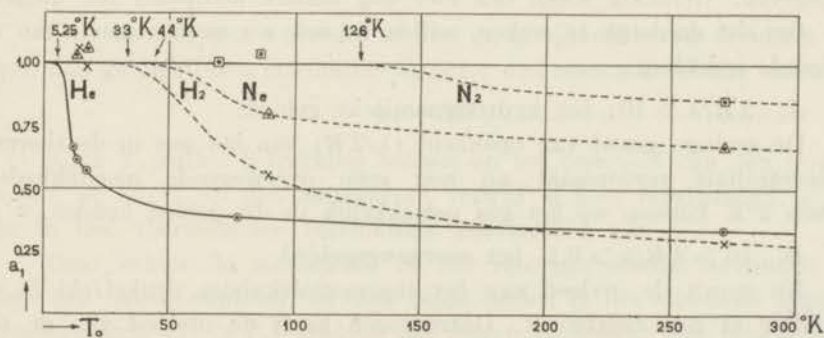


Fig. 20.

Thermische accommodatiecoëfficiënt a_1 van verschillende gassen op glas als functie van de temperatuur.

Voor He zijn we in staat de aangegeven grens $T_{krit.}$ voor $a_1 = 1$ vrij goed te controleeren. De ligging van het drietal punten tusschen $12^\circ K$ en $20^\circ K$ wijst op een snel toenemende stijging van a_1 , en deze stijging extrapoleerend, verwachten we de waarde $a_1 = 1$ ongeveer bij $5^\circ K$.

HOOFDSTUK V.

Gasthermometrische methoden.

§ 1. *Inleiding.*

We zagen reeds, dat, wanneer we bij het overgaan tot steeds lagere temperaturen beneden 4.2°K willen blijven vasthouden aan den gebruikelijken heliumthermometer, de correcties, die het gevolg zijn van het toenemen van den graad van openheid van het gas in den thermometer, tenslotte zoodanig in grootte toenemen, dat we nauwelijks nog van correcties kunnen spreken.

Zelfs al zal het mogelijk blijken (Hoofdstuk VI), het nadeelige thermomoleculaire drukeffect tot 1.0°K nagenoeg geheel onschadelijk te maken, dan komen we tengevolge van de adsorptie van het heliumgas, die in dit gebied zeer sterk toeneemt (Hoofdstuk III, § 6), nog bijna niet verder. Dit beteekent echter nog geenszins, dat we beneden 1°K met dezen thermometer nu ook maar de gasthermometrie zouden moeten prijsgeven. Gelukkig staan ons hier nog andere methoden ten dienste.

Om dit duidelijk te maken, willen we ook nu weer uitgaan van de volgende indeeling:

A. $2R/\lambda > 10$: het hydrodynamische gebied.

De geringe graad van openheid ($\lambda/2R$) van het gas in de thermometercapillair veroorzaakt nu nog geen overwegende moeilijkheden. Boven 2°K kunnen we het gas gemakkelijk in dit gebied houden.

B. $10 > 2R/\lambda > 0.1$: het overgangsgebied.

Nu wordt de invloed van het thermomoleculaire drukeffect in de capillair al zeer belangrijk. Daarentegen heeft de invloed van de adsorptie nog maar weinig ($< 1\%$) te beteekenen. Deze toestand laat zich ongeveer tot 1.0°K handhaven.

C. $0.1 > 2R/\lambda$: het moleculaire gebied.

Beneden 0.9°K neemt de invloed van het thermomoleculaire drukeffect, maar vooral ook die der adsorptie zoo snel toe, dat we deze temperatuur feitelijk wel als grens voor de bruikbaarheid van den gewonen heliumthermometer mogen beschouwen.

In verband met dit schema zouden we den gebruikelijken heliumthermometer ook wel als den „hydrodynamischen thermometer” kunnen kenschetsen. We gaan bij dit instrument uit van de toestandsvergelijking van het heliumgas, welke karakteristiek is voor het hydrodynamische gebied. We benaderen op deze wijze de thermodynamische temperatuurschaal.

We kunnen ons nu de vraag stellen, of we ook niet zouden kunnen uitgaan van gaswetten, die het moleculaire gebied karakteriseeren, om aldus te komen tot nieuwe gasthermometrische methoden. Feitelijk dienen we ons geenszins tevreden te stellen met het bezit van slechts één enkel type gasthermometer, dat wel geschikt is voor het gebied *A*, maar minder voor *B*, en in het geheel niet voor *C*.

Nu we bij lagere temperaturen van het vloeibare helium wel geheel gebonden zijn aan een maximale dichtheid van het gas in den thermometer, maar omgekeerd bij hoogere temperaturen in het geheel niet aan een maximalen graad van openheid van het gas, is het zeer wel denkbaar, dat een „moleculaire thermometer” niet alleen geschikt zou kunnen blijken voor lagere, maar ook even goed voor hoogere temperaturen.

Er volgt thans een systematisch overzicht van methoden aan welker experimenteele verwezenlijking zeker kan worden gedacht.

§ 2. De gebruikelijke heliumthermometer in het gebied 20—1.0°K.

Zien we hier een oogenblik af van de afwijkingen van de ideale gaswet, dan geldt bij den heliumthermometer met constant volume eenvoudig

$$p_2 = MT_2 \dots\dots\dots (1)$$

p_2 en T_2 zullen betrekking hebben op het reservoir van den thermometer, p_1 en T_1 op den manometer, terwijl M hier maatgevend is voor de in den thermometer beschikbare hoeveelheid gas.

Daar echter de manometer en het reservoir steeds verbonden zijn door een nauwe capillair, en deze beide deelen in het algemeen ongelijke temperaturen ($T_1 > T_2$) hebben, zoo mogen we vooral niet vergeten, dat aan de voor dit gebied triviale betrekking

$$p_1 = p_2,$$

die ons zoo goed te pas komt, slechts bij benadering wordt voldaan. Er is nog een tweede triviale betrekking, die we evenmin uit het oog mogen verliezen, namelijk

$$M = \text{constant.}$$

Zoodra nu echter het thermomoleculaire drukeffekt en de adsorptie van invloed worden, dienen we beide laatste betrekkingen te vervangen door de meer algemeene

$$p_1 = p_1(p_2, T_1, T_2), \dots\dots\dots (2)$$

en

$$M = M(p_2, T_2). \dots\dots\dots (3)$$

Hier is (2) de vergelijking voor het thermomoleculaire drukeffekt, terwijl we (3) zouden kunnen afleiden uit de geadsorbeerde hoeveelheid helium als functie van p_2 en T_2 . In het algemeene geval zien we M , p_2 en T_2 optreden als variabelen in (1), (2) en (3).

Bij den gebruikelijken heliumthermometer zullen we er naar moeten streven, om den invloed van (2), zoowel als dien van (3), zoodanig te beperken, dat we ϵ' en ϵ'' in

$$p_1 = p_2 + \epsilon'(p_1, T_1, T_2), \text{ en } M = M_0 - \epsilon''(p_2, T_2)$$

zullen mogen beschouwen als kleine correcties.

Laten we (3) nu eerst maar eens buiten beschouwing, en onderstellen we, dat de invloed van de adsorptie (ϵ'') zeer gering, daarentegen die van het thermomoleculaire drukeffekt (ϵ') zeer belangrijk zal zijn (zie *B*).

Aangezien het drukverschil $p_1 - p_2$ verreweg voor het grootste deel te vinden is in het warmere bovendeel van de thermometercapillair, is het voor alles gewenscht T_1 zoo laag mogelijk te kiezen. In dit opzicht was $T_1 = 273.1^\circ\text{K}$ bij de vroegere metingen over de temperatuurschaal beneden 4.2°K feitelijk wel erg ongunstig; het plaatsen van den manometer in vloeibare zuurstof (90.2°K) zou het drukverschil met meer dan een factor 3 hebben doen dalen.

Destijds calibreerden we den stookdraadmanometer vooraf met behulp van een gaspipet, waarmee bekende hoeveelheden heliumgas in den thermometer werden binnengelaten, terwijl deze eveneens in een ijsbad was geplaatst. We kunnen echter ook als volgt tewerk gaan.

We denken ons het thermometerreservoir tijdens het calibreeren constant ingesteld gehouden op een zeer lage temperatuur T_2^0 , bijvoorbeeld op $T_2^0 = 4.216^\circ\text{K}$ (het kookpunt van helium). De serie drukken p_2^0 , die we hierbij in het reservoir krijgen, berekenen we gemakkelijk. Nu kennen we de bijbehorende drukken in den manometer niet, maar dat is ook niet noodig. Als het ware voegen we hier de capillair als verlengstuk aan den manometer toe, zoodat we straks bij de metingen

steeds den druk p_2^0 ($p_1 > p_2^0 > p_2$) op die plaats in de capillair kunnen bepalen, waar de temperatuur ervan T_2^0 is ($T_1 > T_2^0 > T_2$). Dat die plaats gedurende de metingen voortdurend van ligging verandert, maakt niets uit. We nemen op deze wijze verreweg het grootste deel $p_1 - p_2^0$ van het geheele drukverschil $p_1 - p_2$ in de calibratie op. Wanneer nu $T_2^0 = 4.216^\circ\text{K}$, is het overblijvende deel $p_2^0 - p_2$ slechts zeer gering, omdat de dichtheid van het helium onderin de capillair bij deze lage temperaturen verhoudingsgewijze zeer groot is.

Bij de latere metingen over de temperatuurschaal beneden 4.2°K treedt het thermomoleculaire drukverschil alleen nog maar op als kleine correctie ($< 0.3\%$) bij het afleiden van het kookpunt van helium uit dat van waterstof (20.381°K).

Den invloed van de adsorptie beperken we op de volgende wijze. We calibreeren den stookdraadmanometer eerst bij $T_2^0 = 4.216^\circ\text{K}$, en gaan dan met den verkregen einddruk over tot de te meten temperatuur T_2 . Hierbij meten we p_2^0 , welke druk niet merkbaar van p_2 verschilt, en berekenen T_2 . We dienen daarbij rekening te houden met het toenemen der adsorptie tengevolge van het verlagen van de temperatuur. Wanneer we nu de calibratie ditmaal bij T_2 voortzetten met gebruik van precies gelijke hoeveelheden heliumgas als we eerst gebruikten, kunnen we uit de verhouding van de grootte der drukintervallen in de beide calibraties nogmaals T_2 bepalen. De invloed van de adsorptie zal bij de tweede bepaling van T_2 veel geringer zijn dan bij de eerste, omdat de isothermen een sterk gekromd verloop bleken te hebben (Hoofdstuk III, § 6), en de bedekking van het glasoppervlak bij het toevoegen van meer pipetten helium derhalve steeds minder toeneemt.

§ 3. *Gas thermometers, berustende op gecombineerde toepassing van gaswetten, geldend voor het hydrodynamische en het moleculaire gebied van het gas.*

Tot nieuwe thermometerprincipen komen we, wanneer we trachten ons te ontdoen van de variabele M , die evenredig was met de veranderlijke massa van de ongeadsorbeerd gebleven hoeveelheid helium in den thermometer. Daartoe zullen we de betrekkingen (1) en (3) samen vervangen door een nieuwe (2'), zoodat we nu ter bepaling van p , en T , beschikken over (2) en (2'). Beide laatste betrekkingen kunnen we op zeer verschillende wijze kiezen en combineeren. Een aantal gevallen willen we hier bespreken, en in het kort aangeven, tot welke thermometerreconstructies deze ons brengen.

I. We schrijven de algemeene impliciete formule voor het thermomolekulaire drukeffekt tweemaal op, echter voor verschillende waarden $2R$ en $2R'$ van de thermometercapillair,

$$p_1/p_2 = Q_1(2R/\lambda_1, 2R/\lambda_2) \dots\dots\dots (2)$$

$$p_1/p_2 = Q_2(2R'/\lambda_1, 2R'/\lambda_2) \dots\dots\dots (2')$$

We stellen ons voor, den thermometer te voorzien van twee capillairen met de inwendige diameters $2R$ en $2R'$ in plaats van een enkele capillair. Beide eindigen elk in een stookdraadmanometer, en we zullen aannemen, hoewel dit geen vereischte is, dat deze manometers dezelfde temperatuur T_1 zullen hebben.

Fig. 21a geeft een schematisch beeld van een dergelijk type gasthermometer. Nu we met de massa van het gas niets meer te doen hebben, kan het geheele thermometerreservoir vervallen.

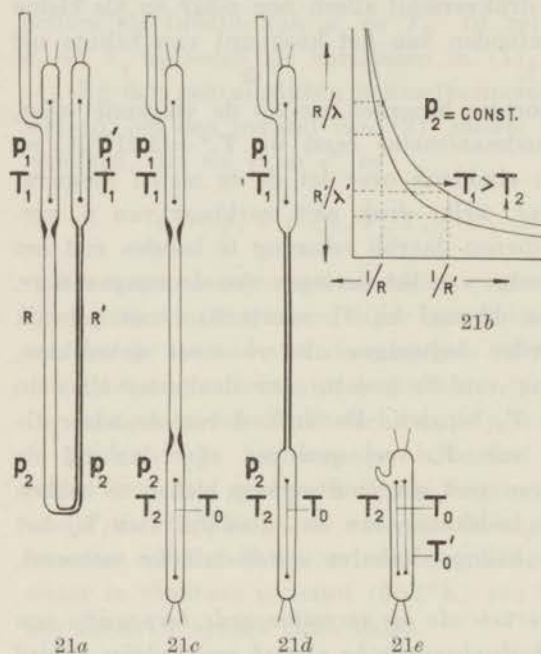


Fig. 21.

Verschillende typen gasthermometers.

We willen dezen thermometer eens wat nader beschouwen. Zoolang de diameters van beide capillairen R en R' willekeurig worden gekozen, zullen we er in de praktijk weinig mee kunnen doen, immers zou het noodig zijn de vergelijking van het thermomolekulaire drukeffekt (Hoofdstuk II, § 2) in alle opzichten nauwkeurig te kennen ($T_2 < 4.2^\circ\text{K}!$). Anders wordt dit echter, wanneer we van de beide gebruikte intervallen van het gebied voor $2R/\lambda$ het eene ($2R/\lambda$) zooveel mogelijk naar links en het andere ($2R'/\lambda'$) naar rechts trachten te schuiven (Fig. 21b). We willen het moeilijke overgangsgebied zooveel mogelijk vermijden, trachten dus eenerzijds aan het hydrodynamische gebied vast te houden, en anderzijds het molekulaire gebied te benaderen. De betrekkingen (2) en (2') zullen daarbij uiteen wijken tot de beide grensformules

$$p_1 = p_2 + \varepsilon(p_1, T_1, T_2) \text{ en } p_1'/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2} \dots (2_1) \text{ en } (2_1')$$

De metingen kunnen we ons vergemakkelijkt denken door het constant ingesteld houden van p_1 en daarmee dus ook van p_2 . Er blijft over: $p_1' \sqrt{T_2} = \text{const.}$

Een technisch probleem is het, de diameters R en R' voldoende ver uiteen te brengen. Wanneer $2R = 3 \text{ mm}$ is gedacht, zal $2R'$ liefst 3μ moeten worden, dus $R/R' = 1000$ zijn. Een dergelijke nauwe capillair laat echter nagenoeg geen gas meer door, en het is dan ook noodig een groot aantal van deze capillairen tot één samengestelde capillair te vereenigen. Het voordeel van een bundel zeer nauwe capillairtjes, boven het gebruik van een buisje, gevuld met poreuze stof, is het veel geringere inwendige oppervlak, zoodat een storende adsorptie op dit oppervlak zooveel mogelijk wordt voorkomen.

Een korte toelichting voor het vervaardigen van dergelijke samengestelde capillairen is misschien gewenscht. Men vult een vrij dikwandige loodglazen capillair met opening ca 3 mm met een groot aantal — eenige honderden — zeer nauwe capillairtjes van een glassoort, die moeilijker smeltbaar is dan loodglas, maar dezelfde uitzettingscoëfficiënt heeft, tot een compact aaneengesloten pakket, en trekt daarna het geheel tot op een tiende, of twintigste van de oorspronkelijke dikte. De poriën, die eerst gemiddeld misschien 50μ waren, worden daarbij verkleind tot 2 à 3μ , zonder dat hun formatie ernstig behoeft te worden verstoord. Ook bleek het zeer wel mogelijk, de uiteinden te voorzien van wijdere loodglazen buisjes, door deze er passend een weinig overheen te schuiven, en daarna zóó voorzichtig vast te smelten, dat de poriën niet dichtlopen.

We merken nog op, dat de besproken thermometer, dien we den thermomolekulairen thermometer zouden kunnen noemen, het gaskinetische analogon is van het thermoëlement. Tegenover de keuze van de verschillende metaaldraden kunnen we hier de keuze van den capillairdiameter stellen.

II. Tot een andere methode, die eveneens voor de eene helft gebaseerd is op het hydrodynamische, en voor de andere helft op het molekulare gebied, komen we, indien we de formule $p_1/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ vervangen door een andere, eveneens karakteristiek voor het molekulare gebied, namelijk KNUDSEN's formule voor molekulare warmtegeleiding. Dit geeft de combinatie

$$p_1 = p_2 + \varepsilon(p_1, T_1, T_2) \text{ en } W = \text{const. } p_2 (T_0 - T_2) / \sqrt{T_2}$$

W is de hoeveelheid warmte, die van een dunnen draad met temperatuur T_0 door het gas naar den wand met de te meten temperatuur T_2 wordt getransporteerd.

De thermometer berustende op dit principe is afgebeeld in fig. 21c. Een betrekkelijk wijd buisje eindigt onder en boven in een stookdraadmanometer. De druk in dit buisje moet zoodanig worden genomen, dat de gemiddelde vrije weglengte van de gasmolekulen in het onderste deel van het buisje eenerzijds mag worden verwaarloosd, vergeleken met den buisdiameter, en anderzijds de dikte van den WOLLASTON-draad (5μ) in voldoende mate overtreft. Opnieuw zien we hier dus het hydrodynamische en het moleculaire gebied naast elkaar bij eenzelfde druk, en bij benadering, toegepast. Ook kan p_1 weer voor het gemak constant ingesteld worden gehouden. Het probleem, hoe we den draad op een constante temperatuur $T_0 < 4.2^\circ\text{K}$ zullen instellen, komt straks nog nader aan de orde.

§ 4. *Gasthermometers, berustende op toepassing van gaswetten, geldend voor het moleculaire gebied van het gas.*

Als grens tot welke de beide vorige thermometers gebruikt zouden kunnen worden, kunnen we ongeveer 0.7°K opgeven. Bij deze temperatuur kan voor p_2 maximaal 2μ Hg worden genomen, en wordt de gemiddelde vrije weglengte van de gasmolekulen ongeveer 0.2 mm. Indien de diameter van de capillair wordt gesteld op 2 mm, is in dit geval $2R/\lambda = 10$; kleiner mogen we deze verhouding niet maken, omdat anders het thermomoleculaire drukverschil $\varepsilon(p_1, T_1, T_2)$ niet langer in voldoende mate onafhankelijk van T_0 zal blijven.

Bij de methoden, die we nu zullen bespreken, vervalt een dergelijke begrenzing.

III. Het gegeven schema vervolgende, ligt het wel zeer voor de hand, ditmaal het hydrodynamische gebied geheel los te laten. We kunnen nu in de eerste plaats de beide formules

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}, \text{ en } W = \text{const. } p_2 (T_0 - T_2) / \sqrt{T_2},$$

op geheel analoge wijze, als we dit bij de vorige thermometers deden, combineeren. De nieuwe thermometer (Fig. 21d) wijkt in constructie van de vorige slechts af, wat betreft de wijdte van de capillair; in dit geval zal de reeds besproken samengestelde capillair opnieuw moeten worden toegepast.

Denken we ons p_1 constant gehouden, dan vinden we nu $T_2 = c_1 W + c_2$, waarin c_1 en c_2 constanten zijn.

IV. Tenslotte zal het schema sluiten, zoodra we, evenals we dit deden met het thermomoleculaire drukeffekt in het overgangsgebied, hier tweemaal gebruik maken van de moleculaire warmtegeleiding

$$W = c \cdot p_2 (T_0 - T_2) / \sqrt{T_2} \text{ en } W' = c' \cdot p_2 (T_0' - T_2) / \sqrt{T_2},$$

hetgeen bij deeling geeft

$$W/W' = c'' (T_0 - T_2) / (T_0' - T_2).$$

De thermometer, gebaseerd op deze dubbele toepassing van de moleculaire warmtegeleiding, ziet er in principe wel uiterst eenvoudig uit (Fig. 21e). Deze kan namelijk bestaan uit een zeer klein glazen buisje, afgesmolten met een kleine hoeveelheid heliumgas, en waarin een dunne metaaldraad is uitgespannen. Op eenzelfde wijze, als dit gebeurde bij den stookdraadmanometer, wordt de draad beurtelings op de temperaturen T_0 en T_0' ingesteld gehouden, en de verhouding der warmtehoeveelheden nauwkeurig gemeten.

Met ons schema zijn we thans zoover gekomen, dat het probleem der gasthermometrie geheel is teruggebracht tot het experimenteele vraagstuk: op welke wijze kan een zeer dunne metaaldraad op een nauwkeurig bekende temperatuur ingesteld worden gehouden.

Zoolang we ons slechts ten doel stellen, de behandelde gasthermometrische methoden voor het temperatuurgebied boven 4.2°K in toepassing te brengen, biedt het gestelde probleem geenerlei zorg. Een proefmeting, verricht met den laatsten thermometer van de besproken groep, de „warmtegeleidingsthermometer”, wordt in het volgende hoofdstuk beschreven.

Meer zorg geeft ons het probleem van den dunnen draad beneden 4.2°K ; eenige ideëën hieromtrent zullen in § 6 van dit hoofdstuk worden samengevat.

§ 5. *Fundamentaliteit en praktische bruikbaarheid van de besproken methoden.*

In het hydrodynamische gebied van het gas beschikken we slechts over een enkele vergelijking, namelijk de toestandsvergelijking, welke voldoende fundamenteel is om te kunnen dienen als basis voor de gasthermometrie. Voor dit doel zijn de transportvergelijkingen van het gas

zeker niet geschikt; het ingewikkelde spel der molekulen, waardoor het transport tot stand komt, kan mathematisch slechts benaderd worden weergegeven, zoodat we hierbij geenszins van fundamenteele vergelijkingen mogen spreken.

Anders wordt dit in het moleculaire gebied van het gas, waar de onderlinge botsingen van de gasmolekulen in het geheel geen rol meer spelen; de transportvergelijkingen krijgen hier wel degelijk een fundamenteel karakter. Behalve echter, dat we in dit gebied de beschikking krijgen over de transportvergelijkingen zelf, die het impuls- of energie-transport tusschen twee evenwijdige vlakken beschrijven, zijn er nog meer betrekkingen, die steeds tot stand komen door de wisselwerking tusschen de molekulen van het gas eenerzijds, en de wanden van de apparatuur, waarin het gas zich bevindt, anderzijds. Dergelijke vergelijkingen zijn bijvoorbeeld de stroomingsformule van KNUDSEN voor gassen in den molekularen toestand, en de grensformule voor het thermomoleculaire druk-effect $p_1/p_2 = \sqrt{T_1} / \sqrt{T_2}$.

Feitelijk hebben we bij de systematische afleiding van gasthermometrische methoden alleen maar gebruik gemaakt van betrekkingen, die verband hielden met het energietransport. In principe hadden we het schema nog kunnen uitbreiden met methoden, berustende op het impuls-transport, en met eventueele combinaties van beide typen vergelijkingen. Experimenteel beshouwd, zal echter het gebruik van het impulstransport m.i. leiden tot minder eenvoudige thermometrische methoden; men kan bijvoorbeeld de hoeveelheid warmte door een dunnen draad overgedragen aan het open gas zeer eenvoudig meten met een electrischen stroom, echter wordt het veel moeilijker, in het analoge geval de impulsoverdracht van een zeer dun roterend cylindertje op een stilstaande omgeving te meten.

Ofschoon het impulstransport voor praktische thermometrie nauwelijks in aanmerking zal kunnen komen, kan het direkt vergelijken van twee methoden, waarbij volgens de eene mv^2 , en volgens de andere mv wordt gemeten, belangrijk zijn. Het is dan namelijk mogelijk na te gaan, of een eventueele quantenontaarding van het open heliumgas beneden 1°K aanleiding kan geven tot het vinden van verschillende resultaten voor de gemiddelde snelheid van de heliumatomen.

Tegen het gebruik van de warmtegeleiding als thermometrisch principe, zooals we dit voorstelden bij den warmtegeleidingsthermometer, kan men het bezwaar opperen, dat de draad, die een hoogere temperatuur heeft dan de omgeving, een inbreuk beteekent op den thermodynamischen

evenwichtstoestand van het gas in het buisje, dat zich overigens geheel op de te meten temperatuur bevindt. Geheel vergelijkbaar hiermee is de inbreuk, die we plegen bij het meten van de zwarte straling, heerschende binnen een afgesloten holle ruimte, en waarbij noodzakelijk een kleine opening in den wand van het holle lichaam moet worden aangebracht. Zoolang het geringe oppervlak van den zeer dunnen draad, respectievelijk de kleine opening in den wand, verwaarloosd mag worden tegenover het oppervlak van den omgevendenden wand, mogen we van de gemaakte fout geheel afzien.

Veel belangrijker is de vraag, of bij toepassing van de vergelijking voor de moleculaire warmtegeleiding geen rekening moet worden gehouden met de thermische accommodatiecoëfficiënt a_1 , van het heliumgas in contact met het draadoppervlak. Op grond van de resultaten, gevonden bij het onderzoek over moleculaire warmtegeleiding (Hoofdstuk IV), mag worden aangenomen, dat steeds $a_1 = 1.00$ zal gelden, ongeacht de geaardheid van het draadoppervlak, indien we er maar voor zorgen, dat de draadtemperatuur beneden de kritische temperatuur van het helium 5.25°K blijft. Zelfs zal $a_1 = 1$ blijven, wanneer het draadoppervlak geheel of gedeeltelijk bedekt geraakt met een monomoleculaire huid van geadsorbeerd helium (Hoofdstuk IV, § 6 c). Hier treedt het belang van de verrichte metingen over thermische accommodatie voor de gasthermometrie wel zeer duidelijk naar voren.

§ 6. *Het probleem van den dunnen thermometerdraad, benodigd voor het in toepassing brengen der moleculaire gasthermometers.*

Voor het gebruik van deze thermometers beneden 4°K dienen we te beschikken over een dunnen draad, die zich in dit temperatuurgebied beurtelings nauwkeurig op twee basistemperaturen laat instellen.

In de eerste plaats kan worden gedacht aan een loodhoudenden phosphorbronsdraad, die beneden 7.2°K (sprongpunt van Pb.) een behoorlijke temperatuurcoëfficiënt van den weerstand bezit. Een technische moeilijkheid is het evenwel, een dergelijken draad op een dikte 10 à 15μ te brengen. Het trekken van dezen draad zou eventueel koud moeten gebeuren, daar anders de temperatuurcoëfficiënt verloren gaat.

Een mogelijkheid, die in de toekomst onder het oog kan worden gezien, is het toepassen van het WOLLASTON-procédé op dezen draad. In hoofdzaak wordt het dan een chemisch probleem, een zoodanigen mantel te kiezen, dat deze later, evenals de zilveren mantel bij den platina

Wollastondraad, door oplossing kan worden verwijderd, zonder daarbij de kern te sterk aan te tasten.

Men kan het gestelde probleem nog van een geheel andere zijde trachten te benaderen. De platina WOLLASTON-draad heeft het voordeel van een geringe dikte, een gering warmtegeleidingsvermogen, en een grooten restweerstand (zeer onzuiver platina) beneden 10°K ; zij heeft echter nagenoeg geen temperatuurcoëfficiënt meer in dit gebied. De gedachte is nu, de gunstige eigenschappen van dezen draad te combineeren

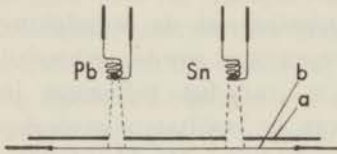


Fig. 22.

Het bedekken van WOLLASTON-draad met lood en tin door verdamping in vacuum.

met het gebruik van sprongpunten van metalen, hier te gebruiken als basispunten voor de gasthermometrie. Daartoe is het noodig den draad op een of andere wijze te voorzien van een zeer plaatselijke bedekking met bijvoorbeeld lood en tin (sprongpunt 3.71°K). Een supergeleidend laagje, in den vorm van een ringetje of vlekje op het draadopervlak aangebracht, zal bij het sprongpunt een kleine verschuiving

in de horizontale weerstandslijn kunnen geven, en aldus de plaats van het sprongpunt als basispunt markeeren.

Reeds heb ik mij bezig gehouden met het verkrijgen van een dergelijke bedekking, door gebruik te maken van verdamping van een korreltje tin en lood in hoog vacuum op een wijze, als is aangegeven in fig. 22.

Kleine druppeltjes gesmolten lood en tin, vastgehouden door kleine wolfraamspiraaltjes, werden geheel tot verdamping gebracht¹⁾. Op twee kleine openingen na zorgde het plaatje (*a*) voor de noodige afscherming van den draad (*b*). Bij een eerste proef, waarbij het bedekken wel geslaagd was, kon echter nog geen knikje in den weerstand worden gevonden. Bij eventueele herhaling van deze proeven zal moeten worden gelet op het contact van het huidje met het draadopervlak, en den al of niet gekristalliseerden toestand van de bedekking.

¹⁾ Het druppeltje tin moest op zeer hooge temperatuur, namelijk boven 900°C , worden gebracht, eer het in vacuum voldoende snel verdampte.

HOOFDSTUK VI.

Metingen over het kookpunt, het λ -punt, en de dampspanning van vloeibaar helium, verricht in 1937.

§ 1. *Inleiding.*

De laatste metingen over de temperatuurschaal beneden 4.2°K , welke schaal vastgelegd wordt door de formules voor de dampspanning van He I en He II, dateeren van 1929. Hoewel deze metingen (Hoofdstuk I) langen tijd voldoende zijn geweest, om in de behoeften der praktische thermometrie te voorzien, achtten we begin 1937 den tijd voor het verrichten van een nieuw onderzoek gekomen. Met betrekking tot de praktijk kan men van een temperatuurschaal terecht eischen, dat zij steeds in zekere mate nauwkeurigheid in reserve houdt.

Het was in de eerste plaats noodig, den heliumthermometer, zooals deze in 1929 en voordien werd toegepast, zoowel in constructie als behandeling volledig te herzien. Er is thans naar gestreefd, den heliumthermometer met lagen ijspuntsdruk en stookdraadmanometeraflezing te maken tot een even nauwkeurig instrument, als de normale heliumthermometer (100 em Hg ijspuntsdruk) dit is voor de hoogere temperatuurgebieden.

Proefmetingen over de dampspanningskromme van waterstof, welke werden verricht met dezen verbeterden thermometer, bleken in geenendeel ten achter te staan bij dezelfde metingen, verricht met den normalen heliumthermometer.

Van de nieuwe constructie en behandeling zal een beschrijving worden gegeven, om op deze wijze een basis te leggen voor verdere verbetering van de gasthermometrie beneden 4.2°K .

Kon bij de metingen van 1929 nog gebruik worden gemaakt van het oude kookpunt ¹⁾ van helium 4.22°K (1913), en hieruit de lagere dampspanningspunten worden afgeleid, voor de huidige metingen was dit kookpunt niet voldoende zeker, en diende in ieder geval de laatste decimaal

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER, Comm. Leiden N°. 147b.

zoo mogelijk te worden gecontroleerd. Het vroegere kookpunt is met een heliumthermometer regelrecht afgeleid uit het ijspunt, en de vraag was nu, welke methode gevolgd zou moeten worden ter verbetering van het resultaat.

Thans ben ik van het standpunt uitgegaan, dat het interval $273.14 - 4.22^{\circ}\text{K}$ feitelijk te groot is voor regelrechte overbrugging, en het experimenteel juister mag worden geacht, dit interval eerst te voorzien van een geschikt tusschengelegen punt, dat daarna verder dienst kan doen als basispunt voor de lagere temperaturen. Zeer geschikt voor dit doel is het kookpunt van normale waterstof 20.381°K ; eenerzijds is dit punt vanaf het ijspunt behoorlijk bereikbaar met den normalen heliumthermometer, anderzijds even goed vanaf het heliumkookpunt met den heliumthermometer met lagen druk.

§ 2. *Nadeelen van den vroegeren heliumthermometer.*

We willen hier eerst eens nagaan, welke de voornaamste bezwaren waren bij de thermometers, gebruikt bij het onderzoek in 1929.

1°. De invloed van het thermomoleculaire drukeffekt in de thermometercapillair was zeer groot. Het was daarom noodzakelijk naast thermometer (I) met capillairdiameter 2.0 mm een tweeden thermometer (II) met anderen diameter 3.7 mm te gebruiken, om uit deze meervoudige bepalingen, waarbij bovendien nog gemeten werd met gevarieerde ijspuntdrukken, tijdens de metingen voldoende gegevens over dit effect te kunnen verzamelen. Na volledige bepaling van het thermomoleculaire drukeffekt is gebleken, dat over het geheel iets te sterk is gecorrigeerd, zoodat de temperaturen in het algemeen te laag werden bepaald (0.01 à 0.02 graad).

2°. Ter beperking van het thermomoleculaire drukeffekt was het noodig de thermometercapillairen vrij wijd te nemen, echter bracht dit anderzijds een belangrijk schadelijk volume met zich. Om hiervoor weer eenigermate te kunnen corrigeeren werd gebruik gemaakt van een derden thermometer (III), ditmaal zonder reservoir (methode CHAPPUIS). Echter is een dergelijke methode hier vanwege het thermomoleculaire drukeffekt zeker niet vrij van bedenkingen.

3°. Het vrij snelle dalen van het heliumniveau maakte het corrigeeren voor de onbekende temperatuurverdeeling langs de capillairen nog meer onzeker. Deze daling veroorzaakte, evenals het strijken van den dampstroom langs de capillairen, voortdurende dichtheidsvariatiën in het gas in deze capillairen; de manometerinstellingen gaven dan ook voortdurende schommelingen te zien.

4°. Destijds waren de stookdraadmanometers nog geplaatst in een ijsbad. Later heb ik dit geheel afgeschaft. Veel beter is het gebruik van vloeibare zuurstof of stikstof (echter geen vloeibare lucht!). Wanneer de calibratie den dag, voorafgaande aan den meetdag, verricht wordt, heeft het ijsbad het groote nadeel, dat waterdamp en verontreinigingen, afkomstig uit het kranenvet, gedurende den langen tijdsduur alle gelegenheid hebben, om het draadoppervlak te verontreinigen, hetgeen groote veranderingen in de calibratie kan veroorzaken. Wel kon de procentueele verandering in de calibratie tijdens den meetdag worden gevonden uit de aflezing bij het kookpunt van helium, maar dan slechts na correctie voor het thermomoleculaire drukeffekt, schadelijk volume, enz.

Ik heb hier getracht de verschillende moeilijkheden voldoende scherp te omlijnen, teneinde de diepgaande verschillen tusschen de verbeterde en de vroegere methode duidelijk naar voren te laten komen.

§ 3. *De verbeterde heliumthermometer.*

Bij het bespreken van de maatregelen, die ter verbetering van den thermometer kunnen worden toegepast (zie Hoofdstuk V, § 2), is reeds gewezen op het feit, dat de invloed van het thermomoleculaire drukverschil in de thermometercapillair tot 1.0°K vrijwel geheel onschadelijk kan worden gemaakt, door namelijk dit drukverschil op te nemen in de calibratie van den manometer. Voor zoover de correctie betrekking heeft op het bepalen van het kookpunt van helium, bedraagt zij thans nog slechts ongeveer 1‰ ; zij wordt daarna echter belangrijk minder bij het bepalen van de lagere temperaturen uit het kookpunt van helium¹⁾.

De gelegenheid, het schadelijk volume eveneens zeer sterk te beperken, vond ik in het overbrengen van den manometer naar het inwendige van den heliumcryostaat, waardoor een aanzienlijke verkorting van de thermometercapillair kon worden verkregen. De constructie van het glaswerk, dat ik hiervoor vervaardigde, werd hierdoor wel wat gecompliceerder, en er waren dan ook vele proefmetingen in vloeibare waterstof noodig, voor het gelukte, de gewenschte precisie in de metingen te bereiken.

De constructie van dezen gasthermometer vindt men in fig. 23 afgebeeld.

¹⁾ Deze correctie is belangrijker bij het bepalen van den dampdruk, vooral beneden 1.3°K ; hier mocht echter ruimschoots worden volstaan met berekening volgens formule 11 of 11a (Hoofdstuk II, § 2), aangezien we van den dampdruk veel minder eischen.

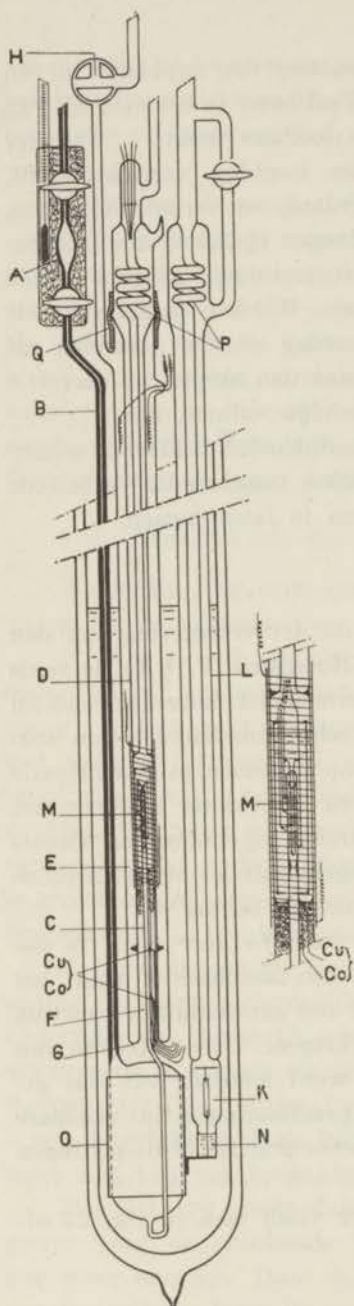


Fig. 23.

Thermometer en dampspanningsbuis voor het bepalen van de dampspanningskromme van helium.

Door middel van een klein gaspipetje (A) kunnen bekende hoeveelheden heliumgas onder hoogen druk (ca 1 atm.) door de zeer nauwe vuleapillair (B) tot den thermometer toegelaten worden. Het gebruik van zulk een klein pipetje (ca 0.3 cm³) hebben we reeds meermalen toegepast (Hoofdstuk III en IV); het heeft de volgende zeer belangrijke voordeelen boven het gebruik van een grooter pipet:

1°. Een klein volume gas stroomt onder een hoogerem druk veel sneller door de zeer nauwe vuleapillair. We zouden anders veel te lang moeten wachten op het instellen van het drukevenwicht.

2°. Den hoogen pipetdruk lezen we gemakkelijk en nauwkeurig af met behulp van een goeden kwikbarometer en een kathetometer.

3°. De hoeveelheid gas, die telkens in het kleine pipet achterblijft, en waarvoor we moeten corrigeeren, is zeer gering. Dit is ook zeer gewenscht, omdat we hierbij terdege rekening dienen te houden met het groote thermomoleculaire drukeffekt in de nauwe vuleapillair.

4°. Bij gebruik van een zeer klein pipet zal de druk in het op constante temperatuur gehouden reservoir, waaruit we een geheele serie pipetten gas tappen, nauwelijks verlopen.

5°. De hooge druk in het pipet belet in belangrijke mate het vrijkomen van verontreinigingen uit het kranenvet van het pipet.

Terugkeerend tot de constructie zien we, hoe kort de eigenlijke thermometercapillair (C) hier geworden is. Deze capillair eindigt boven in een stookdraadmano-

meter (M) (5μ WOLLASTON-draad). We merken op, dat het bij een dergelijke plaatsing van den manometer buitengesloten is, dat uit het kranenvet, en dergelijke, afkomstige verontreinigingen den manometerdraad zouden kunnen verontreinigen, dit geheel in tegenstelling met de vroegere plaatsing. Is de calibratie aan het begin van den meetdag eenmaal verricht, en blijft de cryostaat dien dag verder steeds op lage temperatuur, dan is verandering in de calibratie daardoor praktisch onmogelijk geworden.

De manometer (M) maakte deel uit van een klein reservoirtje, dat, door condensatie gevuld met vloeibare zuurstof, dienst doet als bad van constante temperatuur. De toevoerbuï van dit reservoirtje vormt met de omringende buï (D) een vacuummantel, die ontijdige condensatie van de zuurstof bij het vullen van het reservoirtje belet. De thermostatische regeling van het badje zullen we dadelijk bespreken.

Het geheel is omgeven door een mantelruimte (E), welke reikt tot aan het benedeneinde van de manometereapillair. De kleine afgesloten ruimte (F), ontstaan rondom deze capillair, vult zich met heliumdamp, wanneer de cryostaat gevuld wordt met vloeibaar helium, want de kleine warmtestroom, door dit gaskolommetje benedenwaarts gaande, en afkomstig van het zuurstofreservoirtje op hoogere temperatuur, drijft de heliummeniseus in deze afgesloten ruimte steeds naar den benedenrand (G) van den mantel. Het bezwaar van de niveaudaling is hiermede ondervangen. We interpoleerden de temperatuurverdeeling langs de capillair tusschen de temperatuur van het vloeibare helium en die van den manometer (76.5°K) door middel van de aflezing van een aantal thermo-elementjes van koperconstantaan ($Cu - Co$); een ruwe bepaling bleek hier reeds voldoende.

De thermostatische regeling van het zuurstofbadje komt op de volgende wijze tot stand. Tijdens het vullen van den cryostaat met vloeibare waterstof of helium kan tegelijkertijd een afgepaste hoeveelheid zuurstof in het reservoirtje worden gecondenseerd, indien we met behulp van het pipetje (H) een kleine hoeveelheid heliumgas in den mantel binnenlaten. De dampdruk van de zuurstof wordt gecontroleerd met een kwikmanometer (niet geteekend), waarvan het eene been een platina contact draagt. Heeft de langzaam dalende dampdruk de juiste waarde bereikt, dan wordt een kleine elektrische stroom, gaande door een verwarmingsspiraal, rondom het reservoirtje gelegd, ingeschakeld. Op dat moment wordt de manteldruk bijgeregeld tot op een geschikte waarde, afleesbaar op den galvanometer van een op kamertemperatuur gehouden stookdraadmanometer (niet geteekend). Eenmaal ingesteld, behoefde deze regeling tijdens de

proefmetingen met waterstof den ganschen dag geen enkele correctie¹⁾, daarentegen was het tijdens de heliummetingen wel noodig, den manteldruk af en toe te corrigeren voor ad- en desorptie van het helium op de glaswanden.

Vermelden we bij deze beschrijving nog, dat de WHEATSTONE-brug, waarin de manometerdraad als tak is opgenomen, van dunnen constantaandraad is gemonteerd rondom het manometerbuisje. Bij een dergelijke methode, die ik zeer vaak heb toegepast, treden geen moeilijkheden met den weerstand van de toevoerdraden op, terwijl de thermokrachten in de brug ook geheel worden vermeden.

De ongelijke contracties van de verschillende glazen buizen worden opgevangen door de spiraal (*P*), en de gummiring (*Q*).

De belangrijkste numerieke gegevens volgen hier: reservoir 39.62 cm³ bij 18°C; diameter van de manometerecapillair 0.0848 cm, lengte 9.5 cm; diameter van de vulecapillair 0.0495 cm; manometervolume 0.027 cm³; thermometerpipet 0.4855 cm³; manometertemperatuur 76.5°K (zuurstofbadje, dampdruk ca 14 cm Hg).

§ 4. *De dampspanningsbuis.*

Het onderste deel van het glazen reservoirtje (*K*) van de dampspanningsbuis (*L*) is vervangen door een platina cylindertje (*N*) met een koperen bodempje. De kleine hoeveelheid helium, in dat cylindertje gecondenseerd, staat daardoor in goed thermisch contact met de vloeistof in den cryostaat. Om er bovendien zeker van te zijn, dat het helium in het dampspanningsreservoirtje en het thermometerreservoir dezelfde temperatuur krijgen, is het koperen bodempje gesoldeerd aan een koperen cylinder (*O*), die het thermometerreservoir omsluit. De toevoerbuis is dubbelwandig, en de ruimte ertusschen vacuum. De vacuummantel voorkomt het gevaar van onderkoeling van den heliumdamp in de dampspanningsbuis ter hoogte van het heliumniveau in den cryostaat.

De hoogere dampspanningen worden gemeten met een kwikbarometer, de lagere beneden 0.3 cm Hg met een hiervoor geschikte Mac-Leod. De capillair is voldoende wijd gekozen (0.423 cm), zoodat eerst beneden 0.1 cm Hg dampdruk voor het thermomoleculaire drukeffect gecorrigeerd behoeft te worden.

De warmtestraling, komende vanuit de toevoerbuis, wordt geabsorbeerd door een zwart gemaakt plaatje, dat zich in het reservoirtje bevindt.

¹⁾ De dampdruk van de zuurstof (ca 14 cm) bleef tot op 0.01 mm ingesteld.

§ 5. *Metingen over het kookpunt van helium.*

Zooals reeds vermeld, had ik mij bij deze metingen ten doel gesteld, het kookpunt van helium af te leiden uit het kookpunt van normale waterstof. Het was daarom zeer gewenscht op den meetdag den cryostaat eerst te vullen met vloeibare waterstof, en deze daarna te vervangen door vloeibaar helium. Zodoende was het mogelijk op denzelfden meetdag de kookpunten van waterstof en helium, en daarna nog een serie lagere dampspanningspunten van helium in onderling verband te meten.

De metingen verliepen op de volgende wijze. Begonnen werd met het vaststellen van den nulstroom van den manometer voor den vacuum-toestand van den thermometer. Vanaf dit oogenblik werd het thermometerpipetje blijvend in verbinding gebracht met een op constante temperatuur gehouden reservoir (4 l), gevuld met helium van ca 1 atm. druk. Nadat bij het kookpunt van waterstof eerst één pipet heliumgas in den thermometer was binnengelaten, stelden we den manometerstroom en de dampspanning van een kleine hoeveelheid waterstof in het dampspanningsapparaat nauwkeurig vast; den eersten met behulp van een compensatiebank, en de tweede op de gewone wijze met een kwikbarometer en een kathetometer. Direkt daarna stookten we de vloeibare waterstof weg, en vervingen deze door vloeibaar helium. Vervolgens stelden we bij constant gehouden kookpunt van helium den manometerstroom nauwkeurig in, dit eerst voor die eene pipet, en daarna nog, nadat achtereenvolgens viermaal een even groote hoeveelheid bijgevoegd was. Hieruit konden we zoowel de calibratie van den manometer als de verhouding tusschen de kookpunten van waterstof en helium afleiden.

Met nadruk wijzen we er op, dat bij deze metingen feitelijk alleen maar drukverhoudingen ter sprake komen. We behoeven het volume van het pipetje en van het thermometerreservoir, de absolute waarde van den pipetdruk en van den druk in den thermometer, slechts ongeveer te kennen voor het beoordeelen van de in het algemeen zeer kleine correcties.

Het is misschien gewenscht hier een oogenblik stil te staan bij de precisie van het kleine stookdraadmanometertje. Het is maar al te weinig bekend, wat men met dit instrumentje kan bereiken. Voor metingen met lage drukken, waarbij eenige nauwkeurigheid verlangd wordt, is niet de Mac-Leod, maar de stookdraadmanometer het juiste instrument.

Eenige getallen van de manometeropstelling, zooals ik die bij deze heliummetingen gebruikte, mogen thans volgen. De inbouw van den manometer, die bij iederen anderen manometer onmogelijk ware geweest,

maakte het technisch moeilijker hem op constante temperatuur te brengen. Niettemin werd na eenige voorbereidende proeven bereikt, dat de temperatuur van het zuurstofbadje (76.5°K) den ganschen meetdag ongeveer 1 op 50 000 constant kon worden gehouden, schommelingen tengevolge van het periodieke schakelen van het thermostaatje mede inbegrepen.

De gekozen temperatuurverhoging van de 5μ WOLLASTON-draad was bij nulstelling van den brug ongeveer 20 graden. De druk kon tusschen 0.05 en 1 mm Hg gemakkelijk 1 op 20 000 afgelezen worden, zooals ons dit bij de metingen over de dampspanning van waterstof is gebleken. Grootere afwijkingen waren steeds aan veelal onnaspeurbare storingen in den druk toe te schrijven, niet aan het instrumentje. De insteltijd van den stroom bedroeg slechts eenige seconden. Thermokrachten waren zeer klein, en door commutatie van den stroom gemakkelijk te ontgaan.

TABEL XXII.

| Manometercalibratie voor de heliummeting 4-3-'37. | | | | | |
|---|----------------|-----------------------|---|---------------------------------|------------------------|
| Aantal pipetten | p (mm Hg) | δ Drukverh. | $i^2 - i_0^2$ gecorr. (m. amp) ² | Totale corr. in ‰ | $\Delta (i^2 - i_0^2)$ |
| 1 | 0.1325 | 0.2000 | 12.062 | + 0.39 ($i_0 = 0.617$) | 2.475 |
| | | 0.2500 | 14.537 | | |
| | | 0.3000 | 17.008 | | |
| | | 0.3500 | 19.469 | | |
| 2 | 0.2650 | 0.4000 | 21.917 | - 0.73 | 2.448 |
| | | 0.4500 | 24.356 | | |
| | | 0.5000 | 26.779 | | |
| | | 0.5500 | 29.184 | | |
| 3 | 0.3775 | 0.6000 | 31.575 | - 0.40 | 2.391 |
| | | 0.6500 | 33.958 | | |
| | | 0.7000 | 36.329 | | |
| | | 0.7500 | 38.695 | | |
| 4 | 0.5300 | 0.8000 | 41.054 | - 0.11 | 2.359 |
| | | 0.8500 | 43.403 | | |
| | | 0.9000 | 45.746 | | |
| | | 0.9500 | 48.079 | | |
| 5 | 0.6625 | 1.0000 | 50.406 | 0.00 | 2.327 |

Tusschen elk paar gemeten punten bevinden zich drie door interpolatie verkregen punten

De combinatie manometer—brug nam slechts 30 mm³ volume in; dit had echter desgewenscht ook 10 mm³ geweest kunnen zijn. In hoofdstuk II, § 9 vindt men besproken, hoe dergelijke manometers van zeer gering volume op gemakkelijke wijze vervaardigd kunnen worden.

Om een indruk van de nauwkeurigheid van een manometerecalibratie te geven, is de calibratie, die gebruikt werd tijdens de heliummeting 4-3-'37, weergegeven in tabel XXII.

In deze tabel is δ de verhouding van den druk in het thermometerreservoir (dus niet in den manometer zelf; zie Hoofdstuk V, § 2) tot den einddruk in dit reservoir. We geven δ als functie van $i^2 - i_0^2$, met i_0 als instelstroom van den manometer in vacuum. Tusschen de gemeten punten zijn telkens drie waarden mathematisch geïnterpoleerd. De cali-

TABEL XXIII.

| Metingen over het kookpunt van helium, afgeleid uit het kookpunt van waterstof. | | | | | | |
|---|-----------------|-------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------|
| Datum | Aantal pipetten | Damp-druk (cm Hg) | $i^2 - i_0^2$ (m. amp) ² | δ Drukverh. | T gecorr. °K | Corr. ‰ |
| 4 Maart 1937 | Waterstof | | | | | |
| | 1 | 74.73 (76.00) | 48.866 | 0.9669 | 20.327 (20.381) | — |
| | Helium | | | | | |
| | 5 | 75.28 76.00 | 50.406 | 1.0000 | 4.211 (4.222) | + 1.6 |
| 21 April 1937 | Waterstof | | | | | |
| | 1 × 1/2 | 77.10 | 27.582 | 0.4861 | 20.42 ^a | |
| | Helium | | | | | |
| | 5 | 76.25 (76.00) | 53.423 | 1.0000 | 4.218 (4.215 ^b) | + 3.5 |
| 21 April 1937 | Waterstof | | | | | |
| | 2 × 1/2 | 77.10 | 52.094 | 0.9730 | 20.42 ^a | |
| | Helium | | | | | |
| | 5 | 76.25 (76.00) | 53.423 | 1.0000 | 4.218 ^b (4.215) | + 4.3 |

bratie wordt gecompleteerd met de kolom $\Delta(i^2 - i_0^2)$, met behulp waarvan de δ bij iedere $i^2 - i_0^2$ kan worden teruggezocht. Behandeling op grafiekpapier zou al spoedig te onnauwkeurig zijn geweest.

De wijze, waarop is gecorrigeerd, behoeft eenige toelichting. Voor het bewerken van het materiaal gaf het voordeel, niet de drukken, en daarmee de drukverhoudingen δ , maar in plaats daarvan de kolom $i^2 - i_0^2$ te corrigeren met de aangegeven correctie, waarvan de samenstelling buiten beschouwing kan blijven.

De resultaten van de metingen over het kookpunt van helium vindt men in tabel XXIII.

In afwijking van de eerste meting (4-3-'37) is bij de tweede meting (21-4-'37) de eerste hoeveelheid helium, binnengelaten bij 20.4°K, verdeeld in twee halve hoeveelheden. Het doel hiervan was, den invloed van de correctie voor adsorptie van het helium op den binnenwand van het glazen thermometerreservoir te controleren; deze invloed is namelijk bij de halve hoeveelheid bijna de dubbele.

We geven hier een schema van de afzonderlijke correcties, die samengesteld, de in tabel XXIII opgegeven correcties opleveren. Als voorbeeld is de eerste meting 4-3-'37 genomen.

Correctieschema (meting 4-3-'37).

| | |
|---|---------------------------------------|
| Adsorptie bij 4.2°K | + 1.40 ^o / ₁₀₀ |
| Reductie op de AVOGADRO-schaal | + 0.40 |
| Afname van den druk in het pipetreservoir | + 0.42 |
| Verandering van het temperatuurverschil tusschen het pipet en het pipetreservoir | + 1.82 |
| | <hr/> |
| | + 4.04 ^o / ₁₀₀ |
| Thermomolekulaair drukeffekt | — 1.20 ^o / ₁₀₀ |
| Schadelijk volume | — 0.87 |
| Restdruk in het pipet | — 0.27 |
| Niveaoverschil | — 0.12 |
| | <hr/> |
| | — 2.46 ^o / ₁₀₀ |
| | <hr/> |
| Totale correctie | + 1.6 ^o / ₁₀₀ . |

Het was noodig, het kookpunt van waterstof, gemeten door KEESOM, BIJL en Mej. VAN DER HORST¹⁾:

¹⁾ W. H. KEESOM, A. BIJL en Mej. VAN DER HORST, Comm. Leiden N^o. 217a.

$$\Theta_{k.p.} = -252.754^{\circ}\text{C} \quad (\alpha_{n\text{He}} = 0.036609; \Theta_{Aa} - \Theta_{n\text{He}a} = -0.038)$$

om te rekenen met behulp van de latere gegevens over $\alpha_{n\text{He}}$, en de reductie van de normale heliumschaal op de AVOGADRO-schaal $\Theta_{Aa} - \Theta_{n\text{He}a}$ ¹⁾. We vinden:

$$\Theta_{k.p.} = -252.762^{\circ}\text{C} \quad (\alpha_{n\text{He}} = 0.036607^{\dagger}; \Theta_{Aa} - \Theta_{n\text{He}a} = -0.042),$$

of wel:

$$T_{k.p.} = 20.38^{\circ}\text{K} \quad (T_{0^{\circ}\text{C.}} = 273.14^{\dagger}).$$

We kenden de meting 21-4-'37 het meeste gewicht toe, en vonden als gemiddelde waarde voor het kookpunt van helium:

$$T_{\text{He } k.p.} = 4.216^{\circ}\text{K}.$$

De overeenstemming met het oude kookpunt 4.22°K , gemeten in 1913, is alleszins bevredigend.

§ 6. *Metingen van 1937 over de dampspanningskrommen van He I en He II.*

De temperatuurschaal 1932 werd vastgelegd met behulp van de beide dampspanningsformules

voor He I; $T > 2.19^{\circ}\text{K}$:

$$\log_{10} p_{cm} = -\frac{3.024}{T} + 2.208 \log_{10} T + 1.217 \quad (\text{sedert } 1929),$$

voor He II; $T < 2.19^{\circ}\text{K}$:

$$\log_{10} p_{cm} = -\frac{3.018}{T} + 2.484 \log_{10} T - 0.00297 T^4 + 1.197 \quad (\text{sedert } 1932).$$

Beide formules steunen op de dampspanningsmetingen verricht in 1929 ²⁾. KEESOM ³⁾ hield bij de afleiding van de formule voor He II rekening met de metingen van hem en CLUSIUS over de soortelijke warmte van vloeibaar helium ⁴⁾, welke metingen aanleiding gaven tot de toevoeging van den derden term.

¹⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. N^o. 80a (zie betreffende voetnoot *) in Comm. N^o. 250b).

²⁾ W. H. KEESOM, S. WEBER en G. SCHMIDT, Comm. Leiden N^o. 202c.

³⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. N^o. 71d.

⁴⁾ W. H. KEESOM en K. CLUSIUS, Comm. Leiden N^o. 219c.

De metingen 1937 hadden ten doel beide formules zoo scherp mogelijk te toetsen, hetgeen zoowel van belang was voor de thermometrie, als voor het inzicht in de theorie van de dampspanningskromme van helium.

Sedert het onderzoek over het thermomoleculaire drukeffekt, hetwelk ook leidde tot betere gegevens over dit effekt voor helium in het gebied 273.1—4.2°K, was het ons bekend, dat de temperaturen volgens 1932 over het algemeen een weinig (0.01 à 0.02°K) te laag zouden zijn. Aan-

TABEL XXIV.

| Metingen over de dampspanning van vloeibaar helium; meting 4-3-'37. | | | | | |
|---|---------|-------------------|------------|----------------------|-----------------------------|
| Dampdruk (cm Hg) | T/T_0 | T gecorr. °K | Corr. ‰ | $T - T_{1932}$ °K | Opmerkingen |
| 76.07 | 1.0000 | 4.217 | 0.0 | - 0.004 | He I, 1 ^e serie |
| 65.02 | 0.9631 | 4.061 | 0.0 | + 0.007 | " |
| 57.92 | 0.9355 | 3.945 | - 0.1 | + 0.009 | " |
| 49.92 | 0.9024 | 3.805 | - 0.1 | + 0.012 | " |
| 39.88 | 0.8558 | 3.608 | - 0.2 | + 0.017 | " |
| 30.22 | 0.8018 | 3.382 | + 0.5 | + 0.020 | " |
| 20.04 | 0.7279 | 3.070 | + 0.5 | + 0.009 | " |
| 14.93 | 0.6815 | 2.875 | + 0.5 | + 0.006 | " |
| 10.02 | 0.6256 | 2.639 | + 0.4 | + 0.001 | " |
| 7.028 | 0.5819 | 2.455 | + 0.4 | 0.000 | " |
| 0.739 | 0.5161 | 2.176 | + 0.1 | + 0.009 | He II |
| 0.1126 | 0.3011 | 1.272 | + 1.9 | + 0.009 | He II, 2 ^e serie |
| 0.0714 | 0.2852 | 1.205 | + 1.9 | + 0.009 | " |
| 0.0389 | 0.2651 | 1.120 | + 1.9 | + 0.008 | " |
| 10.35 | 0.6297 | 2.656 | + 0.5 | 0.000 | He I, controle |
| 3.791 | 0.5183 | 2.186 | 0.0 | + 0.013 | He II, 2 ^e serie |
| 3.735 | 0.5170 | 2.180 | 0.0 | + 0.013 | " |
| 3.704 | 0.5161 | 2.176 | 0.0 | + 0.013 | " |
| 3.006 | 0.5964 | 2.093 | - 0.1 | + 0.010 | " |
| 2.142 | 0.4671 | 1.970 | - 0.2 | + 0.014 | " |
| 1.151 | 0.4235 | 1.785 | - 0.3 | + 0.026 | " |
| 0.557 | 0.3790 | 1.598 | - 0.4 | + 0.026 | " |

Druk in den thermometer bij 4.22°K: 0.0663 cm Hg

TABEL XXV.

| Metingen over de dampspanning van vloeibaar helium; meting 11-3-'37. | | | | | |
|---|---------|-------------------|------------|----------------------|-----------------------------|
| Dampdruk (cm Hg) | T/T_0 | T gecorr. °K | Corr. ‰ | $T - T_{1932}$ °K | Opmerkingen |
| 75.04 | 1.0000 | 4.203 | 0.0 | - 0.003 | He I, 1 ^e serie |
| 58.83 | 0.9413 | 3.955 | - 0.2 | + 0.003 | " |
| 50.08 | 0.9064 | 3.808 | - 0.3 | + 0.011 | " |
| 44.98 | 0.8832 | 3.710 | - 0.4 | + 0.013 | " |
| 30.12 | 0.8016 | 3.370 | + 0.7 | + 0.010 | " |
| 20.02 | 0.7305 | 3.071 | + 0.4 | + 0.010 | " |
| 10.02 | 0.6286 | 2.642 | + 0.3 | + 0.004 | " |
| 5.015 | 0.5476 | 2.301 | + 0.2 | + 0.002 | " |
| 4.742 | 0.5416 | 2.277 | + 0.1 | + 0.001 | " |
| 4.430 | 0.5347 | 2.247 | 0.0 | 0.000 | " |
| 4.260 | 0.5306 | 2.229 | - 0.5 | - 0.001 | " |
| 4.151 | 0.5282 | 2.220 | - 0.1 | + 0.001 | " |
| 3.771 | 0.5187 | 2.180 | - 0.2 | + 0.009 | He II |
| 3.576 | 0.5134 | 2.157 | - 0.2 | + 0.009 | " |
| 3.515 | 0.5126 | 2.154 | - 0.3 | + 0.013 | " |
| 3.252 | 0.5049 | 2.121 | - 0.4 | + 0.012 | " |
| 20.33 | 0.7324 | 3.077 | + 0.3 | + 0.006 | He I, controle |
| 3.082 | 0.4980 | 2.092 | + 0.2 | + 0.004 | He II, 2 ^e serie |
| 1.001 | 0.4162 | 1.749 | + 0.2 | + 0.023 | " |
| 0.489 | 0.3726 | 1.566 | - 0.2 | + 0.025 | " |

Druk in den thermometer bij 4.20 °K : 0.0665 cm Hg.

getoond zal worden, dat de afwijking $T_{1937} - T_{1932}$ inderdaad overal positief is, en ongeveer de verwachte grootte heeft.

Over de inrichting van de metingen kan ik hier kort zijn; zij is volledig besproken bij de voorgaande metingen over het kookpunt van helium.

De metingen kunnen worden verdeeld in een drietal, verricht met constante thermometervullingen, dit zijn de metingen 4-3-'37, 11-3-'37 en 21-4-'37, en een afzonderlijk te bespreken vierde meting 28-4-'37, bij

TABEL XXVI.

| Metingen over de dampspanning van vloeibaar helium; meting 21-4-'37. | | | | | | |
|---|---------|-------------------|------------|------------------------------|----------------------|------------------|
| Damp- druk (cm Hg) | T/T_0 | T gecorr. °K | corr. ‰ | Extra corr. ΔT | $T - T_{1932}$ °K | Opmer- kingen |
| 49.86 | 0.9559 | 3.805 | 0.0 | + 0.001 | + 0.013 | He I |
| 40.30 | 0.9324 | 3.513 | - 0.1 | + 0.001 | + 0.014 | " |
| 30.14 | 0.9028 | 3.374 | - 0.1 | + 0.002 | + 0.016 | " |
| 20.10 | 0.8606 | 3.061 | + 0.6 | + 0.004 | + 0.003 | " |
| 10.13 | 0.7963 | 2.641 | + 0.4 | + 0.006 | + 0.003 | " |
| 5.192 | 0.7380 | 2.310 | + 0.3 | + 0.007 | + 0.002 | " |
| 4.674 | 0.7283 | 2.260 | + 0.3 | + 0.007 | + 0.002 | " |
| 4.248 | 0.7200 | 2.215 | + 0.3 | + 0.007 | + 0.001 | " |
| 3.655 | 0.7101 | 2.165 | + 0.3 | - | + 0.008 | He II |
| 3.540 | 0.7080 | 2.154 | + 0.3 | - | + 0.010 | " |
| 3.240 | 0.7008 | 2.119 | + 0.2 | - | + 0.012 | " |
| 3.060 | 0.6959 | 2.095 | + 0.2 | - | + 0.012 | " |
| 2.823 | 0.6896 | 2.065 | + 0.1 | - | + 0.012 | " |
| 2.140 | 0.6689 | 1.969 | + 0.1 | - | + 0.014 | " |
| Druk in den thermometer bij 4.20 °K: 0.0790 cm Hg. | | | | | | |

welke laatste op een eenigszins andere wijze te werk is gegaan¹⁾). Wat betreft de eerste drie metingen beperk ik mij tot het geven van de eindresultaten. Bij elk dezer metingen behoort weer een afzonderlijke calibratie van den stookdraadmanometer, waarvan we in tabel XXII reeds een voorbeeld hebben gezien. Eenigszins uitvoeriger zal ik de vierde meting 28-4-'37 beschrijven in § 7, zoodat hier nog gelegenheid zal zijn te wijzen op de in het algemeen zeer kleine correcties.

De resultaten der drie eerste metingen vindt men in de tabellen XXIV, XXV en XXVI.

In deze tabellen is T_{1932} berekend volgens de schaal 1932. De discontinuïteit, die men bij het omzettingpunt van He I in He II (2.186°K) ziet optreden in $T_{1937} - T_{1932}$, is het gevolg van het niet geheel aaneensluiten der beide dampspanningsformules in dit punt²⁾.

¹⁾ Hartelijk dank ik den Heer J. SCHWEERS voor zijn waardevolle hulp bij het uitvoeren van deze metingen en de voorafgaande proefmetingen met waterstof.

²⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. N°. 71d.

Tot dusver mocht deze discontinuïteit, 0.0075 graad, als onbelangrijk worden beschouwd, omdat de spreiding der punten in de metingen van 1929, welke dienden als basis voor deze formules, over het geheel genomen grooter was.

Het zal echter bij het herzien van de beide formules, naar aanleiding van de hier te bespreken metingen, zeker gewenscht zijn, deze discontinuïteit zoo mogelijk te laten vervallen.

In Tabel XXVI treedt een extra correctie ΔT op, die nader dient te worden toegelicht. Proeven van KEESOM en Mej. KEESOM hebben aangetoond, dat het warmtegeleidingsvermogen van het vloeibare helium bij 2.19°K een enorme sprong ondergaat. Het vloeibare He II ($T < 2.19^\circ\text{K}$) moet als superwarmtegeleidend worden beschouwd¹⁾, terwijl het vloeibare He I daarentegen de warmte zeer slecht geleidt. Hierin kan de oorzaak worden gezocht van het feit, dat de dampspanningen van He I tijdens de meting 21-4-'37 een weinig te hoog gemeten zijn. Vermoedelijk is hier een weinig meer helium in het dampspanningsreservoirtje gecondenseerd geweest, dan bij de eerste metingen, met het gevolg, dat de meniscus iets boven het platina cylindertje, hetwelk het onderste deel van het reservoirtje vormde (fig. 23), is komen te staan. Daardoor kan het warmtecontact van het bovenste beweginglooze vloeistoflaagje in het reservoirtje met het omgevende cryostaatbad, en met het thermometerreservoir, ongunstiger geworden zijn, en is het denkbaar, dat dit laagje bij zeer slechte warmtegeleiding onder invloed van straling, of door diffusie van warmte door den damp erboven, een weinig opgewarmd werd. Het kleine temperatuurverschil (ΔT) moet onmiddellijk verdwijnen, zoodra de temperatuur lager wordt dan 2.19°K, hetgeen we dan ook in tabel XXVI kunnen opmerken. Er viel bij deze meting 21-4-'37 weinig beter te doen, dan de discontinuïteit, die bij 2.19°K zou optreden, op te heffen met behulp van de correctie ΔT . Aangezien bij het kookpunt geen afwijking tusschen de metingen 4-3-'37 en 21-4-'37 kon worden gevonden, werd ΔT tusschen dit punt en 2.19°K lineair geïnterpoleerd.

In de volgende paragraaf vindt men bij de meting 28-4-'37 besproken, hoe bij deze meting de verschijnselen, die het gevolg zijn van de vrijwel discontinue overgang van den slecht warmtegeleidenden toestand van He I naar den supergeleidenden van He II, benut zijn om op deze wijze nauwkeuriger dan tot dusver geschied was, vast te stellen bij welk dampspanningspunt het vloeibare He I en He II in elkaar overgaan.

¹⁾ Vgl. W. H. KEESOM, Comm. Leiden N°. 242g.

Fig. 24 en tabel XXVII geven een overzicht van de afwijkingen tusschen de thans gevonden temperaturen T , vergeleken met de volgens temperatuurschaal 1932 berekende T_{1932} als functie van T .

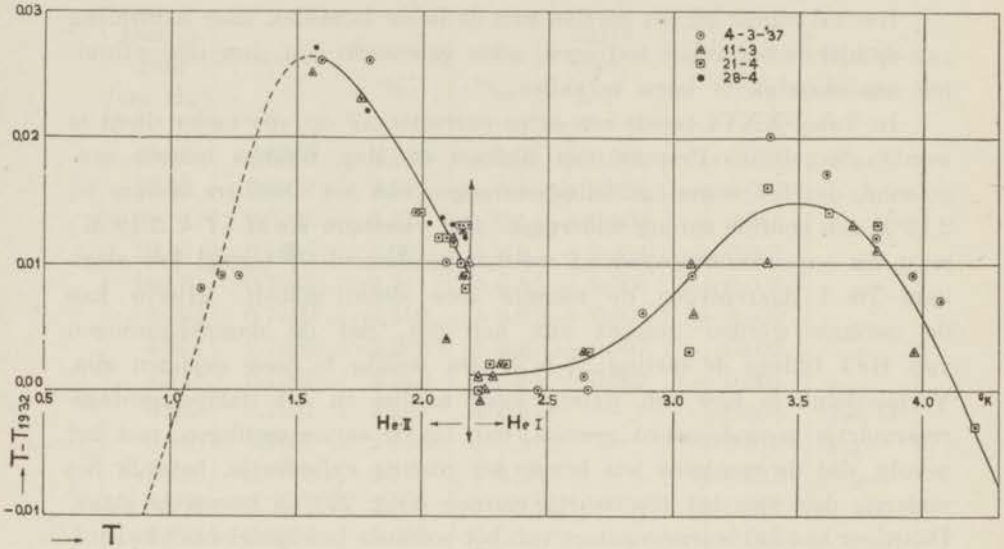


Fig. 24.

Overzicht van de verschillen $T - T_{1932}$.

TABEL XXVII.

| Temperatuurverschillen $T - T_{1932}$. | | | | | | | |
|---|-----------------|------|----------------|-------|----------------|-----|------------------|
| He I | | | | He II | | | |
| T | $T - T_{1932}$ | T | $T - T_{1932}$ | T | $T - T_{1932}$ | T | $T - T_{1932}$ |
| 1.1 | + 0.003 | 1.7 | + 0.025 | 2.19 | + 0.001 | 3.2 | + 0.012 |
| 1.2 | 10 | 1.8 | 22 | 2.3 | 1 | 3.4 | 14 ⁵ |
| 1.3 | 18 | 1.9 | 19 | 2.4 | 1 | 3.6 | 14 ⁵ |
| 1.4 | 23 ⁵ | 2.0 | 16 | 2.6 | 2 | 3.8 | 11 ⁵ |
| 1.5 | 26 | 2.1 | 12 | 2.8 | 4 | 4.0 | + 5 ⁵ |
| 1.6 | 26 | 2.19 | 9 | 3.0 | 7 ⁵ | 4.2 | - 3 |

Tenslotte wijzen we op tabel XXVIII, waarin T achtereenvolgens vergeleken wordt met T_{1932} , T_{1929} en T_{1924} .

TABEL XXVIII.

| T_{1924} , T_{1929} en T_{1932} vergeleken met $T_{(1937)}$ | | | | |
|---|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| p mm Hg | $T_{(1937)}$ °K | $T - T_{1932}$ °K | $T - T_{1929}$ °K | $T - T_{1924}$ °K |
| He I | | | | |
| 746.8 | 4.216 | - 0.003 | - 0.003 | + 0.02 |
| 616.9 | 4.0 | + 0.006 | + 0.006 | + 0.015 |
| 496.8 | 3.8 | + 0.011 | + 0.011 | + 0.01 |
| 396.6 | 3.6 | + 0.014 | + 0.014 | 0.00 |
| 311.5 | 3.4 | + 0.014 | + 0.014 | - 0.015 |
| 240.1 | 3.2 | + 0.012 | + 0.012 | - 0.03 |
| 182.8 | 3.0 | + 0.008 | + 0.008 | - 0.05 |
| 132.2 | 2.8 | + 0.004 | + 0.004 | - 0.07 |
| 93.03 | 2.6 | + 0.002 | + 0.002 | - 0.09 |
| 62.46 | 2.4 | + 0.001 | + 0.001 | - 0.10 |
| 39.67 | 2.2 | + 0.001 | + 0.001 | - 0.10 ⁵ |
| 38.26 | 2.187 | + 0.001 | + 0.001 | - 0.11 |
| He II | | | | |
| 38.21 | 2.185 | + 0.010 | + 0.001 | - 0.11 |
| 35.94 | 2.15 | + 0.010 | + 0.001 | - 0.10 ⁵ |
| 34.16 | 2.13 | + 0.011 | + 0.003 | - 0.10 ⁵ |
| 31.70 | 2.10 | + 0.012 | + 0.005 | - 0.10 |
| 23.93 | 2.00 | + 0.016 | + 0.012 | - 0.09 |
| 18.17 | 1.90 | + 0.019 | + 0.018 | - 0.08 |
| 9.242 | 1.70 | + 0.025 | + 0.030 | - 0.03 ⁵ |
| 4.000 | 1.50 | + 0.026 | + 0.035 | + 0.05 ⁵ |
| 1.398 | 1.30 | + 0.018 | + 0.026 | 0.00 |
| 0.5200 | 1.15 | + 0.007 | + 0.011 | - 0.02 |
| 0.1497 | 1.00 | - 0.002 | - 0.002 | - 0.03 |

§ 7. *Meting van het λ -punt; nabeschuiving.*

a. In de vorige paragraaf hebben we besproken, hoe de meting 21-4-'37, wat betreft He I, eenigermate bemoeilijkt werd door het optreden van een klein temperatuurverschil tusschen het bovenste laagje van het vloeibare helium in het dampspanningsbuisje en het helium daarbuiten, welk verschil kon worden verklaard door het gebruik van een

eenigszins te groote hoeveelheid vloeibaar helium in het reservoirtje.

Bij de meting 28-4-'37 lieten we het vergelijken van het kookpunt van helium met dat van waterstof ditmaal achterwege. We begonnen hier direkt met het verrichten van een manometerecalibratie, ongeveer bij het kookpunt. Daarbij was de cryostaat, na het wegdampen van de vloeibare waterstof, slechts voor ongeveer de helft gevuld met vloeibaar helium. Het gedeeltelijk vullen van het cryostaatglas is niet alleen gunstig voor het beter constant houden van den dampdruk van het heliumbad (van een overmatige hoeveelheid gaat het eerste gedeelte, zooals begrijpelijk zal zijn, zeer snel door verdamping verloren, hetgeen het instellen van den dampdruk van het bad bemoeilijkt!), maar men beperkt bovendien de groote temperatuurverschillen in de vloeistofkolom, waarbij de temperatuur van de vloeistof ter hoogte van het thermometerreservoir bij gebruik van veel vloeistof belangrijk hooger dan de constant ingesteld gehouden temperatuur van de bovenste vloeistoflaag kan zijn. Dat men dit temperatuurverschil in de vloeistofkolom niet gemakkelijk kan nivelleeren door te roeren, bleek bij deze meting wel zeer duidelijk. We dienen hierbij te letten op het feit, dat in de geheele kolom warmte aan de vloeistof wordt toegevoerd (absorptie van straling op de wanddeelen), terwijl daarentegen alleen aan de bovenste laag door verdamping warmte onttrokken wordt, hetgeen bij de geringe warmtegeleiding van He I oorzaak is van een hogere temperatuur beneden in de kolom.

Bij onze metingen bepaalden we de temperatuur en den bijbehorenden dampdruk steeds beide op gelijke hoogte in de kolom, en stond het dampspanningsreservoirtje bovendien in goed thermisch contact met het thermometerreservoir, zoodat de iets hogere temperatuur van de kolom vloeistof ter plaatse op zichzelf beschouwd geen bezwaar was. Wel moesten we telkens eenigen tijd wachten op het stationnair worden van den toestand.

Nadat de calibratie verricht was, vulden we den cryostaat zoo hoog mogelijk bij. Er ontstond nu een belangrijk temperatuurverschil in de kolom, hetgeen kon worden geconstateerd uit het verschil in aflezing, dat de beide kwikbarometers, de eene aangesloten op het bad, de andere op het dampspanningsreservoirtje, nu te zien gaven (ca 2.5 cm Hg bij het kookpunt). Toen we met de temperatuur van het bad tot dicht boven 2.19° genaderd waren, was dit verschil verminderd tot 7 mm Hg; een deel van het helium was ondertusschen reeds verdampt. Opmerkelijk was het nu, dat dit verschil 7 mm Hg onmiddellijk verdween, zoodra we de temperatuur van het bad tot beneden het λ -punt lieten dalen; omgekeerd kwam het weer langzaam te voorschijn bij het laten stijgen van de tem-

peratuur tot boven dit punt. Beneden 2.19°K waren de beide drukken steeds tot op 0.01 mm Hg gelijk.

Het gelukte het begin van het ontstaan van dit drukverschil 7 mm Hg op te sluiten tusschen de dampdrukken 3.81 en 3.85 cm Hg. Met aanname van $T - T_{1932} = 0.009^{\circ}\text{K}$ voor He II bij 2.18°K vinden we voor het λ -punt

$$p = 3.83 \text{ cm Hg, } T = 2.186^{\circ}\text{K } (\pm 0.002^{\circ}).$$

b. Behalve het vaststellen van het λ -punt, had ik met de meting 20-4-'37 de bedoeling, een aantal dampspanningspunten van He II zoo nauwkeurig mogelijk af te leiden uit het vergelijken van deze punten met het reeds gevonden kookpunt 4.216°K . Wegens het superwarmtegeleidend zijn van He II, waardoor storingen in de temperatuur van de vloeistof, zooals we deze bespraken, achterwege blijven, was het te verwachten, dat de precisie in de metingen over He II daardoor hooger opgevoerd kon worden.

Deze opzet slaagde echter slechts ten deele, namelijk alleen maar voor een zestal punten, boven 1.5°K gelegen, die men in fig. 24 als zwarte stippen afgebeeld ziet. Het bleek, dat de instelling van den stookdraadmanometer hoe langer hoe onrustiger werd, naarmate de temperatuur lager werd genomen; dit maakte de punten beneden 1.5°K vrijwel waardeeloos. Een feit, dat we niet hebben kunnen verklaren, is het echter, dat deze storingen in de aflezingen van den manometer zich niet hebben voorgedaan tijdens de meting 4-3-'37, waar we tot 1.1°K zijn gegaan. Bij de waargenomen storingen speelde de druk, die de kolom vloeistof in den cryostaat uitoefende op den damp in de afgesloten ruimte rondom den thermometercapillair, vermoedelijk een belangrijke rol. Is de dampdruk beneden enkele millimeters kwik gekomen, dan is het in dat geval denkbaar, dat de vloeistof in deze afgesloten ruimte omhoog gedreven wordt. Daar de warmtestroom, afkomstig van het thermostatisch geregelde manometerbad (76.5°K), zal trachten de meniscus terug te drijven, kan onder bepaalde omstandigheden wellicht een periodieke beweging van de vloeistof in deze ruimte ontstaan. We namen dan ook waar, dat de thermostatische regeling gelijktijdig begon te haperen. Deze moeilijkheid zal vermoedelijk verholpen kunnen worden door het plaatsen van een klein stookspiraaltje in het benedendeel van de afgesloten ruimte rondom de capillair. We beletten dan het binnendringen van de vloeistof in deze ruimte.

We willen nu letten op tabel XXIX, waarin we twee manometer-

TABEL XXIX.

| Metingen over de dampspanning van vloeibaar helium; meting 21-4-'37 | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|--|--|--------------------------------|------|------|------|------|-------------|--|-----------------------------------|
| Manometercalibratie bij $T_0 = 4.228^\circ\text{K}$, $p = 76.82$ cm Hg | | | | | | | | | | | |
| n | δ_1 (druk- verh.) | $i^2 - i_0^2$ gecorr. (m. amp.) ² | $\Delta(i^2 - i_0^2)$ | Correctie (‰) in $i^2 - i_0^2$ | | | | | | Correctie VI voor overgang $T_0 \rightarrow T$ | |
| | | | | I | II | III | IV | V | to- taal | | |
| 2 | 0.4000 | 16.422(298) | — | + | — | — | — | + | + | I' + 1.76‰ II' + 0.48 V' - 0.45 VI - 0.22 | |
| | 0.4500 | 18.1765 | 1.7467 | 2.6 | 0.38 | 0.37 | 0.63 | 0.20 | 1.4 | | |
| | 0.5000 | 19.9184 | 1.7419 | | | | | | | | |
| | 0.5500 | 21.6555 | 1.7371 | | | | | | | | |
| 3 | 0.6000 | 23.393(878) | 1.7323 | 1.5 | 0.30 | 0.28 | 0.50 | 0.17 | 0.6 | VII + 1.57‰ | |
| | 0.6500 | 25.1153 | 1.7285 | | | | | | | | |
| | 0.7000 | 26.8370 | 1.7217 | | | | | | | | |
| 4 | 0.7500 | 28.5539 | 1.7169 | | | | | | | Druk per pipet 0.0871 mmHg | |
| | 0.8000 | 30.266(680) | 1.7141 | 0.9 | 0.21 | 0.19 | 0.38 | 0.13 | 0.3 | | |
| | 0.8500 | 31.9783 | 1.7103 | | | | | | | | |
| | 0.9000 | 33.6838 | 1.7055 | | | | | | | | |
| 5 | 0.9500 | 35.3845 | 1.7007 | | | | | | | Druk per pipet 0.0871 mmHg | |
| | 1.0000 | 37.080(804) | 1.6959 | 0.6 | 0.15 | 0.12 | 0.26 | 0.08 | 0.2 | | |
| | 1.0500 | 38.7715 | 1.6911 | | | | | | | | |
| | 1.1100 | 40.4578 | 1.6865 | | | | | | | | |
| 6 | 1.1500 | 42.1393 | 1.6815 | | | | | | | Druk per pipet 0.0871 mmHg | |
| | 1.2000 | 43.815(152) | 1.6759 | 0.3 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.04 | 0.1 | | |
| | 1.2500 | 45.4862 | 1.6710 | | | | | | | | |
| | 1.3000 | 47.1523 | 1.6661 | | | | | | | | |
| 7 | 1.3500 | 48.8132 | 1.6609 | | | | | | | Druk per pipet 0.0871 mmHg | |
| | 1.4000 | 50.455(690) | 1.6558 | 0.0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.0 | | |
| Manometercalibratie bij $T^\circ\text{K}$, $p = 2.874$ cm Hg. | | | | | | | | | | | |
| n | δ_2 (druk- verh.) | $i^2 - i_0^2$ gecorr. (m. amp.) ² | δ_1' (volgens 1° calibr.) | Correctie (‰) in $i^2 - i_0^2$ | | | | | | | $T/T_0 =$ δ_1'/δ_2 |
| | | | | I | II | III | IV | V | VII | to- taal | |
| 7 | 1.4000 | 26.389 | 0.68698 | — | + | + | + | — | + | + | 0.49070 |
| 8 | 1.6000 | 29.756 | 0.78505 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.57 | 1.6 | 0.49066 |
| 9 | 1.8000 | 33.110 | 0.88315 | 0.3 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.02 | „ | 1.6 | 0.49064 |
| 10 | 2.0000 | 36.451 | 0.98142 | 0.6 | 0.27 | 0.25 | 0.25 | 0.04 | „ | 1.6 | 0.49064 |
| 11 | 2.2000 | 39.773 | 1.07966 | 0.9 | 0.41 | 0.37 | 0.37 | 0.06 | „ | 1.7 | 0.49071 |
| 12 | 2.4000 | 43.085 | 1.17800 | 1.1 | 0.55 | 0.50 | 0.50 | 0.08 | „ | 1.7 | 0.49075 |
| | | | | 1.3 | 0.69 | 0.62 | 0.62 | 0.11 | „ | 1.8 | 0.49083 |

$T = 2.075^\circ\text{K}$; $p = 2.874$ cm Hg; $T - T_{1932} = 0.014$

calibraties opgenomen zien. De eerste werd verricht bij $T_0 = 4.228^\circ\text{K}$ ($p = 76.82$ cm Hg) met een zevental pipetten gas. Deze calibratie illustreert nog eens opnieuw (zie ook tabel XXII) de groote precisie, die men met den stookdraadmanometer onder de juiste omstandigheden kan bereiken. Deze calibratie zal niet nader behoeven te worden toegelicht, dit geschiedde reeds in § 5. Bij deze calibratie behooren de correcties I tot en met V. Zooals we in de tabel zien, gelden deze correcties relatief ten opzichte van den einddruk van deze calibratie. Vermelden we in het kort de beteekenis van elk dezer correcties.

I brengt den invloed van de adsorptie van helium op den binnenwand van het glazen thermometerreservoir in rekening (Hoofdstuk III, § 6). Er moest een schatting van de grootte van het adsorbeerende oppervlak worden gemaakt. Aangezien het glas een normale bewerking heeft ondergaan, en 1.0 maal het geometrische oppervlak zeker te klein, daarentegen 1.5 maal dit oppervlak zeker te groot zou zijn geweest, werd de factor 1.3 gekozen.

II houdt rekening met de afwijking van de AVOGADRO-schaal.

III is het gevolg van achterblijvend gas in het pipet, telkens bij het ledigen ervan. Bij de berekening van deze correctie mag het thermomoleculaire drukverschil in de vulcapillair niet vergeten worden.

IV verrekent de successievelijke verlaging van den pipetdruk onder invloed van het aftappen van gas uit het pipetreservoir, dat op constante temperatuur werd gehouden.

V houdt rekening met de verschillende niveauhoogten van het bad.

We verlaagden den dampdruk, na het verrichten van deze eerste calibratie bij $T_0 = 4.228^\circ\text{K}$, daarna tot 2.874 cm Hg. Om uit de verkregen drukverlaging de temperatuur, behoorende bij den dampdruk 2.874 cm Hg, te kunnen bepalen, moest rekening worden gehouden met de correcties I', II', V' en VI. Het is niet moeilijk in te zien, dat I en I' elkaars invloed grootendeels compenseeren, daarentegen II en II' elkaars invloed versterken. Correctie VI heeft betrekking op den invloed van het schadelijk volume (manometer, thermometer- en vulcapillair) op de bepaling van T bij 2.874 cm Hg.

Opnieuw werden nu achtereenvolgens nog vijf pipetten heliumgas, gelijke hoeveelheden als bij de eerste calibratie, in den thermometer binnengelaten. Men vindt deze tweede calibratie weer met bijbehorende correcties I tot en met V opgegeven. Deze correcties gelden nu relatief ten opzichte van den begindruk, zooals we zien. Samengeteld, en rekening gehouden met de correctie VII, die betrekking heeft op de overgang van

T_0 naar T , geeft dit de totale correctie, waarmee $i^2 - i_0^2$ in deze calibratie gecorrigeerd werd. Met deze korte toelichting omtrent de correcties, die, naar we zien, in het algemeen zeer klein zijn, moge hier worden volstaan.

In hoofdstuk V, § 2 is er reeds op gewezen, dat we met behulp van deze voortgezette calibratie in staat zijn, den invloed van de adsorptie op de bepaling van de temperatuur (T) grootendeels te elimineeren. In onze tabel hebben we bij elke verhooging van den druk in den thermometer met een pipethoeveelheid, de verhouding $T/T_0 = \delta_1'/\delta_2$, waarin δ_1' de drukverhouding volgens de eerste calibratie behoorende bij $i^2 - i_0^2$ is, opnieuw bepaald. Op grond van de zeer fraaie overeenstemming van deze serie waarden van T/T_0 mogen we hier besluiten, dat de correcties, die voor de adsorptie in rekening werden gebracht, juist waren. Wat de overige correcties betreft, bestond er veel minder twijfel over de juiste waarde ervan.

Uit de gemiddelde waarde $T/T_0 = 0.49072$ vinden we

$$T = 2.075^\circ\text{K}, p = 2.874 \text{ em Hg.}$$

De bijbehorende afwijking $T - T_{1932} = 0.014$ blijkt geheel in overeenstemming te zijn met de vorige metingen (fig. 24). Dit blijkt eveneens het geval met het vijftal punten, die bij deze meting op de gewone wijze werden gemeten, in de figuur aangeduid met zwarte stippen.

Als besluit van het gegeven overzicht kan worden verklaard, dat, alhoewel het beoogde doel, namelijk een precisie tot op 0.001 graad voor de temperatuurschaal over het gebied $4.2 - 1.1^\circ\text{K}$, ditmaal nog niet geheel bereikt kon worden, er alle reden is te verwachten, dat dit doel bij een herhaling te bereiken zal zijn. Het zal dan in de eerste plaats noodig zijn, het thermisch contact tusschen de vloeistof in het dampspanningsreservoirtje en het thermometerreservoir nog meer te verbeteren, bijvoorbeeld door plaatsing van het geheel in een dikwandige koperen omhulling. Ook is het gewenscht het metalen dampspanningsreservoirtje te vullen met kopergaas of dergelijke, hetgeen het ontstaan van temperatuurverschillen tusschen de bewegingloze vloeistoflaagjes in dit reservoirtje kan voorkomen. Het verdient voorkeur de hoeveelheid vloeistof in dit reservoirtje zooveel mogelijk te beperken. Verder is er al op gewezen, hoe het onrustig worden van de manometerinstelling beneden 1.5°K vermoedelijk zal kunnen worden voorkomen.

HOOFDSTUK VII.

Eenige toepassingen van de moleculaire warmtegeleiding en van de adsorptie in verband met de gasthermometrie.

§ 1. *De stookdraadthermometer als pendant van den stookdraadmanometer.*

De metingen over de temperatuurschaal beneden 4.2°K , verricht in 1929 en 1937, vormen samen met het onderzoek over het thermomoleculaire drukeffekt en over de adsorptie van gassen bij lage temperatuur tot op zekere hoogte een afgesloten geheel. Daarentegen zou het onderzoek over de moleculaire warmtegeleiding, samengenomen met het in Hoofdstuk V behandelde over gasthermometrische methoden, kunnen worden beschouwd als het begin van een nieuwe phase in de ontwikkeling van de heliumthermometrie beneden 4.2°K .

Het is wel duidelijk geworden, dat de „hydrodynamische” thermometer feitelijk niet het juiste instrument is voor het gebruik beneden 4.2°K (misschien is 20.4°K hier juister), maar dat we zullen moeten probeeren de moleculaire warmtegeleiding toe te passen. Vooral nu in het vorige hoofdstuk gebleken is, met welk een groote nauwkeurigheid we de warmtegeleiding hebben kunnen toepassen bij den stookdraadmanometer, rijst vanzelf de vraag, of we naast den stookdraadmanometer ook niet met evenveel succes een stookdraadthermometer zouden kunnen gebruiken. Deze thermometer was de laatste van de in Hoofdstuk V besproken groep. De belangrijke verbeteringen, die we bij de laatste metingen bij den hydrodynamischen thermometer aangebracht zagen, gingen eigenlijk al in deze richting. De thermometercapillair was aanmerkelijk ingekort, terwijl het manometerbad op een veel lagere temperatuur (76.5°K) dan vroeger (273.1°K) werd gehouden. Zouden we nu met deze beperkingen tot het uiterste gaan, d.w.z. de capillair geheel laten vervallen, en den manometer op de laagst mogelijke, dus op de te meten temperatuur brengen, dan is daarmee de overgang op den stookdraadthermometer feitelijk al gemaakt.

We vinden dezen stookdraad- of warmtegeleidingsthermometer in

fig. 21e afgebeeld met twee draden, den eenen met temperatuur T_0 , en den anderen met T_0' . Even goed zullen we kunnen volstaan met een enkelen draad, wanneer we dezen eerst instellen op T_0 en daarna nog eens op T_0' . Zelfs zouden we ons kunnen beperken tot instelling op T_0 alleen, mits we er dan maar voor zorgen, dat de druk in den thermometer gedurende de geheele metingen nauwkeurig op dezelfde waarde ingesteld gehouden wordt. Dit constant houden van den druk zou echter een probleem op zich zelf worden (thermomolekulaire drukverschil!), daarom verdient de eerste manier de voorkeur, want nu behoeven we er alleen maar voor te zorgen, dat de druk bij het overgaan van T_0 op T_0' onveranderd blijft. Dit laatste bereiken we reeds, wanneer we den thermometer dichtsmelten, na hem bij kamertemperatuur gevuld te hebben met een geringe hoeveelheid gas. Hieraan zou ik echter nog een opmerking willen toevoegen, er dreigt hier namelijk een gevaar, wanneer we deze methode zonder meer zouden willen toepassen.

Stel, we vullen den thermometer met een geringe hoeveelheid helium, bijvoorbeeld tot op 0.7 mm Hg bij 273.1°K. De druk zou bij 4.2°K ongeveer 10 μ Hg worden, tenminste indien er geen adsorptie van het heliumgas op den binnenwand van den thermometer zou optreden. Een groot gedeelte van het gas zal echter op den wand geadsorbeerd worden, maar het onaangenaamste is daarbij wel, dat de overblijvende hoeveelheid zeer sterk zal afhangen van de temperatuur beneden 4.2°K; het zou niet moeilijk zijn hiervan een ruwe schatting te geven, deze moge hier echter achterwege blijven. Het bezwaar is niet moeilijk te onderwerpen, door namelijk het effect zelf, ditmaal als belangrijk hulpmiddel voor de gasthermometrie, toe te passen. In het thermometertje monteren we een hulpdraadje, dat langs electrolytischen weg bedekt is met een dun laagje platinaspons. Dit kan bijvoorbeeld een platina WOLLASTON-draadje ter dikte van 5 μ zijn. Van te voren bepalen we, hoeveel helium zoo'n huidje bij 4.2°K kan opnemen als functie van den evenwichtsdruk. Daar de adsorptie (absorptie) en desorptie van het helium zich in zoo'n dun huidje nagenoeg momentaan instelt, evenals de temperatuur van het draadje, regelen we de temperatuur gemakkelijk zoodanig, dat de warmteafgifte van den meetdraad steeds dezelfde waarde krijgt, wanneer deze meetdraad op T_0 ingesteld wordt. Dit geeft geen extra werk bij het meten, want terwijl we anders den stroom van den meetdraad regelen, zoodat T_0 bereikt wordt, laten we nu dezen stroom constant, regelen echter met den hulpdraad den gasdruk zoodanig, dat de meetdraad op T_0 blijft.

Een andere omstandigheid, waarop we bij dezen thermometer moeten letten, is de invloed van de warmteafleiding door de einden van den meetdraad. We elimineeren deze afleiding door de einden op de gewone wijze, door twee draden van verschillende lengte te gebruiken, en te meten met het verschil der warmtehoeveelheden. De kortere draad moet daarbij nog voldoende lang zijn, zoodat het midden ervan dezelfde temperatuur krijgt als het midden van den langeren draad. Dit zal het geval zijn, wanneer ook bij den korten draad het warmtetransport door het gas het transport door de draadeinden ($\sim i_0^2$, in vacuum) in voldoende mate overtreft.

De hoeveelheid heliumgas moet anderzijds ook gering genoeg zijn, om bij de te meten temperaturen gebruik te mogen maken van de formule voor moleculaire warmtegeleiding. De correctiefactor $1 + kr/\lambda$ (zie Hoofdstuk IV, § 4; $k = \text{ca } 1.0$), die rekening houdt met het niet bereikt worden van den molekulairen toestand, treedt bij dit thermometer-principe, waarbij de verhouding van twee hoeveelheden warmte wordt gebruikt, bijna zonder verschil in teller en noemer op, en wordt dus vrijwel weggedeeld. Indien de druk 1μ Hg is, vinden we bij 4.2°K ongeveer $1 + r/\lambda = 1.001$ ($2r = 5 \mu$). Bij deze temperatuur hebben we aan dezen druk reeds ruim voldoende, om de warmtehoeveelheden tot op 1‰ nauwkeurig te kunnen meten. Dat deze metingen met de compensatiebank dienen te worden verricht, spreekt wel vanzelf.

Slechts beschik ik over een enkele oriënteerende proefmeting met dezen thermometer, verricht na de metingen over de temperatuurschaal beneden 4.2°K in 1937. Deze proefmeting wordt in de volgende paragraaf beschreven.

§ 2. *Proefmeting met een stookdraadthermometer in het gebied $12\text{--}20^\circ\text{K}$.*

De thermometer bestond uit een klein glazen buisje (ca 0.05 cm^3), bij kamertemperatuur gevuld met helium tot een druk van ongeveer 0.03 cm Hg . In het buisje waren twee WOLLASTON-draden, ongeveer 3 cm en 1.5 cm lang, uitgespannen (zie Hoofdstuk II, § 9). Beide draden waren als aangrenzende takken in een WHEATSTONE-brug, waarvan de beide andere gelijke takken zich buiten den cryostaat bevonden, opgenomen. Dat hier twee van de drie dunne koperen toevoerdraden elkaars invloed van den weerstand in den brug compenseerden, zal geen nadere toelichting behoeven. Met behulp van een weerstand, toegevoegd aan den

weerstand van den kortsten draad, kon bij evenwichtinstelling van den brug iedere gewenschte verhooging van de temperatuur aan beide draden worden gegeven.

Wanneer T_1 en T_2 de draadtemperaturen zijn op het oogenblik, dat de brug met toegevoegde weerstanden R_1 en R_2 ingesteld is, en i_1 en i_2 de daarvoor benoedigde stroomen, kunnen we de hoeveelheden warmte (verschiloeffekt), door de draden aan het gas afgegeven, voorstellen door

$$R_1 i_1^2 = \varepsilon_1 (T_1 - T) / \sqrt{T} \text{ en } R_2 i_2^2 = \varepsilon_2 (T_2 - T) / \sqrt{T}.$$

Om te mogen aannemen, dat $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, en dus

$$R_1 i_1^2 / R_2 i_2^2 = (T_1 - T) / (T_2 - T)$$

is het noodig te onderstellen, dat de thermische accommodatiecoëfficiënten, opgenomen in de constanten ε_1 en ε_2 , voor beide draadtemperaturen T_1 en T_2 gelijk zullen zijn. Hadden we waterstof in plaats van helium als thermometervulling gebruikt, dan zouden beide coëfficiënten gelijk aan de eenheid zijn geweest. Het betreft hier slechts een proefmeting, en indien voor T_1 en T_2 niet te ver uiteengelegen waarden worden gekozen, zal dit op het resultaat nauwelijks van invloed kunnen zijn.

TABEL XXX.

| Proefmeting met een warmtegeleidingsthermometer. | | | | | |
|---|-------------------|-------------------|---------------------------|-----------|-----------|
| Basispunten $\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 20.20^\circ\text{K}; R_1 = 8.00 \Omega. \\ T_2 = 24.26^\circ\text{K}; R_2 = 9.00 \Omega. \end{array} \right.$ | | | | | |
| T_w °K | i_1 (m.amp.) | i_2 (m.amp.) | $\frac{T_2 - T}{T_1 - T}$ | T °K | $T - T_w$ |
| 19.34 | 1.576 | 3.568 | 5.767 | 19.35 | + 0.01 |
| 18.76 | 2.028 | 3.737 | 3.820 | 18.76 | 0.00 |
| 18.24 | 2.333 | 3.867 | 3.090 | 18.26 | + 0.02 |
| 17.41 | 2.736 | 4.061 | 2.478 | 17.45 | + 0.04 |
| 16.41 | 3.140 | 4.270 | 2.080 | 16.44 | + 0.03 |
| 15.79 | 3.348 | 4.386 | 1.930 | 15.84 | + 0.05 |
| 14.42 | 3.736 | 4.604 | 1.709 | 14.47 | + 0.05 |
| 12.53 | 4.143 | 4.826 | 1.526 | 12.50 | - 0.03 |

In tabel XXX werd de eene basistemperatuur $T_1 = 20.20^\circ\text{K}$ bepaald uit de weerstandscalibratie van de draden, en de andere, $T_2 = 24.26^\circ\text{K}$, daarna vastgesteld door gebruik te maken van een bekende temperatuur 18.76°K . De toegevoegde weerstanden waren $R_1 = 8.00 \Omega$ en $R_2 = 9.00 \Omega$.

De gemeten temperaturen T ziet men vergeleken met T_w , bepaald met behulp van de dampspanning van de vloeibare waterstof, waarin het stookdraadthermometertje was geplaatst.

Zooals we zien, komen beide series temperaturen zeer behoorlijk overeen; gedeeltelijk kunnen de kleine verschillen nog op rekening worden gebracht van T_w , aangezien geen moeite is gedaan deze tot op 0.01°K nauwkeurig te bepalen.

§ 3. *Het reduceeren van vaste waterstof en vloeibaar helium met behulp van een adsorptiepomp; bepaling van een zeer laag gelegen dampspanningspunt van vaste waterstof.*

Het zou voor vele proeven van veel belang zijn, indien vaste waterstof (beneden 14.3°K) door afpompen op nog veel lagere temperaturen, dan we op normale wijze kunnen bereiken (ca 10°K), zou kunnen worden gebracht.

Beperken we ons tot het onderzoek over gassen, dan wijzen we bijvoorbeeld op het belang van het gebied $6-10^\circ\text{K}$ voor proeven over adsorptie van neon en waterstof. Veel gemakkelijker dan bij hogere temperaturen kunnen de adsorptie-isothermen in dit gebied opwaarts tot aan den verzadigingstoestand van het gas worden gemeten. Het is juist de kennis over het totale verloop van deze isothermen van begin tot eindpunt, welke ons brengt tot belangrijke conclusies over het adsorptiemechanisme, en eveneens over de geaardheid, en de absolute grootte van het adsorbeerende oppervlak.

De thermometrie behoeft ons in dit temperatuurgebied geen bijzondere moeilijkheden te geven, want zelfs in een zeer beperkte cryostaatruimte kan een stookdraadthermometer, zooals we dezen in de vorige paragraaf leerden kennen, uitstekend dienst doen. Bovendien kan hier de dampspanningskromme van vaste waterstof¹⁾ als secundaire thermo-

¹⁾ Er wordt vaak gedacht, als zouden in vaste waterstof, veel gemakkelijker dan in vloeibare waterstof, die men roeren kan, plaatselijke temperatuurverschillen kunnen ontstaan. Vloeibare waterstof geleidt de warmte in hoofdzaak door convectie, en het is dan ook mogelijk om zonder roeren een toestand te hebben, waarbij de onderste vloeistoflagen urenlang sterk onderkoeld blijven, vergeleken met de bovenste lagen. Bij vaste

metrieschaal in gebruik genomen worden, indien we daarbij de noodige voorzorgen in acht nemen met betrekking tot het thermomoleculaire drukeffect.

Vloeibaar helium wordt onder normale omstandigheden gereduceerd tot 1.0°K . Ook in dit geval zouden we de temperatuur van desnoods geringe hoeveelheden vloeistof liefst regelrecht door middel van afpompen nog aanmerkelijk willen verlagen. Afgezien nog van andere voorbeelden, zou het alleen reeds voor het onderzoek over de thermometrie, de dampspanningskromme van helium mede inbegrepen, belang hebben, te kunnen beschikken over een pompmethode, die dit presteeren kan.

Voor dit doel werd door KEESOM een kwikdiffusiepompe van groote capaciteit ontworpen, waarmee het gelukte een hoeveelheid vloeibaar helium (ca 5 cm^3) in een cryostaatje, dat omgeven was met vloeibaar helium van 1.7°K , af te pompen tot op ca 0.71°K (zie ook Hoofdstuk III, § 1)¹⁾.

We zullen thans het effect, te bereiken met deze methode, eens een oogenblik nader beschouwen.

Op het moment, dat de dampdruk van de kleine hoeveelheid vloeibaar helium (ca 5 cm^3) tot $3.6\ \mu\text{Hg}$ was gedaald, heerschte in de pompkap een druk van $0.75\ \mu\text{Hg}$. Rekenen we voor de temperatuur van het heliumgas in de pompruimte, daar waar het aangegrepen wordt door den kwikdamp, ruwweg 500°K , dan volgt voor de verhouding van de gasdichtheden in de pompruimte en boven de vloeistof $1/3300$. Op deze wijze werd weliswaar een enorm volume gas weggepompt — volgens de opgave 675 L per sec —, echter wegens den zeer lagen druk en de hooge temperatuur in de pompruimte nagenoeg zonder massa. Slechts een vergroting van de doorsnede van het bovendeel der verbindingsruimte tusschen cryostaatje en pomp zou hier nog verbetering kunnen brengen; praktisch is dit echter onuitvoerbaar.

Gelet op de aangegeven dichtheidsverhouding $1/3300$ is het plaatsen van een pomp met pompbuis in het omgevende vloeibare helium, zoodanig, dat beide geheel op lage temperatuur kunnen blijven, principieel meer verkieselijk, en dit is hier dan ook de eenige weg, om met behulp van afpompen tot nog lagere temperaturen te komen.

waterstof daarentegen zorgt de gasphase, die zich overal tusschen de zeer losse poreuze massa bevindt, voor een veel betere warmtegeleiding, bovendien zou hier echter iedere plaatselijke onderkoeling of overhitting onmiddellijk teniet gedaan worden door condensatie van den damp, of verdamping van de vaste phase.

¹⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden N^o, 219a.

Een dergelijke methode kan gemakkelijk verwezenlijkt worden door gebruik te maken van een adsorptiepomp, waaronder we zullen verstaan een reservoir, gevuld met een geschikt adsorbens, dat, bij lage temperatuur in contact gebracht met helium, dit gas zeer sterk zal adsorberen. Het mag voldoende bekend worden ondersteld, dat, evenals zuurstof en stikstof bijvoorbeeld beneden 90°K , dus in hun dampspanningsgebied, door een willekeurige vaste grenslaag sterk geadsorbeerd zullen worden tot hoogstens een monomoleculaire huid, dit eveneens gebeurt met neon en waterstof beneden 30°K , en tenslotte met helium beneden 5°K . Tijdens de adsorptiemetingen van helium op glas werd de adsorptie bovendien voor een kleine bekende hoeveelheid cocoskool bepaald. Ofschoon er thans betere koolpreparaten bestaan ¹⁾, kon berekend worden, dat 100 cm^3 cocoskool bij 1.5°K ruim 4 cm^3 vloeibaar helium kan opnemen, alvorens de evenwichtsdruk gestegen zal zijn tot $5\ \mu\text{ Hg}$.

De eenvoudigste opstelling, die men zich van de proef kan denken, zal bestaan uit een klein vacuumglaasje, dat men met behulp van een verbrijzelcapillair in verbinding kan stellen met het adsorptiereservoir. De verbrijzeling van de afsluiting gebeurt gemakkelijk met behulp van een dunne stift, die met haar bovineinde is bevestigd in een stuk gummslang, zoodat men deze stift van buitenaf kan bewegen. Kiest men deze stift van metaal, messing bijvoorbeeld, dan voorkomt de warmtegeleiding door deze stift de ongewenschte condensatie van vloeistof boven de afsluiting tijdens het vullen van het vacuumglaasje. Het zal niet noodig zijn deze methode nog nader toe te lichten.

Bepalen we ons thans tot de resultaten van een tweetal voorloopige proeven op kleine schaal, verricht met vaste waterstof. Deze proeven stelden mij tegelijkertijd in staat den warmtegeleidingsthermometer, dien we in de vorige paragraaf reeds bespraken, toe te passen voor het bepalen van een laag gelegen dampspanningspunt van vaste waterstof. Juist het geringe volume (0.1 cm^3) maakt dit nieuwe type gasthermometer uitermate geschikt voor thermometrie in een beperkte meetruimte, waarover we bij deze proeven beschikken.

Met behulp van een Mac-Leod bepaalden we den dampdruk in het bovineinde van een open buis (2.6 mm), waarvan het open benedeneinde reikte tot in de vaste waterstof in het vacuumglaasje.

Het vacuumglaasje en het adsorptiereservoir hadden hier een zeer beperkt volume, resp. 3 cm^3 en 50 cm^3 .

¹⁾ Misschien is silicagel hiervoor zeer geschikt.

Bij de eerste proef werd de temperatuur van het adsorptiereservoir op 12.5°K gehouden, en daalde de dampspanning van de vaste waterstof in het glaasje, na verbreking van de afsluiting, vrij snel van 2 cm Hg tot beneden 100 μ Hg, om daarna in drie uren tijds zeer langzaam te dalen van 80 tot 60 μ . Na vier uren was de geringe hoeveelheid waterstof, ondanks de aanwezigheid van den thermometer met vier dunne (0.1 mm) koperen toevoerdraadjes, nog steeds niet verbruikt, en daalde de temperatuur op het oogenblik van beëindiging van de proef nog steeds. Bij 73 μ Hg dampdruk werd de temperatuur vastgesteld op 7.75°K en bij 60 μ op 7.65°K.

Er moest voor het thermomoleculaire drukeffect een aanzienlijke correctie worden aangebracht, zooals dit te zien is in tabel XXXI, waarin de verschillende gegevens zijn ondergebracht.

TABEL XXXI.

| Bepaling van een zeer laag dampdrukpunt van vaste waterstof met een warmtegeleidingsthermometer. | | | | | |
|---|--------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|--------|
| Basispunten: $T_1 = 20.20^\circ\text{K}$; $T_2 = 24.26^\circ\text{K}$ Dampdrukbuis: $2R = 0.260$ cm | | | | | |
| Dampdruk ongecorr. (cm Hg) | Dampdruk gecorr. (cm Hg) | i_1^* (m. amp.) | i_2 (m. amp.) | $\frac{T_2 - T}{T_1 - T}$ | T °K |
| 2.09 | 2.09 | 4.143 | 4.826 | 1.526 | 12.50 |
| 0.0102 | 0.0073 | 4.092 | 4.443 | 1.326 | 7.75 |
| 0.0089 | 0.0060 | 4.062 | 4.406 | 1.3235 | 7.65 |
| 0.00105 | 0.00054 | — | — | — | (6.65) |

*) In verhouding daalt de druk in den thermometer nu sterker, dan $T_2 - T$ en $T_1 - T$ toenemen; bijgevolg dalen i_1 en i_2 thans (zie ook tabel XXX).

Achteraf is gebleken, dat het stalen kogeltje, gebruikt bij deze proef voor verbrijzeling van de afsluiting, den toegang tot het adsorptiereservoir ernstig versperd had gehouden, zoodat het gewenscht was de proef nog eens te herhalen, maar nu met de beschreven stift voor het verbrijzelen.

Bij de tweede proef daalde de dampspanning nog een factor 10 verder, nl. tot 5.4μ Hg. Helaas kon de temperatuur wegens een defekt in de thermometerschakeling ditmaal niet gemeten worden.

De door extrapolatie verkregen temperatuur 6.65°K is in tabel XXXI dan ook tussehen haakjes gezet.

Twee en half uur lang bleef deze minimumwaarde zeer goed constant; een stijging hebben we verder niet afgewacht. Na de proef was er van de 2 cm^3 waterstof slechts 0.75 cm^3 (als vloeistof gemeten) verdampt. De temperatuur van het adsorptiereservoir was bij deze proef 10°K , dus lager dan bij de eerste proef.

Gemakkelijk kan worden aangetoond, dat de limiet hier bepaald werd door den weerstand van de pompbuis. De verbrijzelecapillair was de nauwste plaats in deze buis; in deze vernauwing nam de stift bovendien nog eenige ruimte weg. Schatten we de resterende doorsnede ter plaatse op 0.15 cm^2 , en rekenen we, alsof we te doen hadden met de effusie door een opening in een tusschenschotje, waarbij eenerzijds de druk 5.4μ Hg, en anderzijds 0μ Hg in stand gehouden werd, dan vinden we voor het transport $0.15 \text{ } nv/4$ molekulen per sec., als v de gemiddelde molekulare snelheid bij 10°K is, en n het aantal molekulen per cm^3 aanwezig. Dit berekende transport komt overeen met 1.0 cm^3 vloeibare waterstof per uur. We hebben gemeten 0.3 cm^3 per uur; de factor 3.3 zullen we toeschrijven aan het feit, dat we eigenlijk het transport door een buisje met lengte 1 cm, in plaats van een opening hadden moeten rekenen, terwijl bovendien nog de resterende weerstand in de pompbuis tussehen dampspanningsbuis en vernauwing werd weggelaten. Het gevondene is geheel in overeenstemming met de vermelde omstandigheid, dat de dampdruk zelfs na uren nog geen neiging tot stijgen vertoonde, waaruit mag worden geconcludeerd, dat de evenwichtsdruk in de adsorptiepomp nog geenszins tot 5.4μ kon zijn genaderd. Dit aan te toonen was het doel van deze voorloopige proef.

In het kort wil ik hier nog een methode aangeven, volgens welke de adsorptiepomp eerst geheel tot haar recht kan komen. Fig. 25 zal deze methode voldoende verduidelijken.

Het vacuumglaasje is hier midden in de adsorptieruimte opgesteld, en staat nu in de meest direkte open verbinding met het omgevende adsorbens. Door de wijde buis (A), die tevens gelegenheid biedt voor het brengen van een meetapparatuur in het glaasje, kan de adsorptieruimte vooraf bij hogere temperatuur ontgast worden. Ondanks het vacuum kan het reservoir (B) later gemakkelijk door middel van con-

densatie met vloeibare waterstof of helium worden gevuld, daar het voldoende in thermisch contact met den wand (A) wordt gehouden.

Buitenom denken we ons de overgebleven cryostaatruimte gevuld met vaste waterstof of vloeibaar helium van lage temperatuur. Het

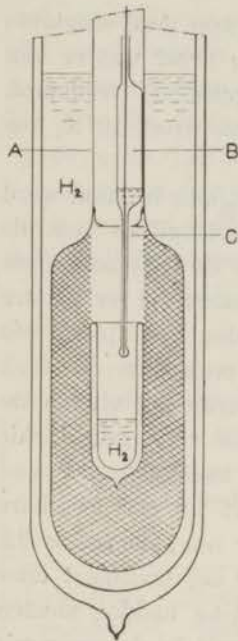


Fig. 25.

Adsorptiepomp voor het afpompen van kleine hoeveelheden vaste waterstof of vloeibaar helium tot zeer geringe dampdrukken.

dunne buisje (C) onder aan het reservoir (B) eindigt in een dunwandig glazen bolletje, dat op het gewenschte oogenblik gemakkelijk kan worden verbrijzeld met behulp van een staaldraad. Op dat moment spuit de vloeistof onder eenigen druk in het vacuumglasje, onderwijl reeds sterk afkoelende door verdamping. Vanaf dit oogenblik wordt de damp met groote snelheid door het omgevende adsorbens opgenomen. De pompbuis ontbreekt hier vrijwel geheel, en daarmee eveneens de bovenaangegeven limiet. Het komt er nu maar op aan, hoe snel de damp in het adsorbens zal kunnen diffundeeren. Bij de vorige proef was deze diffusiesnelheid zeker nog vrij ongunstig, daar gebruik was gemaakt van koolpastilles, ongeveer ter grootte van een erwt. De diffusiesnelheid zal zeker belangrijk kunnen worden opgevoerd, indien gebruik wordt gemaakt van dun koperfolie, bedekt met een laagje verharde pasta, waarin deze kool in gruisvorm verwerkt is (areeering).

We dienen bij deze proef te letten op den te bereiken lagen druk van den damp boven den inhoud van het vacuumglasje. Den vorigen keer kon zeker nog niet van een molekulairen toestand van den damp gesproken worden; de maximale gemiddelde vrije weglengte, die bereikt werd, was $\lambda = 0.2$ mm, hetgeen vergeleken met den diameter van de halsopening van het vacuumglasje nog veel te weinig was. Bij voortgezette daling van den druk zal het warmtetransport, door het dampkolommetje in de halsopening tegen de strooming van den damp in, niet langer constant blijven, maar steeds meer afnemen, en daarmee vervalt dan meteen een van de voornaamste oorzaken van de verdamping van de vaste stof of vloeistof in het glaasje.

Laten we de verbetering, die de methode ons kan brengen, eens probeeren te schatten.

We rekenen de halsopening van het glaasje thans vrij wijd, ca 4 cm², en onderstellen, dat bij deze zeer lage dampdrukken de molekulen vrijwel zonder onderlinge botsingen alleen maar door de halsopening naar boven kunnen gaan, en niet omgekeerd, verwaarloozen dus den gemiddelden evenwichtsdruk in de adsorptieruimte tegenover den dampdruk. Zeker zullen we de verdamping van de vaste waterstof niet te laag onderstellen, indien we de gemeten waarde 0.3 cm³ (vloeistof) per uur gebruiken. Gemakkelijk controleert men de volgende eenvoudige berekening van de gasdichtheid n ,

$$4 n v/4 = 0.3 \times 0.08 \times 6.10^{23}/2 \times 3600 = 2.10^{18}.$$

Daar $v = 1.7 \cdot 10^5 \sqrt{5/273}$ cm.sec⁻¹, vinden we

$$n = 8.10^{13} \text{ molekulen per cm}^3.$$

Voor het feit, dat n hier geen verzadigingsdichtheid is, daar het glaasje slechts afstaat en niet opneemt, zullen we ongeveer een factor 2 in rekening kunnen brengen, en vinden dan voor den dampdruk 0.08 μ Hg. Bereikten we bij de vorige proef 6.65°K, hier zou de temperatuur kunnen dalen tot 5.4°K.

De gegeven getallen dienden slechts ter oriëntatie, verdienen overigens dan ook geen al te hooge absolute waarde; daarvoor weten we nog te weinig van de dampspanningskromme van vaste waterstof.

Mits op de juiste wijze toegepast, zal de geschetste methode in vele opzichten belangrijke diensten kunnen bewijzen, en het zal zeker interessant zijn te onderzoeken, hoe laag we met vloeibaar helium op dezelfde wijze in de temperatuur kunnen afdalen; zeker mag nog een beter resultaat dan 0.70°K tegemoet worden gezien.

§ 4. *Opmerkingen over de gasthermometrie beneden 1°K.*

De meening, als zou de gasthermometrie beneden 1.0°K al zeer spoedig te kampen krijgen met het te laag worden van den druk van het heliumgas, dat ons nog ter beschikking blijft, zou zeker onjuist mogen worden genoemd. Weliswaar wordt de verzadigingsdruk van het helium al spoedig zeer gering, bijvoorbeeld nauwelijks 1 μ Hg bij 0.7°K, doch waar het op aan komt, dat is de dichtheid, en deze is in dat geval nog vrij groot. Deze dichtheid zou bijvoorbeeld nog veel te groot zijn, om in een capillair met een diameter van 0.1 mm den molekulairen toestand van het verzadigde heliumgas voldoende dicht te benaderen, want de

gemiddelde vrije weglengte in het gas is in dat geval nog slechts ca 0.2 mm.

Maar ook dan nog, wanneer de temperatuur, en daarmee in nog veel sterkere mate de dichtheid van het beschikbare helium, aanmerkelijk lager gekomen is, behoeven we ons, wat de gasthermometrie betreft, nog niet ongerust te maken over een dreigend tekort aan heliumgas. Het gaat er slechts om, de juiste methoden voor het meten te vinden.

Voor het meten van steeds kleinere elektrische stroomen kunnen we eerst gebruik maken van draaispoelinstrumenten, daarna is misschien een goede torsiegalvanometer noodig, vervolgens kunnen we nog overgaan tot statische methoden, waarbij we een condensator gedurende een zekeren tijd opladen met den te meten stroom, en als dit te onnauwkeurig wordt, kan de electronenteller tenslotte nog zeer nuttig dienst doen. Zoo is het hier ook met de methode voor het meten van drukken gesteld; bespreken we eens eenige voorbeelden.

Gasdrukken kunnen we eerst bepalen met den kwikmanometer, en als dit niet meer gaat, dan met den stookdraadmanometer. Wordt deze vanwege het geringe oppervlak van den draad te ongevoelig, dan kunnen we overgaan tot het meten van de enorm veel grootere warmtegeleiding tusschen evenwijdige plaatjes, die we bekende temperaturen geven. Om eenige ruwe schattingen te geven, mogen we verwachten, dat we met een stookdraadmanometer met een 10μ phosphorbronsdraad drukken ter grootte van $10^{-2} \mu$ Hg bij 0.7°K nog behoorlijk tot op 1 % nauwkeurig zullen kunnen meten. Met de plaatjesmethode komen we dan zeker tot $10^{-4} \mu$ Hg, dus nog een factor 10^{-2} verder. Zeer geschikt zouden we hierbij gebruik kunnen maken van supergeleidende draden (bijv. lood en tin), bevestigd op de beide plaatjes P_1 en P_2 (zie fig. 26a), wanneer we daarnaast op elk plaatje dan nog een niet supergeleidend stookdraadje (WOLLASTON-draadje) monteeren. Met behulp van de sprongpunten van de beide eerste draadjes kunnen we in dat geval de stookstroomen door de beide tweede draden zoodanig regelen, dat de plaatjes constant op 7.2°K (lood) en 3.71°K (tin) ingesteld blijven.

Wanneer de methode der moleculaire warmtegeleiding te ongevoelig wordt, kunnen we in de leer gaan bij de meettechniek der elektrische stroomen, en bijvoorbeeld probeeren de statische methode, waarbij gebruik wordt gemaakt van het opladen van een condensator, gaskinetisch te vertalen.

Bij de elektrische methode denken we ons een plaatcondensator van bekende capaciteit gedurende eenigen tijd opgeladen met den te meten

stroom, isoleeren daarna den condensator, vergrooten het verkregen potentiaalverschil door de platen grooteren onderlingen afstand te geven, meten dit verschil met een electrometer, en berekenen daaruit den opladingsstroom.

Bij het gas hebben we ook reeds kennis gemaakt met een condensator. Een reservoirtje, gevuld met een geschikt adsorbens, zal bij constant gehouden temperatuur meer gas opnemen, naarmate de druk bij het adsorptie-evenwicht vergroot wordt. Deze evenwichtsdruk komt overeen met het potentiaalverschil in het elektrische geval, en het verhoogen van de temperatuur met de vergrooting van den afstand der platen.

Wenschen we den druk van het verzadigde heliumgas te volgen tot uiterst lage waarden, waarbij we de temperatuur voorloopig magnetisch gemeten mogen denken, dan is de volgende methode, gebaseerd op de besproken analogie, wellicht zeer geschikt.

Het glazen reservoir *A* in fig. 26b draagt beneden een glazen buis *B*, en deze een zijbuis, waarin een weinig vloeibaar helium. Tusschen *A* en *B*, en onder aan *B*, bevinden zich platina cylindertjes, die zoodanig conisch toelopen, dat zij nauwkeurig passen op de conische uiteinden van een dunwandig metalen kokertje *D*. Dit kokertje heeft boven een klein rond openingetje van bekende doorsnede, terwijl de binnenwand bedekt is met een laagje adsorbens, een koolpasta bijvoorbeeld. In den stand I drukt het kokertje met het bovineinde in het slijpstukje, en staat dan in verbinding met *A*. In dezen stand I heeft het kokertje een goed warmtecontact met *A*, heeft dus dezelfde temperatuur, 20°K , waarbij vrijwel geen heliumgas op den glazen binnenwand van *A* geadsorbeerd kan worden, en evenmin op den binnenwand van het metalen kokertje. Van dezen toestand zullen we uitgaan.

Op het tijdstip t_0 laten we het kokertje snel overspringen in den

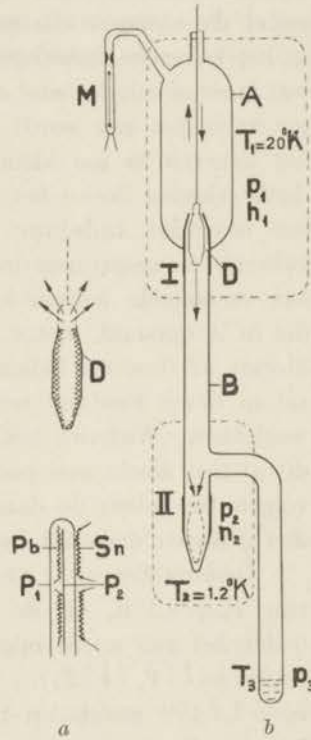


Fig. 26.

Apparaturen waarbij de moleculaire warmtegeleiding (fig. a) en de adsorptie (fig. b) worden toegepast voor het bepalen van zeer lage drukken.

stand II. Denken we het kokertje stevig tegen den bodem van B gedrukt, dan zal de temperatuur van het kokertje, dat een slechts zeer geringe warmtecapaciteit heeft, vrijwel momentaan dalen tot beneden 5°K , zoodat vanaf dit moment alle gasmolekulen, die door de kleine opening boven in het kokertje passeeren, vastgehouden worden. Of de temperatuur nu wat meer of minder snel zal dalen tot de eindtemperatuur T_0 , doet weinig ter zake, het gas wordt toch volledig opgenomen. Het openingetje in het kokertje is zoo klein gedacht, dat het opnemen van het gas geen drukverlaging boven het kokertje teweeg kan brengen. Na verloop van een bekenden tijdsduur t , bijvoorbeeld eenige minuten, laten we het kokertje terugspringen in den stand I. Het warmt nu op tot 20°K , en het verzamelde helium komt daarbij praktisch geheel vrij. Den druk, die in A ontstaat, meten we met een stookdraadmanometer M , en leiden hieruit af, hoeveel helium in den tijd t was geadsorbeerd. Natuurlijk zal in dezen toestand een gering deel van het gas door het slijpstukje weglekken. Wanneer het kokertje veerend drukt in dit slijpstukje, zou dit al zeer slecht geslepen moeten zijn, wil dit bezwaar ernstig zijn. We volgen bovendien de daardoor ontstane drukverlaging, en extrapolereen den gemeten druk tot het tijdstip $t_0 + t$.

Onderstellen we eens, dat de temperatuur van de vloeistof zal zijn $T_3 = 0.3^{\circ}\text{K}$, en de druk $p_3 = 10^{-5} \mu\text{Hg}$, dan is de druk, waaronder het gas wordt opgenomen bij $T_0 = 1.2^{\circ}\text{K}$, gelijk aan $2 \cdot 10^{-5} \mu\text{Hg}$ ($p_2/p_3 = \sqrt{T_2}/\sqrt{T_3}$). Voor de te bepalen gasdichtheid vinden we $n_2 = 1.6 \cdot 10^{11}$ molekulen per cm^3 , en voor het aantal molekulen in den tijd van 5 minuten opgenomen $9.5 \cdot 10^{14}$ (opening van het buisje 1 mm^2).

In het reservoir A met volume 10 cm^3 zullen we na de desorptie vinden $p = 0.2 \mu\text{Hg}$ (20°K). Deze druk is met den stookdraadmanometer M zeker nog behoorlijk te meten. Vervangen we den manometerdraad door de beschreven plaatjes, dan zouden we met deze methode kunnen gaan tot een dampdruk van $10^{-8} \mu\text{Hg}$.

Wanneer het metalen slijpstukje goed geslepen en gepolijst is, behoeft in dit geval zeker niet meer dan 1% per seconde weg te lekken; bovendien kan de manometeropstelling wel zoodanig worden ingericht, dat slechts enkele seconden voor het instellen noodig zijn.

Bleek de adsorptie eenerzijds voor de gasthermometrie een belemmering, welke ons dwong het moleculaire gebied van het heliumgas in gebruik te nemen, anderzijds mogen we in haar juist in dit gebied, hetwelk ook met recht het stralingsgebied van het heliumgas mag worden genoemd, een uiterst nuttig en veelzijdig hulpmiddel zien.

De moleculaire warmtegeleiding, de adsorptie, en het dampspannings-evenwicht voor heliumgas in onderling verband te onderzoeken, en dit onderzoek dienstbaar te maken aan het voortzetten van de gasthermometrie tot ver beneden 1°K , zal ongetwijfeld een even interessante als belangrijke opdracht zijn, een opdracht, waartoe dit hoofdstuk een voorbereiding beoogde te zijn.

SUMMARY.

This thesis deals with the establishment of the temperature scale for the liquid helium range and with researches on some subjects which are nearly connected with the gasthermometry in this region.

Chapter I gives a short account of the previous investigations on the vapour pressure curve of liquid helium, which formed the basis of the temperature scales of 1924 and 1932. An important difficulty in these measurements was caused by the thermomolecular pressure difference in the thermometer capillary, due to the considerable rarefaction of the helium gas in the thermometer. Not only in this respect but moreover for all those experiments, in which low pressures and low temperatures will be applied, knowledge of this effect became necessary. A short survey on the theory and the extensive experimental material obtained for helium and other gases is given in chapter II. The behaviour of this effect could be represented very well by means of formula 11. The chapter ends with a practical device for making a hot wire manometer (Wollaston wire) of very small volume.

When measuring temperatures below 1.3°K with a helium thermometer the influence of adsorption of helium upon the inner wall of the thermometer bulb becomes considerable. With respect to this effect we took at hand measurements on the adsorption of neon and helium on glass surfaces (Chapter III). Use was made of two gasthermometers, one filled with a large number of thin walled glass capillaries. As appears from fig. 16 it was found, that in increasing the pressure the covering of the wall proceeds regularly, and that complete covering with a monomolecular layer is reached at about the saturated vapour pressure. The adsorption isotherms for neon and helium are represented fairly well by the formulae on page 62 (neon) and 65 (helium).

Chapter IV deals with measurements on molecular heat conduction in the gases He, Ne, H_2 , and N_2 at 0°C , $70-90^{\circ}\text{K}$, and $10-20^{\circ}\text{K}$, using glass surfaces. As might be expected it was found, that the thermal accommodation coefficient a_1 becomes equal to unity in those regions of temperature, where the gases observed are considerably adsorbed by the glass surface. Use was made of a thin glass wire with a platinum perch, which enables the wire to be heated by means of an electrical current. An important result is that $a_1 = 1.00$ remains valid even when the glass surface covers itself with a monomolecular layer of the gas in question (we proved this with Ne and He). Since the rapidly increasing influence of the thermomolecular pressure effect, when measuring below 1°K , and still more the adsorption oblige to look for new methods in the gasthermometry, and since it may be possible to use molecular heat conduction for this purpose, the results are important for the gasthermometry.

Some new types of gasthermometers, based on the application of molecular heat conduction and further on the well known formula $p_1/p_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$, are discussed in chapter V. One of these thermometers is the gaskinetic analogon of the electrical thermocouple, another is the hot wire manometer, but now used as thermometer. The hot wire thermometer has been tested in the region 12—20°K (table XXX).

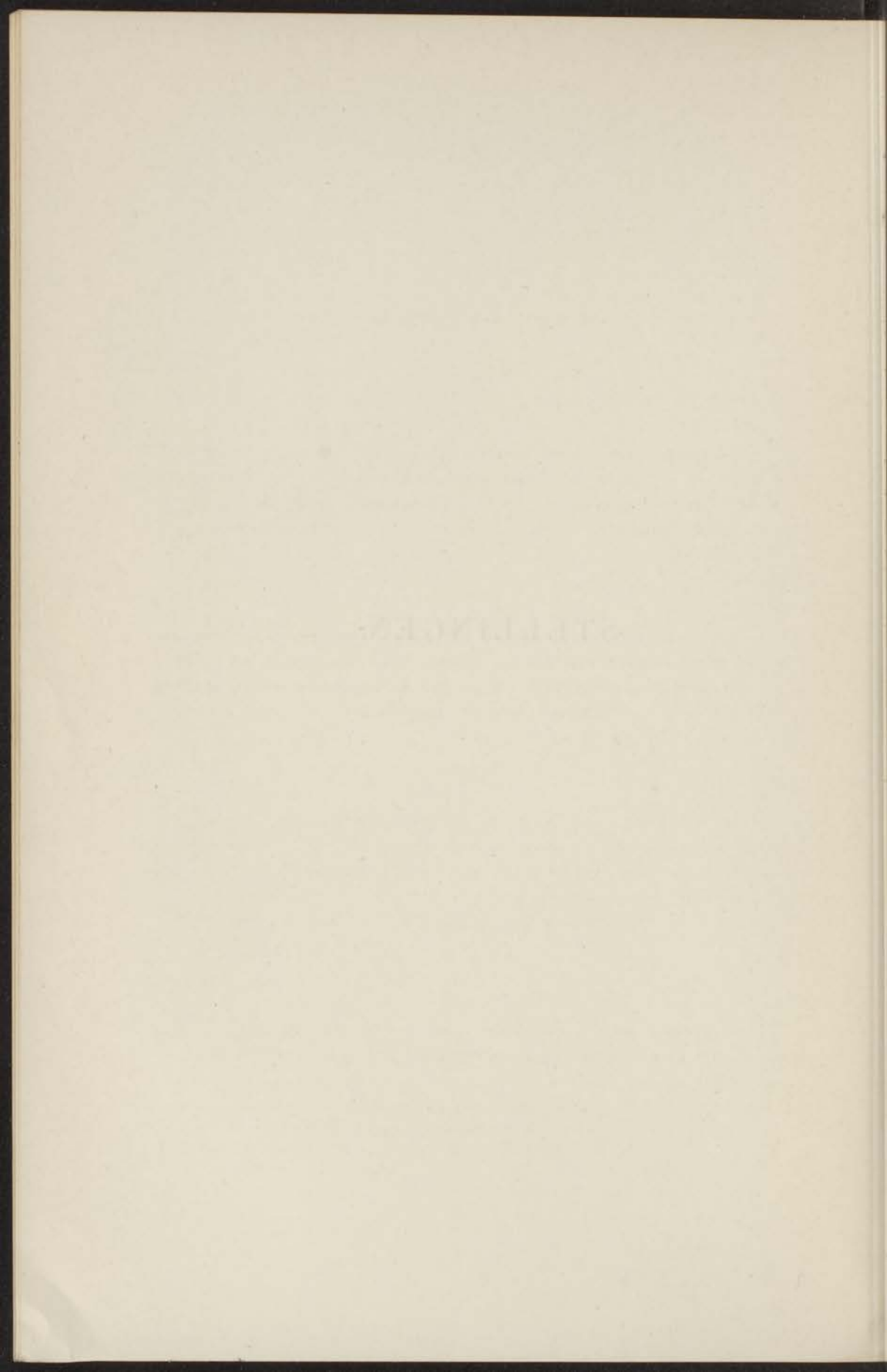
New measurements on the vapour pressure curve of liquid helium were performed in 1937. They are discussed in chapter VI. In comparing with the thermometer earlier used very considerable improvements could be applied. So the influence of the thermomolecular pressure effect, earlier very important, could be reduced to only a small correction. The boiling point of liquid helium was derived from the hydrogen boiling point and determined to lie at 4.216°K (table XXIII). The λ -point was also determined; we found $p = 3.83$ cm Hg, $T = 2.186^\circ\text{K}$ ($\pm 0.002^\circ$).

In chapter VII a method for obtaining very low temperatures of solid hydrogen and liquid helium by reducing the vapour pressure by means of an adsorption pump is proposed. Using such a pump we could reach a very low point of the vapour pressure curve of solid hydrogen (table XXXI). The temperature was measured by means of a hot wire thermometer.

Finally some remarks concerning the gasthermometry below 1°K are given and discussed it is, how to use the adsorption for measuring extraordinary low vapour pressures of the liquid helium.

Faint, illegible text covering the page, likely bleed-through from the reverse side. The text is too light to transcribe accurately.

STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

Het streven der gasthermometrie beneden het kookpunt van waterstof dient in de naaste toekomst te worden gericht op het vervangen van den „hydrodynamischen” heliumthermometer door een „molekulairen” gasthermometer (Hoofdstuk V, gasthermometrische methoden).

II.

In het algemeen beschouwd, zou het voor de standaardthermometrie beneden het kookpunt van helium bevorderlijk zijn, indien ook andere laboratoria, waar met vloeibaar helium geëxperimenteerd wordt, aandeel zouden nemen in het fundeeren van de gasthermometrie in dit gebied.

III.

De onderstelling van LANGMUIR, dat gasmolekulen, die bezette „elementary spaces” van het adsorbeerende oppervlak treffen, momentaan gereflecteerd worden, is in strijd met het waargenomen verloop der adsorptie-isothermen van neon.

I. LANGMUIR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **40**, 1361, 1918.

IV.

Het verdient geen aanbeveling, voor het meten van adsorptie-isothermen van gassen op een glasoppervlak gebruik te maken van geslepen en gepolijste glazen plaatjes.

I. LANGMUIR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **40**, 1361, 1918.

H. ZEISE, *Z.S. Phys. Chem.* **136**, 385, 1928.

A. VAN ITTERBEEK en W. VAN DINGENEN, *Physica* **8**, 631, 1937.

V.

Indien men de thermische accommodatiecoëfficiënt voor H_2 op Fe tusschen $2500^\circ K$ en $3500^\circ K$ aanneemt op ca. 0.2, vindt men bij berekening van de temperatuur van lichtende meteoren vrijwel de optisch gemeten temperatuur $3200^\circ K$.

VI.

ROBERTS wijst in zijn mededeelingen over metingen van thermische accommodatie van He op Wo op het bezwaar, dat de dunne wolframdraad bij kamertemperatuur onmiddellijk bedekt wordt met verontreinigingen. Men kan dit bezwaar echter gemakkelijk voorkomen.

J. K. ROBERTS, Proc. Roy. Soc. London (A) 135, 192, 1932.

VII.

Het is waarschijnlijk, dat de plastische eigenschappen van zeer zuivere bismuthkristallen bij zeer lage temperaturen door het aanbrengen van een magneetveld kunnen worden gewijzigd.

VIII.

Bij het evenredig verkleinen van de afmetingen der electroden van een radiolamp blijven de statische karakteristieken ongewijzigd. Dit geldt ook voor de dynamische karakteristieken, mits de trillingstijden van de toepaste wisselspanningen evenredig worden verkleind. Bij toepassing voor korte golf dient men deze afmetingen derhalve evenredig met de golflengte te verkleinen, opdat de gunstige eigenschappen van de lamp behouden blijven.

IX.

Bepaalt men T_{smelt} , uit de formule van LINDEMANN $\theta_0 = 134 T_s \cdot A^{-1/2} V^{-1/3}$, dan vindt men voor helium een temperatuur, welke in orde van grootte overeenkomt met die van het λ -punt.

X.

De methode, volgens welke BARNES de totale straling van gepolijst nikkel bij hoge temperatuur heeft gemeten, is ondoelmatig.

B. T. BARNES, Phys. Rev. 34, 1026, 1929.

XI.

Uit de tabellen, die ZWIKKER voor de totale straling van wolfram en molybdeen heeft gegeven, blijkt, dat de exponent n in $\eta = \text{const. } T^n$ voor beide metalen tot 2000°K vrijwel gelijk is aan 4.75. Door $n_{\text{Mo}} = 5.08$ aan te nemen, kent ZWIKKER aan zijn getallen boven 2000°K in verhouding te hoge waarde toe.

C. ZWIKKER, Physica 5, 249, 1925 (Wo), en
7, 189, 1927 (Mo).

XII.

De exponent n in de formule voor de totale straling van gepolijste metaaloppervlakken $\eta = \text{const. } T^n$ blijkt voor die metalen, van welke de totale straling nauwkeurig gemeten is, namelijk Pt, Wo, Mo, Ni, en Cu binnen de waarnemingsfouten gelijk te zijn aan $4.75 (\pm 0.03)$.

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

Second block of faint, illegible text in the upper middle section.

Third block of faint, illegible text in the middle section.

Fourth block of faint, illegible text in the lower middle section.

Fifth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

