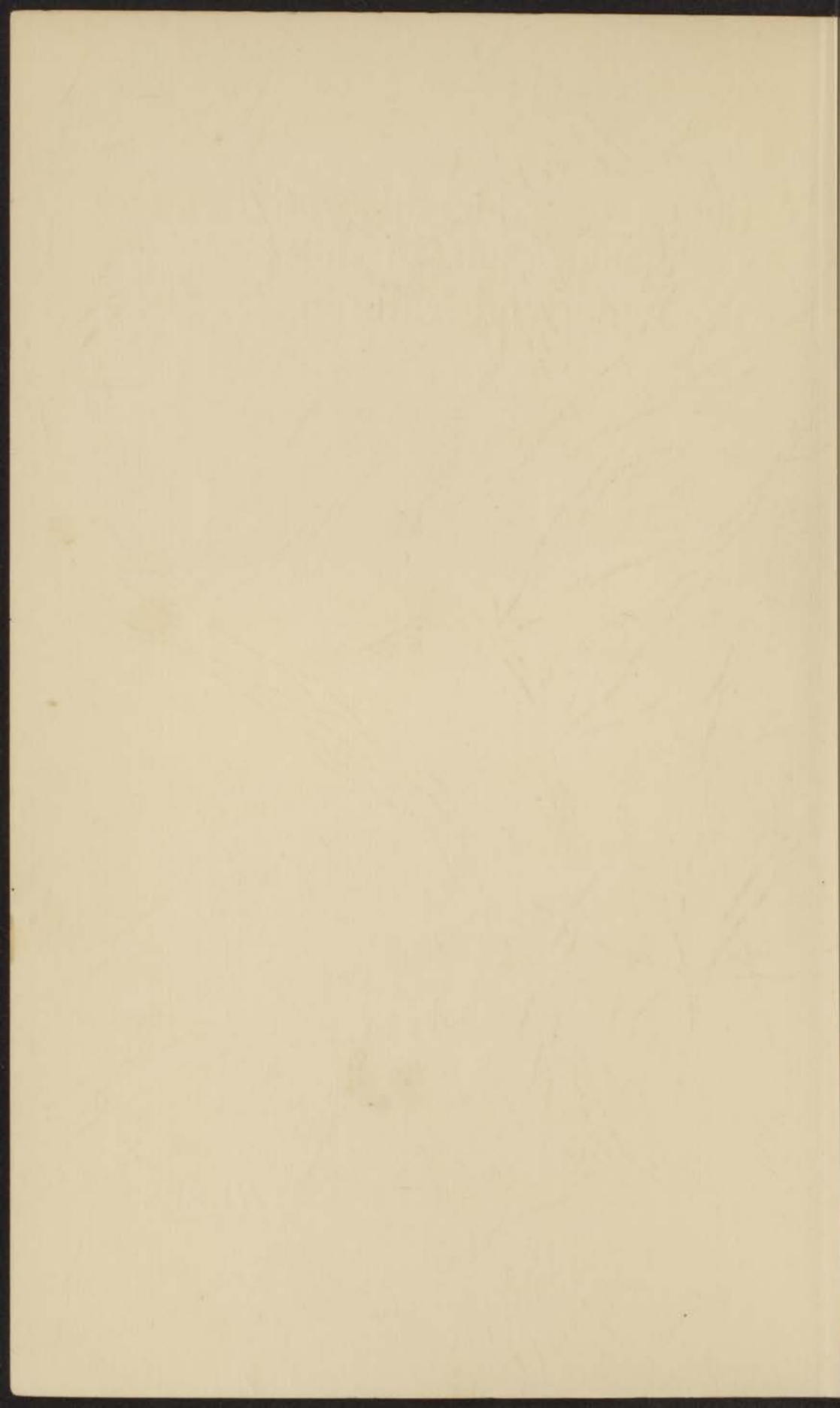


KRAMERS

Metingen over de adsorptie van
eenige gassen bij
lage temperaturen



J. SCHWEERS



METINGEN OVER DE ADSORPTIE VAN EENIGE
GASSEN BIJ LAGE TEMPERATUREN.



kast dissertaties

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY



METINGEN OVER DE ADSORPTIE VAN EENIGE GASSEN BIJ LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVER-
SITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN
WAARNEMENDEN RECTOR MAGNIFICUS
DR W. VAN DER WOUDE, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
DINSDAG 18 NOVEMBER 1941
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHANN SCHWEERS

GEBOREN TE ROTTERDAM



AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN VERLOOFDE

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS
1009 BROADWAY

Bij het voltooiën van dit proefschrift betuig ik mijn dank aan de Hoogleraren, Lectoren en Docenten der Wis- en Natuurkundige Faculteit, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In het bijzonder dank ik U, Professor Keesom, voor Uw leiding bij mijn experimenteele werk en Uw welwillende critiek bij de samenstelling van dit proefschrift.

Zeër erkentelijk ben ik U, Professor de Haas, voor Uw bereidwilligheid, om bij verhindering van Professor Keesom, als mijn promotor te willen optreden.

INHOUD.

Inleiding	Blz. 1
---------------------	--------

HOOFDSTUK I.

Algemeene beschouwingen	6
-----------------------------------	---

HOOFDSTUK II.

Experimenteel onderzoek	29
-----------------------------------	----

HOOFDSTUK III.

Experimenteele resultaten	46
-------------------------------------	----

HOOFDSTUK IV.

De adsorptie-energie	73
--------------------------------	----

HOOFDSTUK V.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof en in neon	96
Literatuur	109
Stellingen	111

INLEIDING.

In de nabijheid van het grensvlak tusschen vaste of vloeibare en gasvormige media kunnen gassen zich onder geschikte omstandigheden verdichten. Dit verschijnsel, tezamen met andere, welke hieruit volgen of hiermede zeer nauw samenhangen, vormt het onderwerp van talrijke onderzoekingen, zoowel op het terrein van de natuurkunde als op dat van de scheikunde.

De omstandigheden, waaronder deze verschijnselen zich voordoen, zijn zeer verschillend. Men wist reeds lang dat sommige lichamen met een poreuze structuur zooals houtskool, meerschium, gedroogde gels e. d. in staat zijn zeer groote hoeveelheden gas op te nemen. In 1777 gaven *Scheele* (1) en onafhankelijk van hem *Fontana* (2) een eerste beschrijving van dit verschijnsel. Later vond men dat gassen zich ook aan de grens van lichamen met een, althans schijnbaar, glad oppervlak zooals glas en metalen kunnen verdichten.

De *Saussure* (3) merkte het eerst op, dat deze opname of verdichting van gassen met een zeer belangrijk neveneffect, n.l. met een warmteontwikkeling, gepaard gaat.

We zullen thans in het kort verschillende manieren bespreken waarop de verdichting of opname van gassen, in het bijzonder aan een grensvlak tusschen een gasvormige- en een vaste phase, tot stand kan komen. Daarbij zullen wij ten deele de nomenclatuur gebruiken, welke door *Mc. Bain* (4) en *Zsigmondy* (5) werd gekozen en welke door *Hüeckel* (6) in zijn bekend werk „*Adsorption und Kapillarkondensation*” en door *Freundlich* (7) in „*Kapillarchemie*” is gevolgd.

Allereerst noemen wij het geval, dat voor de scheikunde van belang is en waarbij tusschen de gasmoleculen en de moleculen van het vaste adsorbeerende lichaam een chemische verbinding ontstaat. Deze chemische reactie kan zich tot de bovenste lagen

van het vaste lichaam beperken, maar het is ook mogelijk dat deze reactie zich, indien het reactieproduct de gasvormige component doorlaat, tot dieper liggende lagen in de vaste stof voortzet. Tevens kan het voorkomen, dat de aan het grensvlak verdichte gassen met elkaar reageeren. Deze groep van verschijnselen wordt met de naam „*Chemosorptie*” aangeduid, en speelt een belangrijke rol bij het ontstaan van oppervlakte-oxyden en bij katalytische werkingen.

Vervolgens is het mogelijk, dat de moleculen van het gas in de vaste phase binnendringen en daarin een „vaste oplossing” vormen. Indien dit verschijnsel niet met oppervlakte-effecten gepaard gaat, spreekt men van „*Absorptie*”. Een bekend voorbeeld hiervan is de opname van waterstof door palladium.

Dan bestaat er een zeer belangrijke groep van verschijnselen, waarbij gassen zich in de onmiddellijke nabijheid van het oppervlak of aan de wanden van fijne kanaaltjes in de vaste stof verdichten, zonder evenwel in de vaste stof binnen te dringen, terwijl er ook geen condensatie van het gas tot vloeistof in bovengenoemde kanaaltjes plaats vindt. Deze verschijnselen worden met de naam „*Adsorptie*” betiteld. Het lichaam, dat een gas aan zijn oppervlak kan verdichten, wordt het „*Adsorbens*” genoemd. In afwijking van de nomenclatuur van Mc. Bain en Zsigmondy noemen wij het gas dat geadsorbeerd is het „*Adsorptum*”, en het gas dat geadsorbeerd moet of kan worden het „*Adsorbendum*”.

Tenslotte is het mogelijk dat het gas in nauwe poriën van het adsorbens tot vloeistof wordt verdicht, waarbij moet worden opgemerkt, dat het adsorbendum tengevolge van de capillaire krachten in de poriën reeds kan condenseeren bij een gasdruk in genoemde poriën, welke kleiner is dan de waarde van de verzadigde dampspanning bij de desbetreffende temperatuur. In dit laatste geval spreekt men van „*Capillaire condensatie*”.

In de gevallen waarin men niet weet onder welke groep de besproken verdichtingsverschijnselen vallen spreekt men kortweg van „*Sorptie*”.

Uit deze opsomming van de mogelijkheden, welke tot verdich-

ting van gassen aan een grensvlak kunnen leiden, blijkt reeds dat het onmogelijk is dit geheele complex van verschijnselen van één gezichtspunt uit te beschrijven en te verklaren. De natuurkunde stelt het meeste belang in de adsorptie en de absorptie van gassen, welke gevallen ook meestal het eenvoudigst zijn te behandelen. Nu komt het evenwel dikwijls voor, dat zoowel adsorptie als absorptie naast elkaar optreden. Wanneer het dan mogelijk is de grootte van het oppervlak en van het volume van het sorbens onafhankelijk van elkaar te veranderen, kunnen in principe de adsorptie en absorptie van elkaar gescheiden worden. In de practijk is dit meestal zeer moeilijk; dan is het echter dikwijls mogelijk uit de snelheid, waarmede het proces van gasopname verloopt, een conclusie te trekken of men met een adsorptie- dan wel met een absorptieproces te doen heeft. Bij de opname van waterstof door kool kon M. c. B a i n (8) aantonen dat zich naast elkaar twee processen afspeelden: het eene, het adsorptieproces, verliep snel (in enkele minuten), terwijl het andere, het absorptieproces, tengevolge van de kleine diffusiesnelheid van gassen in een vast lichaam, zeer langzaam (in eenige uren) verliep.

Om nu bij adsorptieprocessen de grootst mogelijke zekerheid te hebben, dat niet tegelijkertijd chemisorptie of capillaire condensatie zal optreden, moet chemisorptie vermeden worden door met adsorbentia en adsorbenda te experimenteren, welke voor zoover bekend, niet met elkaar reageeren, of moeten de experimenten bij zulke lage temperaturen verricht worden, dat van het optreden van chemische reacties geen sprake zal kunnen zijn. Om de mogelijkheid van het optreden van capillaire condensatie te verhinderen dienen als adsorbentia lichamen met niet poreuze structuur, dus lichamen met, zoo mogelijk, volkomen gladde oppervlakken gebruikt te worden.

Het aantal onderzoekers, dat met kool of met een andere poreuze stof als adsorbens heeft geëxperimenteerd, is zeer groot. De redenen waarom zij dit deden liggen voor de hand: tengevolge van het grootte inwendige oppervlak is het adsorptievermogen van dergelijke poreuze stoffen zeer aanzienlijk, zoodat het mogelijk is

bij relatief hoge temperaturen als adsorbenda gassen te gebruiken, welke bestaan uit moleculen van zeer eenvoudige samenstelling zooals stikstof, argon, neon en helium. Bovendien interesseert de techniek zich meestal sterk voor dergelijke belangrijke onderzoekingen, in verband met de praktische resultaten op het gebied van zuiveren van gassen, fabricage van gasmaskers. In het proefschrift van *Modderman* (10) vindt men een zeer goede samenvatting van de meeste van deze experimenten, terwijl tevens in het reeds vermelde werk van *Hückel* (6) de meest interessante gevallen zijn samengevat en behandeld.

Na de eerste experimenten van *Langmuir* (9) over adsorptie op gladde oppervlakken zijn er betrekkelijk weinig goede experimenten op dit gebied verricht. Zonder volledig te kunnen zijn noemen wij van deze laatste de proeven van *Zeise* (11), *Keesom* en *Schmidt* (12), *De Boer* en medewerkers (13) en *Roberts* (14).

In dit proefschrift worden eenige experimenten behandeld, welke zijn verricht over de adsorptie:

- a) van eenvoudig samengestelde gassen bij lage temperaturen, zoodat chemisorptie uitgesloten geacht moest worden.
- b) bij evenwichtsdrukken welke als regel veel lager waren dan de verzadigde dampspanning van het adsorbendum bij de desbetreffende temperatuur, zoodat het optreden van capillaire condensatie kon worden vermeden (hetgeen uit de vorm van de adsorptie-isotherm bleek),
- c) op gladde oppervlakken, en in eenige gevallen op homogene, gladde oppervlakken.

Bij de bespreking van de resultaten kwamen belangrijke vraagpunten aan de orde, o. m. over de bedekking van het adsorbens met een mono- of een multimoleculaire laag, over de geldigheid van de formule van *Langmuir* voor de adsorptie-isotherm in het geval dat de adsorbeerende wand volkomen homogeen is, over de behandeling van het adsorptievraagstuk met behulp van *Van*

der Waals-krachten, over de kwestie of de adsorptie-energie al of niet van de temperatuur afhankelijk is.

Tenslotte zijn er in het laatste hoofdstuk eenige metingen over thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof en neon behandeld, welke metingen in verband met een nauwkeurige berekening van de resultaten van de adsorptiemetingen noodzakelijk waren.

HOOFDSTUK I.

Algemeene beschouwingen.

§ 1. *Behandeling van de aard van de krachten waardoor adsorptie wordt veroorzaakt.*

In de inleiding is reeds vermeld, dat uit een uitgebreid complex van verschijnselen, waarbij een concentratieverandering aan de grens tusschen twee fasen optreedt, de adsorptie en wel op een glad adsorbens, in dit proefschrift nader zal worden behandeld.

Adsorptie van gassen vindt plaats tengevolge van zekere aantrekkende krachten, welke het adsorbens op het adsorbendum uitoefent. Omdat de aard van deze krachten zeer verschillend is, kan en moet het adsorptievraagstuk van verschillende gezichtspunten uit worden bestudeerd. De adsorptie van gassen kan al naar gelang van de aard van het adsorbens en het adsorbendum, die uit ionen, atomen of uit moleculen (deze laatste al of niet met permanente dipolen) kunnen bestaan, op verschillende manieren tot stand komen.

Het is niet de bedoeling de verschillende oorzaken waardoor adsorptie kan optreden hier uitvoerig te behandelen. Wij geven er hier een korte opsomming van, en zullen in veel gevallen kunnen volstaan met naar de auteurs van bepaalde theorieën te verwijzen; bovendien geeft J. H. de Boer (13) een zeer duidelijk overzicht van de verschillende gevallen welke zich kunnen voordoen.

a. Adsorptie van ionen aan een kristaloppervlak.

Het electriche veld, hetwelk de ionen van een kristal in de onmiddellijke nabijheid van het oppervlak teweegbrengen, is zeer sterk, maar met toenemende afstand van het oppervlak neemt de

veldsterkte zoo snel af, dat deze op een afstand ter grootte van de roostereconstante a van het kristal practisch kan worden verwaarloosd. Hückel (6) toonde aan, dat op een afstand r zeer dicht bij het oppervlak ($r/a \ll 1$), de elektrische veldsterkte wordt gegeven door:

$$E = \frac{e}{r^2},$$

waarin e de lading van het ion voorstelt, terwijl voor afstanden $r \geq a/2$ de veldsterkte wordt gegeven door:

$$E \approx \frac{e}{a^2} \cdot 2\pi \cdot 16 \cdot e^{-2\pi\sqrt{2} \cdot r/a},$$

welke voor $r > a$ uiterst klein is.

Dientengevolge is de bindingsenergie van een ion, dat aan een kristaloppervlak wordt geadsorbeerd, vrij klein. Wanneer het ion echter aan scherpe kanten en zeer speciaal aan hoekpunten van een kristal wordt geadsorbeerd zal de bindingsenergie veel grooter zijn, omdat dan de afstootende werking van ionen, welke rondom het adsorbeerende ion gelegen zijn, tengevolge van hun naar verhouding veel grootere afstand bijna geheel te verwaarlozen is.

b. Adsorptie van moleculen met een permanente dipool aan een kristaloppervlak.

Bezitten de moleculen van het adsorbendum een permanente dipool, dan worden zij in het inhomogene veld van een kristal gericht en aangetrokken. De bindingsenergie van een ion en een molecuul met permanente dipool μ hangt af van de hoek φ , welke de dipoolas met de verbindinglijn van ion met dipoolmolecuul maakt, dus van de *oriëntatie* van het geadsorbeerde molecuul.

Deze bindingsenergie wordt gegeven door:

$$E = \frac{e\mu}{r^2} \cdot \cos \varphi.$$

Wanneer nu een ion zoo'n dipoolmolecuul heeft geadsorbeerd, beteekent dit dat de dipoolas t. o. v. het adsorbeerende ion gunstig georiënteerd is, dus dat φ klein is. Dan zal evenwel de hoek van de dipoolas t. o. v. de omringende ionen ongunstig zijn ingesteld, zoodat hun afstootende werking in verhouding tot de aantrekkende van het adsorbeerende ion klein is. De onder *a* genoemde specifieke attractie van kanten en hoeken is dus voor een ion—dipool werking veel minder karakteristiek dan voor een ion—ion werking.

c. Adsorptie door een adsorbens bestaande uit moleculen met permanente dipolen.

In vele gevallen bestaat het oppervlak van het adsorbens uit moleculen, welke een permanente dipool bezitten. Wanneer nu het adsorbendum uit dipoolmoleculen bestaat komt de adsorptie tot stand door de elektrische aantrekking van de dipoolmoleculen van het adsorbens en die van het adsorbendum.

In het kader van adsorptie tengevolge van zuiver elektrische krachtwerkingen staat ook de binding van moleculen zonder elektrische dipool aan een oppervlak, bestaande uit ionen of moleculen met permanente dipolen. Het molecuul van het adsorbendum wordt door het adsorbens gepolariseerd en aangetrokken, zoodat adsorptie kan plaatsvinden.

Voor een uitvoerige behandeling van bovenstaande problemen willen wij naar Hückel (6), Jaquet (15), Iiin (16), De Boer (13) verwijzen, die het adsorptievraagstuk speciaal van dit electrisch gezichtspunt uit hebben bestudeerd.

§ 2. *Adsorptie tengevolge van Van der Waals-aantrekkingskrachten.*

Het tot stand komen van adsorptie moet in een groot aantal processen, waarin uitgesproken elektrische werkingen, zooals deze onder *a*, *b* en *c* zijn genoemd, niet voorkomen, met behulp van de Van der Waals-aantrekkingskrachten worden verklaard.

Omdat in de door ons verrichte experimenten de adsorptie zeer waarschijnlijk door deze krachten werd veroorzaakt, zullen wij hieraan een aparte paragraaf wijden.

Een molecuul zonder permanente dipool is, gemiddeld over een lange tijd, electrisch volkomen neutraal. Gedurende uiterst korte tijdsintervallen, van de orde van grootte van de omloopstijden van de electronen om de kern, is dit echter niet het geval: in deze korte periode vallen de zwaartepunten van positieve en negatieve ladingen in het atoom niet samen. Dit voortdurend veranderlijke electrische veld induceert in een ander molecuul een eveneens voortdurend veranderlijke dipool, waardoor een blijvende aantrekking tusschen hen wordt tot stand gebracht.

F. London (17) heeft in een benaderingsformule de wisselwerkingsenergie tusschen twee moleculen of atomen i en k op grond van deze z.g. Van der Waals-krachten berekend en voorgesteld door de formule:

$$E_{i,k} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_i \alpha_k}{r^6} \cdot \frac{J_i J_k}{J_i + J_k} \quad (1)$$

Hierin is r de afstand van de centra van de moleculen, α_i resp. α_k hun polariseerbaarheid, terwijl J_i resp. J_k uit de kennis van de dispersiekrommen, dus uit zuiver optische gegevens bij benadering zijn af te leiden. In het algemeen kan men voor deze energieën de ionisatiespanning nemen.

In de door ons uitgevoerde experimenten werden uitsluitend waterstof, neon en helium als adsorbendum gebruikt, welke twee laatste gassen al zeer slechts te polariseeren zijn.

Als adsorbentia werden gebruikt glas, en huidjes van waterstof, neon, zuurstof en stikstof, welke op glas waren aangebracht. Het bij deze experimenten gebruikte Thüringer glas bestaat uit 66 % siliciumdioxyde en verder uit oxyden van aluminum, natrium, kalium, calcium en ijzer. In een dergelijke inhomogene substantie zullen ongetwijfeld een groot aantal electrische dipolen voorkomen. Volgens de opvatting van Salmang (18) is elk siliciumatoom door vier zuurstofatomen omgeven, waardoor een symmetrisch geheel ontstaat, zoodat dientengevolge van een zeer groot deel van het glasoppervlak geen dipoolkrachten zullen uitgaan.

De als adsorbens gebruikte gashuidjes konden misschien een zwak dipoolkrachtveld bezitten, hetwelk kon worden veroorzaakt door polarisatie van de moleculen van deze twee à drie molecuul-lagen dikke gashuidjes door de onderliggende glaswand.

Naast de Van der Waals-aantrekking kon dus in de door ons verrichte experimenten de adsorptie alleen worden veroorzaakt door de wisselwerking tusschen moleculen met permanente of geïnduceerde dipolen en moleculen met geïnduceerde dipolen.

Lennard-Jones en Dent (19) hebben echter berekend, dat de aantrekking tusschen dipoolmoleculen en moleculen met geïnduceerde dipolen, bij een glad oppervlak zonder actieve plaatsen, als regel kleiner is dan de Van der Waals-aantrekking.

Wij meenen daarom, dat in de door ons verrichte experimenten de adsorptie voornamelijk door de Van der Waals-aantrekking tusschen de moleculen van het adsorbens en het adsorbendum is tot stand gekomen.

In tegenstelling met de adsorptie van ionen aan kristaloppervlakken neemt bij de Van der Waals-adsorptie de bindingsenergie niet zoo sterk met toenemende afstand tot het adsorbeerend oppervlak af. Hoewel de energie tusschen twee atomen of moleculen volgens London (17) kan worden geschreven als:

$$E_{i, k} = -\frac{C}{r^6}, \quad (2)$$

(C is een constante, vgl. pag. 9).

zoodat deze dus met de zesde macht van de afstand afneemt, zal de bindingsenergie van een atoom of molecuul dat wordt geadsorbeerd, en dus door alle atomen van het adsorbens wordt gebonden, met een lagere macht van de afstand afnemen. Tengevolge van de additiviteit van de Van der Waals-krachten (17) is deze bindingsenergie te berekenen door de wisselwerkingsenergieën tusschen een molecuul of atoom van het adsorptum en elk atoom van het adsorbens te sommeren.

London en Polanyi (20) berekenden deze bindingsenergie bij adsorptie aan een chemisch homogene wand, waarbij zij de moleculaire structuur van de wand verwaarloosden, zoodat zij de

sommatie van de krachten door een integratie over het geheele volume van het adsorbens vervingen. Zij vonden de volgende uitdrukking voor de bindingsenergie:

$$E = \iiint \frac{C}{r^6} \cdot N_1 \cdot dv = \frac{N_1 \pi C}{6} \cdot \frac{1}{d^3}. \quad (3)$$

Hierin is $d = (d_1 + d_2)/2$, d_1 en d_2 stellen resp. de diameters van een molecuul van het adsorptum en van een molecuul van het adsorbens voor; N_1 is het aantal atomen van het adsorbens per cm^3 .

L o n d o n (17) heeft de uitkomst van formule (3) vergeleken met de adsorptie-energieën, welke uit metingen over de adsorptie van He, N_2 , A, CO, CH_4 en CO_2 (6, 21, 22) aan kool waren afgeleid. Hij vond een goede overeenstemming. L o n d o n zelf beschouwt een zoo goede overeenstemming, gezien de nauwkeurigheid van de verschillende coëfficiënten en de verwaarloozing van de atomaire structuur van de wand, als toeval. De door hem volgens formule (3) berekende resultaten waren echter tengevolge van een rekenfout tien maal te hoog. D e B o e r en C u s t e r s (23) hebben deze resultaten bestudeerd en hebben de verschillende mogelijkheden besproken, waardoor dit verschil verklaard zou kunnen worden. Als eerste mogelijkheid beschouwen zij de onzekerheid omtrent de grootte van α en J van kool, welke onzekerheid waarschijnlijk een dergelijk verschil niet zal hebben veroorzaakt. Als tweede bron van fouten werd de op pag. 10 vermelde vervanging van de sommatie door de integratie besproken. Zij berekenden de bindingsenergie door de bindingsenergieën tusschen een molecuul van het adsorptum en alle moleculen van de eerste laag te sommeren en over alle volgende lagen te integreeren. Hierbij namen zij aan, dat de afstand d van het geadsorbeerde molecuul 1.5 maal zoo groot was als de afstand van de atomen in de wand. De op deze wijze berekende bindingsenergie is dan twee maal zoo groot als die, welke uit formule (3) volgt. De gemeten bindingsenergie zal dan nog steeds vijf maal zoo groot zijn als de berekende.

Dit groote verschil kan zeer goed worden verklaard door aan te nemen dat het oppervlak niet glad is. In gaten en kanalen

van moleculaire afmetingen, die ook in de meeste schijnbaar gladde oppervlakken zullen voorkomen, is de Van der Waals-bindingsenergie veel grooter dan die aan een glad oppervlak. London (17) merkte dit zelf reeds op. Volgens de berekeningen van De Boer en Custers (23) is de bindingsenergie aan een molecuul in een holte van moleculaire afmetingen, zooals in fig. 1 is aangegeven, vier maal zoo groot als die aan een glad oppervlak, terwijl de bindingsenergie in een kanaaltje, zooals in fig. 2 is aangegeven, zelfs zes maal zoo groot is.

Wanneer men dus aanneemt, dat in de meeste oppervlakken dergelijke holten en spleten voorkomen, is overeenstemming tusschen berekende en gemeten bindingsenergieën te bereiken.

Dergelijke gaten in een chemisch homogeen oppervlak geven dus aanleiding tot variaties in de grootte van het krachtveld van het adsorbens, welke als functie van de afstand langs het

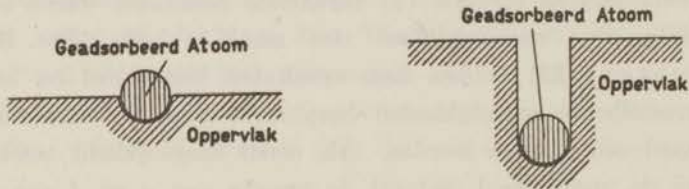


Fig. 1.

Fig. 2.

oppervlak een niet-periodiek verloop hebben. Daardoor kan het oppervlak, fysisch beschouwd, niet meer als homogeen worden aangezien.

Bij de adsorptiemetingen met glas als adsorbens moet zeker met een dergelijk effect rekening worden gehouden. Bij de metingen op gashuidjes, welke op glas waren aangebracht, zal dit effect een veel minder uitgesproken karakter dragen. De moleculen van deze gashuidjes zullen zeer zeker eventueele gaten en kanaaltjes hebben opgevuld, zoodat een dergelijk adsorbeerend oppervlak het karakter van een homogeen glad oppervlak zal bezitten. De resultaten van de metingen, welke in hoofdstuk IV zullen worden behandeld, wijzen hier dan ook duidelijk op.

§ 3. *Onderlinge wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen.*

Bij de beschouwing van de bindingskrachten, welke bij het adsorptieproces optreden, moeten, naast de krachten welke het adsorbens op het adsorbendum uitoefent, ook de krachten welke de geadsorbeerde moleculen op elkaar uitoefenen in rekening worden gebracht.

Een quantitative behandeling van dit probleem kan alleen op grond van statistische overwegingen geschieden. Ook dan doen zich zeer belangrijke vragen voor, o. m. over de beweeglijkheid van de geadsorbeerde moleculen. Volmer en Esterman (24) meenden reeds een dergelijke beweging van kwik langs glas bij -10°C te hebben geconstateerd, terwijl door latere experimenten van Volmer en Adhikari (25) zeer duidelijk werd aangetoond, dat benzophenonmoleculen zich langs een glasoppervlak voortbewogen bij kamertemperatuur. Een dergelijke beweging langs het oppervlak kan slechts dan plaats vinden, indien de activeeringsenergie, welke noodig is om een geadsorbeerd molecuul van een bepaalde plaats op het oppervlak naar een naburige vacante plaats te doen bewegen, kleiner is dan de kinetische energie van het geadsorbeerde molecuul. Daardoor zal het meestal slechts bij hogere temperaturen mogelijk zijn, dat een dergelijke beweging langs het oppervlak plaats vindt.

Wanneer nu de moleculen van de geadsorbeerde laag beweeglijk zijn, zullen deze, indien ze aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, na adsorptie zeer spoedig samenklonten en aldus kleine eilandjes op het adsorbeerende oppervlak vormen.

De moleculen welke het eerst worden geadsorbeerd zullen met een bepaalde energie worden gebonden, terwijl de bindingsenergieën van de moleculen welke daarna worden geadsorbeerd, een bedrag ter grootte van de onderlinge wisselwerkingsenergie grooter zijn.

Het verloop van het adsorptieproces, waarbij de moleculen aan hun plaats gebonden blijven, kan op grond van moleculair-statistische beschouwingen worden bestudeerd, hetgeen door Fowler (26, 27) en zijn medewerker Wang (28) en door Roberts (14) is gedaan.

Roberts (14) verrichtte eenige metingen bij hoge tempera-

turen over de adsorptie van waterstof op een wolframoppervlak. Omdat deze metingen in verband met ons onderzoek van gering belang zijn, kunnen wij volstaan met te vermelden, dat uit het verloop van de adsorptie-warmte als functie van de bedekking van het oppervlak kon worden geconcludeerd dat de waterstofmoleculen bij adsorptie werden gedissociëerd, zoodat er atomaire adsorptie van waterstof plaats vond, waarbij de geadsorbeerde atomen een niet beweeglijke laag op het wolframoppervlak vormden.

Polanyi (29) en Goldmann (30) trachtten de wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen in rekening te brengen door o.m. te veronderstellen, dat het adsorbendum tot een vloeistof op het oppervlak wordt verdicht. Wij zullen op deze opvatting in § 6 terugkomen.

Omdat de meeste theorieën, waarin de onderlinge wisselwerking in rekening wordt gebracht, of minder goed quantitatief zijn uitgewerkt of aanvechtbare veronderstellingen bevatten, zullen we eerst in het kort de theorieën behandelen, waarin van de krachten tusschen de geadsorbeerde moleculen wordt afgezien.

§ 4. *Theorieën over de adsorptie van gassen, waarin van de onderlinge wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen is afgezien.*

Bij de behandeling van het vraagstuk van de adsorptie van gassen, waarin van de onderlinge wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen wordt afgezien, is voor een quantitatieve behandeling een uitvoerige kennis omtrent de krachten, welke hierbij een rol spelen, van primair belang. Zonder de aard en de grootte van deze krachten te kennen, kunnen echter eenige algemeene opmerkingen over het adsorptieproces, in verband met de afhankelijkheid van de grootte van de geadsorbeerde hoeveelheid van evenwichtsdruck en temperatuur, worden gemaakt.

Wanneer een molecuul onder invloed van de krachten welke het adsorbens er op uitoefent wordt geadsorbeerd, wordt arbeid gewonnen, zoodat de energie van een geadsorbeerd molecuul kleiner is, dan wanneer dit molecuul zich in de gasphase bevindt.

Het gevolg hiervan is dat het adsorptieproces onder warmte-ontwikkeling verloopt. Anderzijds tracht de warmtebeweging van de moleculen hen gelijkmatig over de adsorptie- en gasruimte te verdeelen. Onder invloed van de warmtebeweging en van de aantrekkende krachten welke van de wand uitgaan zal er een evenwicht ontstaan, waarbij per tijdseenheid evenveel moleculen op het adsorbeerend oppervlak aankomen als van daar in de gasphase terugkeeren. Naarmate de dichtheid van het gas, bij constante temperatuur, grooter is, zullen zich dus meer moleculen in de nabijheid van het oppervlak bevinden, zal dus de geadsorbeerde hoeveelheid grooter zijn. Indien de temperatuur van het gas, bij constante dichtheid, wordt verlaagd, zal het desorbeerende effect van de warmtebeweging afnemen en zal de geadsorbeerde hoeveelheid dus toenemen.

a. Om nu het adsorptie-evenwicht in zijn afhankelijkheid van temperatuur en druk te leeren kennen kan dit eerst voor zeer kleine geadsorbeerde hoeveelheden worden bestudeerd, omdat dan, althans bij een onbeweeglijke geadsorbeerde laag, van de wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen mag worden afgezien.

Hü ckel (6), Jaquet (15), en Williams (31) hebben dit geval bestudeerd, en kwamen tot hetzelfde resultaat, n.l., dat bij zulke kleine geadsorbeerde hoeveelheden, zoodat van de onderlinge wisselwerking van de moleculen mag worden afgezien, de geadsorbeerde hoeveelheid bij constante temperatuur evenredig met de evenwichtsdruk van het gas is.

Bij de aanvang van onze metingen hebben wij getracht met zulke kleine geadsorbeerde hoeveelheden te experimenteren, dat de boven vermelde evenredigheid kon worden gecontroleerd. Zooals in de bespreking van de resultaten in hoofdstuk III zal blijken kon dit slechts in eerste benadering voor een enkele meting over de adsorptie van helium op glas geschieden. Daarom zullen wij slechts in het kort aangeven met behulp van welke veronderstellingen en op welke wijze H ü ckel tot bovengenoemd resultaat is gekomen.

Als eenvoudigste geval werd de adsorptie aan een glad, homogeen oppervlak behandeld, waarbij werd aangenomen, dat de

krachten, die het adsorbens op het adsorbendum uitoefent slechts over kleine afstanden merkbaar zijn, en onafhankelijk van de temperatuur mogen worden beschouwd. Eenvoudigheidshalve werd tevens verondersteld, dat de kracht onafhankelijk van de plaats van het oppervlak en van de oriëntatie van het geadsorbeerde molecuul t. o. v. het oppervlak is. De moleculen werden als bollen gedacht. De vorm van de potentiaalkromme, die de grootte van de potentieele energie van een molecuul van het adsorbendum als functie van de afstand van het middelpunt van dit molecuul tot het oppervlak aangeeft, werd als volgt schematisch aangenomen: wanneer een molecuul tot het oppervlak nadert is de potentieele energie tot een loodrechte afstand d (attractiesfeer van de adsorptiekrachten) nul; daarna springt de potentieele energie op een negatieve waarde $-E'$ en behoudt deze waarde tot een afstand r (straal van het molecuul) van het oppervlak en wordt bij nog kleiner afstand plotseling positief oneindig. De ruimte tusschen de vlakken op afstanden d en r van het oppervlak werd de adsorptieruimte genoemd. De ruimte daarbuiten, waar de potentieele energie nul is, werd de gasruimte genoemd.

Bij de klassiek-statistische behandeling van het probleem werd aangenomen dat de gemiddelde kinetische energie van de moleculen van het adsorptum gelijk was aan die van de moleculen van het adsorbendum in de gasruimte. Met behulp van het principe van Maxwell-Boltzmann is het nu mogelijk de meest waarschijnlijke verdeling van een bepaalde hoeveelheid van het adsorbendum bij een gegeven temperatuur over de adsorptie- en de gasruimte te berekenen. Het resultaat hiervan is dat de per cm^2 geadsorbeerde hoeveelheid X op de volgende wijze van de dichtheid in de gasruimte n (beide in grammoleculen) moet afhangen:

$$X = n \cdot \Delta \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

Hierin stelt Δ het volume van de adsorptieruimte boven 1 cm^2 van het adsorbens voor, terwijl E de adsorptie-energie per gram-molecuul is.

Er bestaan echter geen adsorptiemetingen, welke èn op een

homogeen glad oppervlak en over een uitgestrekt temperatuur-gebied en bij zeer kleine bedekkingen zijn uitgevoerd. Uit een vrij omvangrijke hoeveelheid materiaal van metingen op kooloppervlakken en gels van Homfray (21), Titoff (22), Gustaver (32) en Patrick (33) blijkt dat bovenstaande formule, eenigszins gemodificeerd in verband met de onbekendheid van de grootte van het oppervlak, het adsorptie-evenwicht in zijn afhankelijkheid zoowel van de temperatuur als van de dichtheid van het adsorbendum, mits de moleculen van het adsorbendum niet sterk polair zijn, op bevredigende wijze weer-geeft. Bij de meeste van de door ons uitgevoerde metingen waren de evenwichtsdrukken, welke bij geadsorbeerde hoeveelheden behoorden, waarvoor missehien in de adsorptieruimte de ideale gaswet mocht worden toegepast, voor ons onmeetbaar klein ($< 10^{-6}$ mm Hg). Slechts bij een enkele meting van de adsorptie van helium op glas bij 8.62° K werden bij meetbare evenwichts-drukken niet al te groote geadsorbeerde hoeveelheden waarge-nomen. Het genoemde lineaire verband tussehen de dichtheid n (of de evenwichtsdruk p) en de geadsorbeerde hoeveelheid bleek evenwel niet te bestaan, hetgeen waarschijnlijk ook hier aan een te groote concentratie van het adsorptum moet worden toege-schreven, terwijl de inhomogeniteit van de glaswand de controle van bovengenoemd verband ongunstig zal hebben beïnvloed.

b. Bij de overgang van kleine naar groote geadsorbeerde hoe-veelheden wordt de theoretische behandeling van het adsorptie-vraagstuk veel moeilijker, omdat dan het volume van het ad-sorptum t. o. v. het volume van de adsorptieruimte niet meer mag worden verwaarloosd, terwijl tevens de onderlinge wisselwerking van de geadsorbeerde moleculen in rekening moet worden ge-bracht.

De meest bekende behandeling van dit probleem is die van Langmuir (9), hoewel dadelijk moet worden opgemerkt dat in deze theorie de onderlinge wisselwerking wordt verwaarloosd.

Langmuir neemt in zijn theorie over het tot stand komen van adsorptie aan, dat er in een adsorbeerend oppervlak een be-paald aantal plaatsen voorkomt, de z.g. „elementary spaces”, van

welke plaatsen uitgesproken sterke attractiekrachten uitgaan. Elk van deze plaatsen kan slechts één molecuul tegelijk adsorbeeren. Nu meende Langmuir dat de krachten, welke de adsorptie veroorzaken, veel grooter zijn dan die, welke de moleculen in de vloeistof op elkaar uitoefenen. Hückel toonde op pag. 176 van zijn reeds geciteerde werk (6) aan, dat deze veronderstelling onjuist is, hetgeen trouwens ook uit een vergelijking van vele berekende en gemeten adsorptie-energieën met de corresponderende condensatie-energieën blijkt.

Op grond van bovengenoemde veronderstelling verwaarloost Langmuir de krachten, welke de moleculen van het adsorptum op elkaar uitoefenen. Tevens neemt Langmuir aan dat de krachten, welke van het adsorbens uitgaan, slechts op afstanden ter grootte van de moleculaire diameter merkbaar zijn, hetgeen in verband met formule (3) op pag. 10 niet geheel juist is.

Uitgaande van deze beide veronderstellingen acht Langmuir het reeds bij voorbaat uitgesloten, dat de geadsorbeerde laag een grootere dikte dan die van één molecuul zal bezitten.

Met behulp van de volgende gas-kinetische beschouwingen komt hij tot zijn bekende vergelijking van de adsorptie-isotherm. Het adsorptieproces wordt gedurende een zeer korte tijd dt beschouwd. Het aantal moleculen dat in deze tijd per cm^2 van het oppervlak botst is evenredig met de druk p . Wanneer moleculen tegen reeds geadsorbeerde moleculen botsen worden ze onmiddellijk gereflecteerd, omdat de bindingskrachten op een dergelijke afstand van het oppervlak te klein zijn om het molecuul vast te houden. Bij een bedekkingsgraad θ zal het aantal moleculen, dat in een tijd dt op een onbedekt deel van het oppervlak botst, evenredig zijn met

$$(1 - \theta) \cdot p \cdot dt.$$

Indien de waarschijnlijkheid, dat een opvallend molecuul hetwelk op een onbezette plaats valt en daar wordt geadsorbeerd, α is, zal het aantal geadsorbeerde moleculen in de tijd dt evenredig zijn met:

$$\alpha (1 - \theta) \cdot p \cdot dt.$$

In geval van evenwicht moet het aantal moleculen, dat in een tijdje dt wordt geadsorbeerd gelijk zijn aan het aantal moleculen, dat in een tijdje dt van het oppervlak verdampt en weer in de gasphase terugkeert. Dit laatste aantal is evenredig met Θdt , zoodat:

$$A \cdot \Theta dt = B \cdot \alpha (1 - \Theta) p dt,$$

of:

$$C \cdot p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (5)$$

(A , B en C zijn constanten).

Langmuir verrichtte zelf een aantal metingen (9) om de geldigheid van formule (5) te verifiëren. De resultaten van de metingen van Langmuir kunnen als volgt worden samengevat: de bij 90 en 155° K verrichte metingen op mica, platina en glas zijn in niet te groote drukgebieden vrij goed door formule (5) voor te stellen. Voor groote drukgebieden is de formule slecht te gebruiken. Om de adsorptie van CH_4 op mica met behulp van zijn theorie door een formule voor te stellen, moest de theorie zoodanig worden gewijzigd, dat er meer soorten aantrekkende plaatsen in rekening werden gebracht, zoodat een formule van de gedaante als formule (5), evenwel met meer constanten, werd afgeleid.

Hoewel Langmuir zijn metingen bij vrij lage evenwichts-drukken uitvoerde om capillaire condensatie van het adsorbendum in de nauwe spleten tusschen de, in het adsorptiereservoir op elkaar gepakte, mica- of glasplaatjes te voorkomen, kon hij door extrapolatie de verzadigingswaarde van de geadsorbeerde hoeveelheid bepalen. Deze bleek sterk van de temperatuur af te hangen en bovendien voor verschillende gassen ongelijk te zijn; dit laatste is in verband met zijn veronderstellingen over de „elementary spaces” moeilijk te begrijpen.

Keesom en Schmidt (12) hebben de formule van Langmuir in gewijzigde vorm op hun metingen over de adsorptie

van neon en helium op glas toegepast. Daartoe gaven zij aan formule (5) de volgende gedaante:

$$\Theta^n = \frac{p}{k(p_s - p) + p};$$

n en k zijn constanten, welke van de temperatuur van het adsorbens en het adsorbendum afhangen; p_s stelt de maximale waarde van de dampdruk van het adsorbendum voor, bij de temperatuur waarbij de metingen werden verricht. Ook Van Itterbeek en Van Dingenen (34) en Zeise (11) trachtten hun metingen over de adsorptie van zuurstof op glas met behulp van deze formule voor te stellen.

De resultaten van de adsorptiemetingen van neon waren het best met de exponent $n=3$ en die van helium met $n=4$ voor te stellen. De metingen van zuurstof konden het best met $n=2$ worden voorgesteld. Bij kleine bedekkingen bleek de waarde van deze exponent volgens Schmidt (35) echter eenigszins te stijgen, hetgeen aan de practische bruikbaarheid van deze formule niet ten goede komt.

Uit de door ons uitgevoerde metingen bleek ook zeer duidelijk dat de waarde van n bij kleine bedekkingen zeer sterk toeneemt, zoodat de formule, evenals de oorspronkelijke formule van Langmuir, in het gebied van lage drukken en kleine bedekkingen als onbruikbaar moet worden beschouwd. Deze onbruikbaarheid zal natuurlijk mede aan inhomogeniteit van het adsorbeerende glasoppervlak moeten worden toegeschreven.

§ 5. De dikte van de geadsorbeerde laag.

Een belangrijke veronderstelling bij de afleiding van de formule voor de adsorptie-isotherm van Langmuir was, dat gasmoleculen die op reeds geadsorbeerde moleculen botsen, worden gereflecteerd. Dit houdt in dat Langmuir het bestaan van een bimoleculaire laag onwaarschijnlijk acht.

Langmuir meende namelijk, dat de krachten waarmee een eventueele tweede laag zou kunnen worden gebonden zeer klein zijn, zulks in verband met de, naar zijn meening, zeer sterke

afname van de potentiaal met toenemende afstand tot de wand. Tevens meende hij ten onrechte, zooals reeds is opgemerkt, dat de krachten tusschen de moleculen van het adsorptum onderling zeer klein zijn in vergelijking met de krachten, welke het adsorbens op het adsorptum uitoefent.

Bovendien blijken de geadsorbeerde hoeveelheden welke Langmuir, hetzij direct of door extrapolatie, heeft gevonden, het oppervlak van het adsorbens met een laag, welke maximaal een molecuul dik is, te kunnen bedekken.

Ongetwijfeld zal de bindingsenergie van de tweede laag tengevolge van de grootere afstand tot het adsorbeerende oppervlak aanzienlijk kleiner zijn dan die van de eerste laag. Daarom achten wij het zeer wel mogelijk, dat in Langmuir's experimenten en in die van andere onderzoekers, o.a. Zeise (11), de kinetische energie van het adsorbendum van dezelfde orde van grootte als de bindingsenergie van de tweede laag was, zoodat daardoor het ontstaan of het eventueel voortbestaan van een tweede laag zal worden tegengewerkt.

In de door ons bij lage temperaturen uitgevoerde onderzoekingen bleek de per cm^2 geadsorbeerde hoeveelheid in vele gevallen eenige malen zoo groot te zijn als de maximaal door Langmuir gevonden hoeveelheden.

Op grond van deze bepalingen welke in hoofdstuk III zullen worden besproken en uit de adsorptie-energieën, door ons berekend en uit deze metingen afgeleid, welke in hoofdstuk IV zullen worden behandeld, meenen wij te mogen besluiten dat zich, althans bij temperaturen beneden 20°K , multimoleculaire geadsorbeerde lagen kunnen vormen.

Hoewel wij in hoofdstuk IV op deze kwestie uitvoerig zullen terugkomen, willen wij hier over een enkel experiment van Taylor en Langmuir (37) spreken. Uit proeven over de verandering van de electronenemissie van een wolframdraad, waaraan continu caesium werd geadsorbeerd, schijnt te volgen dat elk caesiumatoom dat op een al of niet bedekt deel van de wolframdraad valt, wordt geadsorbeerd. Dit zou in strijd zijn met Langmuir's opvatting over de reflectie van moleculen tegen

reeds bezette deelen van het oppervlak. Dit verschijnsel schijnt er juist op te wijzen, dat atomen, in een tweede laag geadsorbeerd, in deze laag wel degelijk eenige tijd kunnen verblijven en zich daar over het oppervlak kunnen voortbewegen om eventueel na eenige tijd aan een onbezette plaats in de eerste laag te worden geadsorbeerd.

§ 6. *De potentiaaltheorie van Polanyi.*

Geheel in tegenstelling met de theorie van Langmuir staat de opvatting van Polanyi (29, 30).

Polanyi gaat bij zijn theorie over het tot stand komen van de adsorptie uit van de moeilijk te aanvaarden veronderstelling, dat de werkingssfeer der krachten, welke het adsorbens op het adsorbendum uitoefent, groot is in vergelijking met de afmetingen der moleculen, terwijl hij het ontstaan van multimoleculaire lagen zeer normaal acht. Verder neemt Polanyi aan, dat de door het adsorbens uitgeoefende kracht onafhankelijk van de temperatuur is en niet door de aanwezigheid van andere moleculen tusschen het adsorbens en het adsorbendum wordt beïnvloed. Tenslotte veronderstelt Polanyi dat er in de z.g. adsorptieruimte, dit is de ruimte waarin de adsorptiekrachten merkbaar zijn, de gewone toestandsvergelijking van het adsorptum blijven gelden. Polanyi gaat er zelfs van uit, dat bij een bepaalde temperatuur de vrije energie van een gramme molecuul van het adsorptum slechts van de dichtheid op een bepaalde plaats en niet van de gradiënt van de dichtheid afhangt.

Op grond van deze aannamen kan Polanyi een „adsorptiepotentiaal” $\varepsilon(z)$ invoeren, welke de arbeid aangeeft die tengevolge van de adsorptiekrachten wordt gewonnen, wanneer een molecuul van een afstand waar $\varepsilon = 0$ naar de plaats op een afstand z cm van het oppervlak wordt gebracht. Geheel thermodynamisch leidt Polanyi dan af, dat deze potentiaal wordt gegeven door:

$$\varepsilon(z) = \int_p^{p(z)} v dp.$$

Hierin stelt p de druk in de gasphase, $p(z)$ de druk op een afstand z van het adsorbens en v het moleculair volume van het gas voor.

Voor temperaturen ver beneden de kritische temperatuur van het adsorbendum, waarbij het adsorbendum tot aan de maximale dampspanning p_s de ideale gaswet volgt, zal voor een bepaalde waarde van z , welke we z' noemen, de druk van het adsorbendum in de adsorptieruimte zoo groot worden (p_s), dat er condensatie zal plaatsvinden. Daar ter plaatse wordt de adsorptiepotentiaal gegeven door:

$$\epsilon' = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (6)$$

Hieruit kan dus ϵ als functie van p worden bepaald.

Wanneer men nu de hoeveelheid vloeistof, welke zich boven 1 cm² van het adsorbens tusschen $z=0$ en $z=z'$ bevindt, gelijk stelt aan de geadsorbeerde hoeveelheid X (in mol/cm²), is X te schrijven als:

$$X = n_{vl} \cdot z'.$$

(n_{vl} = dichtheid van de vloeistof in mol/cm³).

Wanneer dus uit één gemeten adsorptie-isotherm X als functie van p bekend is, is tevens p als functie van z' te berekenen, waaruit dan ϵ' als functie van z' is te bepalen. Is dus eenmaal $\epsilon(X)$ bekend, dan kan bij een gegeven temperatuur (welke door p_s wordt bepaald) en een gegeven X de bijbehorende waarde van de evenwichtsdruk worden bepaald.

Ondanks de vele theoretische bezwaren tegen deze theorie zijn met de eindformule van de theorie van Polanyi vele experimentele resultaten vrij goed voor te stellen, waarmede wij bedoelen, dat de uit verschillende adsorptie-isothermen berekende $\epsilon(z)$ -krommen vrijwel samenvallen. Of de beteekenis van deze krommen dezelfde is, welke Polanyi daaraan heeft toegekend, moet worden betwijfeld, omdat de aldus gevonden $\epsilon(z)$ -krommen meestal over een groot deel vrijwel lineair met z afnemen.

Daarom trachtte Goldmann (30) de theorie zoodanig te veranderen, dat deze niet met de kennis over de moleculaire

krachten in botsing kwam, maar dat het eindresultaat van de theorie van Polanyi behouden bleef. Hij trachtte dit te doen door de afname van de potentiaal met toenemende X toe te schrijven aan de verscheidenheid van de adsorbeerende plaatsen op het oppervlak. Volgens deze opvatting zal het adsorbendum op de plaatsen met de grootste adsorptiepotentiaal condenseeren en daar kleine vloeistofeilandjes vormen, terwijl bij hogere drukken ook op plaatsen met een kleinere adsorptiepotentiaal dergelijke kleine vloeistofeilandjes zullen worden gevormd. Een voor Goldmann noodzakelijke, maar onwaarschijnlijke veronderstelling is de aanname, dat in de vloeistofeilandjes de normale toestandsvergelijking van de vloeistof geldig is.

Bij een kritische bestudeering van de resultaten, welke met behulp van de formule van Polanyi en Goldmann kunnen worden berekend, blijken, zooals Hückel (6) opmerkt en Zeise (11) in eenige figuren illustreert, bij een gegeven geadsorbeerde hoeveelheid in de bijbehorende berekende evenwichtsdrücken soms fouten van 50 % voor te komen, hetgeen o.m. met behulp van recente adsorptiemetingen (38) gecontroleerd kan worden. Daarom wordt deze theorie in de meeste gevallen niet meer gebruikt.

§ 7. *De vergelijking van de adsorptie-isotherm, waarbij de wisselwerkingsenergie tusschen de moleculen in rekening is gebracht.*

a. Fowler (26, 27) leidde op grond van statistische overwegingen het verband tusschen p , X en T af. Hij veronderstelt daarbij dat een molecuul van het adsorbendum op bepaalde attractieve plaatsen van het chemisch homogene adsorbens kan worden geadsorbeerd. Het geadsorbeerde molecuul kan zich dan in een reeks quantum-toestanden, elk met een gewicht ρ_r en een energie η_r bevinden, waarvan de verdeelingsfunctie $v_s(T) = \sum_r \rho_r \cdot e^{-\eta_r/kT}$ is. Hij neemt bovendien aan dat er N_s van zulke attractieve plaatsen zijn, en dat elk van die plaatsen slechts één molecuul kan adsorbeeren. Verder brengt Fowler de onderlinge wisselwerkingsenergie van de geadsorbeerde moleculen in rekening,

waarbij hij veronderstelt, dat de adsorptie-energie van een molecuul, dat zich in de laagste energie-toestand bevindt, wordt bepaald door het aantal omringende plaatsen dat door andere ge-adsorbeerde moleculen is bezet.

Hoewel deze energie waarschijnlijk niet geheel lineair met het aantal omringende moleculen zal veranderen, meent Fowler geen groote fout te maken door te veronderstellen, dat de adsorptie-energie van M_s moleculen kan worden geschreven als:

$$M_s E_0' + P E_1'.$$

Hierin is E_0' de adsorptie-energie van een molecuul op een onbedekt adsorbens, terwijl E_1' de wisselwerkingsenergie van elk paar geadsorbeerde moleculen voorstelt; P is het aantal paren naast elkaar gelegen moleculen.

Nu veronderstelt Fowler bovendien, dat P evenredig met de bedekkingsgraad Θ ($= M_s/N_s$) is. Hij vindt dan de volgende vergelijking voor de adsorptie-isotherm:

$$p = \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \cdot \frac{b_g(T)}{v_s(T)} \cdot e^{-(E_0' + \Theta E_1')/kT} \quad (7)$$

Hierin is $b_g(T)$ de verdeelingsfunctie van de rotaties en vibraties van het vrije molecuul; m is de massa van een molecuul van het adsorbendum. In bovenstaande vergelijking kan E_1' zowel positief als negatief zijn.

Vergelijking (7) kan als volgt worden geschreven:

$$\ln A p = \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{E_0' + \Theta E_1'}{RT} \quad (8)$$

Hierin is:

$$A(T) = \frac{h^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}} \cdot \frac{v_s(T)}{b_g(T)},$$

terwijl E_0 en E_1 de energieën, in de bovengenoemde beteekenis, nu echter per grammolecuul voorstellen.

Volgens Fowler is $A(T)$ een functie, die slechts langzaam met de temperatuur verandert.

Wij waren niet in staat de resultaten van onze metingen aan formule (8) te toetsen, omdat de onzekerheid in de juiste waarde van Θ een groote fout in $\Theta/1 - \Theta$ kan opleveren. Voor niet al te groote bedekkingen is evenwel een controle mogelijk. Omdat de geadsorbeerde hoeveelheid evenredig met de bedekkingsgraad is, schrijven we $\Theta = X/C$ (C is een constante) en vinden na substitutie in (8) en een kleine omvorming:

$$\ln p = \ln X - \ln \left(1 - \frac{X}{C}\right) - X \cdot \frac{E_1}{CRT} - \frac{E_0}{RT} - \ln A(T) - \ln C. \quad (9)$$

Wanneer $X/C \ll 1$ kunnen we $\ln(1 - X/C)$ ontwikkelen en na de eerste term afbreken, zoodat (9) overgaat in:

$$\ln p = \ln X - \frac{X}{c} - X \cdot \frac{E_1}{CRT} - \frac{E_0}{RT} - \ln A(T) - \ln C. \quad (10)$$

Deze vergelijking geldt dus voor de adsorptie van gassen op een homogeen oppervlak, bij niet al te groote bedekkingen, waarbij de wisselwerkingsenergie tusschen de moleculen van het adsorptum in rekening is gebracht. In het geval dat de moleculen van het adsorptum afstootende krachten op elkaar uitoefenen heeft Fowler dus in de afleiding verondersteld, dat de adsorptie-energie lineair met de bedekking afneemt.

Wanneer a priori was aangenomen dat de adsorptie-energie lineair met de bedekking afneemt, hetgeen bij een inhomogeen oppervlak of bij een homogeen oppervlak met een groot aantal gaten van allerlei grootte zeer goed het geval kan zijn, zou formeel hetzelfde resultaat zijn verkregen.

Uit de adsorptiemetingen van waterstof op glas bleek de adsorptie-energie, welke uit de adsorptie-isothermen was berekend, vrijwel lineair met de bedekkingsgraad af te nemen (zie fig. 19 hoofdstuk IV). De adsorptie-isothermen konden dan ook zeer goed met behulp van formule (10) worden voorgesteld.

b. Tot eenzelfde resultaat als Fowler is ook Williams (39), zij het dan langs een eenigszins andere weg, gekomen.

Williams leidt een formule af waarbij hij uitgaat van het reeds op pag. 16 genoemde principe van Maxwell-Boltz-

m a n n. Verder neemt hij aan dat de adsorptie-energie onafhankelijk van de temperatuur is, en hij leidt af (40) dat deze energie kan worden geschreven als:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_x \quad (11)$$

(c is de concentratie van het adsorbendum in de gasphase, zoodat $p = c \cdot RT$).

Vergelijking (11) zal in hoofdstuk IV worden afgeleid.

De vergelijking van de adsorptie-isotherm welke Williams afleidde heeft de volgende gedaante:

$$\ln \frac{X}{c} = A + BX + CX^2 + \dots \quad (12)$$

Hierin hangen A en B als volgt van de temperatuur af:

$$A = a_0 + \frac{a_1}{T} \qquad B = b_0 + \frac{b_1}{T}$$

(a_0 , a_1 , b_0 en b_1 hangen slechts van het adsorbens en het adsorbendum af).

Wanneer we in formule (12) c vervangen door p/RT en verder de term CX^2 en hogere machten verwaarloozen gaat deze over in:

$$\ln p = \ln X - X \cdot b_0 - X \cdot \frac{b_1}{T} - \frac{a_1}{T} + \ln RT - a_0. \quad (13)$$

Deze formule stemt dus formeel geheel met formule (10) overeen.

Williams heeft de bruikbaarheid van deze formule getoetst aan het materiaal van Homfray (21), Titoff (22) en Chappuis (41). De overeenstemming bleek voortreffelijk te zijn. Bij de controle van de metingen van Chappuis, over de adsorptie van kooldioxyde aan kool bij 0° C, bleken de berekende geadsorbeerde hoeveelheden tot ongeveer 50 % van de verzadigingswaarde (de bijbehorende evenwichtsdruck bedraagt dan ongeveer 40 cm kwikdruck) binnen 1 % met de gemeten hoeveelheden overeen te stemmen. Voor de eventuele controle met nog grootere geadsorbeerde hoeveelheden moet aan het rechterlid von formule (13) een term met X^2 worden toegevoegd.

Omdat enkele andere formules, welke zijn opgesteld om de vorm van de adsorptie-isotherm weer te geven òf in verband met de resultaten van verschillende experimenteele onderzoeken onbruikbaar zijn bevonden òf (zooals de formule van Freundlich) slechts waarde als interpolatieformule bezitten, zullen wij deze hier niet behandelen.

In hoofdstuk III zullen wij de resultaten van onze onderzoeken met de belangrijkste, in dit hoofdstuk behandelde theorieën, vergelijken.

HOOFDSTUK II.

Experimenteel onderzoek.

A. Methode en Apparatuur.

§ 1. *Inleiding.*

Zooals in de inleiding is opgemerkt en in het eerste hoofdstuk is besproken, vormt een aantal metingen over de adsorptie van een aantal gassen op gladde oppervlakken het hoofdbestanddeel van het hierna te beschrijven experimenteele onderzoek.

Het doel van dit onderzoek was gegevens te verzamelen over de zuiver physische, dus *Van der Waals*-adsorptie. Wij hebben getracht belangrijke vragen welke hierbij optreden, o.m. over de mono- of multimoleculaire bedekking, de vorm van de adsorptie-isothermen, de afhankelijkheid van de adsorptie-energie van de temperatuur, welke in hoofdstuk I reeds ten deele zijn behandeld, in dit proefschrift nader te behandelen en tot een oplossing te brengen.

In hoofdstuk I zijn reeds verschillende voorwaarden genoemd aan welke het adsorbendum en het adsorbens moeten voldoen, opdat de adsorptie door *Van der Waals*-krachten zal worden veroorzaakt.

De moleculen van het adsorbendum mogen daartoe niet gemakkelijk te ioniseeren zijn en mogen geen permanente dipolen bezitten. Helium en neon waren tengevolge van de eenvoudige bolsymmetrische bouw en de geringe polariseerbaarheid van hun moleculen voor ons doel bij uitstek geschikte adsorbenda. Bij het gebruik van helium en neon was tevens de mogelijkheid van het optreden van eenige chemische raectie volkomen uitgesloten. Waterstof, het derde door ons gebruikte adsorbendum, was zeer goed

bruikbaar, ondanks het feit dat zijn polariseerbaarheid groter is dan die van helium en neon. Wij moesten echter met een eventueel optreden van atomaire adsorptie rekening houden.

De keuze van het adsorbens was moeilijker. Om adsorptie tengevolge van Van der Waals-krachten te waarborgen, mag het adsorbens niet uit ionen of uit moleculen met sterke permanente dipolen bestaan. Bovendien moet het homogeen zijn om een quantitative behandeling van het adsorptieprobleem mogelijk te maken. Tenslotte wilden wij onderzoeken of ook bij lage temperaturen (beneden 21° K) het adsorbens met een monomoleculaire laag van geadsorbeerde moleculen wordt bedekt, zoals Langmuir (9) e. a. bij temperaturen boven 90° K hebben gevonden, of dat deze bij lage temperaturen één of meer volgende geadsorbeerde lagen vormen. Dit probleem zal bij het gebruik van een glad adsorbens het best tot een oplossing kunnen worden gebracht.

Bij het bepalen van de adsorptie-isothermen mocht onder geen beding capillaire condensatie optreden. Deze nu kan men trachten te vermijden door allereerst *niet* met zulke adsorbentia te experimenteren, waarvan men zeker weet dat ze zeer vele fijne poriën bevatten, en door bovendien de metingen bij een bepaalde temperatuur tot waarden van de evenwichtsdruk uit te voeren, welke zeer klein zijn in vergelijking met de waarde van de maximale dampspanning van het gebruikte adsorbendum bij de desbetreffende temperatuur. De gevallen waarin aan de laatste voorwaarde niet was voldaan zullen in hoofdstuk III nader worden besproken.

Het oorspronkelijke plan was metingen op metaaloppervlakken te verrichten. Deze metaaloppervlakken zouden worden verkregen door het te gebruiken metaal door langzame verdamping in hoogvacuum op een glaswand aan te brengen.

Uit een reeks nevenonderzoekingen over de warmtegeleiding van verdunde gassen bleek, dat de waarde van de accommodatiecoëfficiënt, welke coëfficiënt optreedt bij de botsing tusschen een gasmolecuul en een metaaloppervlak, dat volgens bovengenoemde verdampingsmethode was verkregen, niet reproduceerbaar was. De oorzaak, waardoor deze verschillen optraden, moest worden

gezoekt in verschil in ruwheid van op dezelfde wijze verkregen metaalhidjes. Wij moesten concludeeren dat deze soms zeer ruw kunnen zijn, zoodat de reeds genoemde bezwaren, welke aan een ruw, zij het dan homogeen, oppervlak inhaerent zijn, zich zeer sterk zouden doen gevoelen. Daarom werden deze experimenten voorloopig niet uitgevoerd.

Wij hebben daarna getracht een homogeen, glad adsorbens te verkrijgen door gashuidjes op een glaswand aan te brengen. De wijze waarop dit geschiedde zal in § 3 uitvoerig worden besproken. Als adsorbentia gebruikten wij gashuidjes met een dikte van twee tot vier molecuullagen van waterstof, neon, stikstof of zuurstof. Het adsorbens was dus homogeen. In hoofdstuk IV zal uitvoerig worden besproken, op welke wijze wij uit de gemeten adsorptie-isothermen de adsorptie-energie berekenden. Uit het verloop van de adsorptie-energie als functie van de bedekking van het oppervlak konden wij concludeeren dat deze gashuidjes gladde oppervlakken vormden.

Intusschen hebben wij om practische redenen in een eerste reeks onderzoekingen glas als adsorbens gebruikt. Verschillende andere onderzoekers, o.m. Langmuir (9), Zeise (11), Keesom en Schmidt (12), Van Itterbeek en Van Dingenen (34), hadden reeds voor ons metingen over de adsorptie op glas vericht.

Het belangrijkste bezwaar tegen het gebruik van glas als adsorbens is, dat het oppervlak tengevolge van de gecompliceerde samenstelling van glas niet homogeen is, zoodat de kracht welke het adsorbendum van het glasoppervlak ondervindt van plaats tot plaats (d.i. van atoom tot atoom of van molecuul tot molecuul) varieert. Dit houdt dus in, dat het krachtveld van het adsorbens over een atoom- of moleculafstand niet periodiek is. Omdat de verdeeling van de verschillende atomen en moleculen over het glasoppervlak onbekend is, is een quantitative behandeling van het adsorptieprobleem niet mogelijk. Toch is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat het glasoppervlak uniformer is dan men vermoedt. Salmang (18) meent dat het siliciumdioxide in glas als volgt is gebonden:

§ 2. *Methode en apparatuur om de adsorptie van waterstof, neon en helium op glas te meten.*

Het adsorptie-evenwicht kan door drie parameters, de geadsorbeerde hoeveelheid, de evenwichtsdruk van het adsorbendum en de temperatuur van het adsorbens, adsorptum en adsorbendum worden gekarakteriseerd. Van deze drie parameters zijn er twee onafhankelijk veranderlijk. Om het verband tusschen deze drie parameters vast te leggen werden adsorptie-isothermen gemeten: bij een bepaalde temperatuur werd de geadsorbeerde hoeveelheid als functie van de evenwichtsdruk bepaald.

Het reservoir *R*, waarin de adsorptie plaats vond, bevond zich gedurende de metingen in een cryostaatglas, dat met vloeibaar helium of met vloeibare of vaste waterstof was gevuld (fig. 3). Dit reservoir bestond uit een lange nauwe buis van Thüringer glas, die spiraalvormig was opgerold. Deze buis was getrokken en had een lengte van 237.2 cm en een inwendige diameter van 0.213 cm. Door deze keuze van de dimensies van *R* is het adsorbeerende oppervlak groot in verhouding tot het volume van het adsorptiereservoir. Tevens staat gedurende de metingen het adsorbeerend oppervlak in direct warmte-contact met het omringende bad. Dit was voor deze metingen, welke bij zeer lage evenwichtsdrukken werd uitgevoerd, van groot belang, omdat bij deze lage drukken de warmtegeleiding van het gas klein is.

Bij de reeds genoemde metingen van Keesom en Schmidt (12) bestond het adsorbeerende glasoppervlak uit een groot aantal nauwe, getrokken glazen buisjes, die in een cilindervormig reservoir waren verzameld. Ook in dit geval is het adsorbeerend oppervlak zeer groot in verhouding tot het volume van het adsorptiereservoir. Daar echter de glazen buisjes tegen elkaar en tegen de glaswand rustten is het niet uitgesloten, ook al wijzen de resultaten van de metingen van Keesom en Schmidt daar niet op, dat capillaire condensatie zou kunnen optreden.

Het adsorptiereservoir was gedurende enkele minuten gespoeld met een mengsel van zwavelzuur en kaliumbichromaat, daarna met alcohol en tenslotte met gedestilleerd water.

Voor elke meting werd *R* eenige dagen zeer goed hoogvacuum gepompt, totdat de druk lager was dan 10^{-7} mm Hg. Het reser-

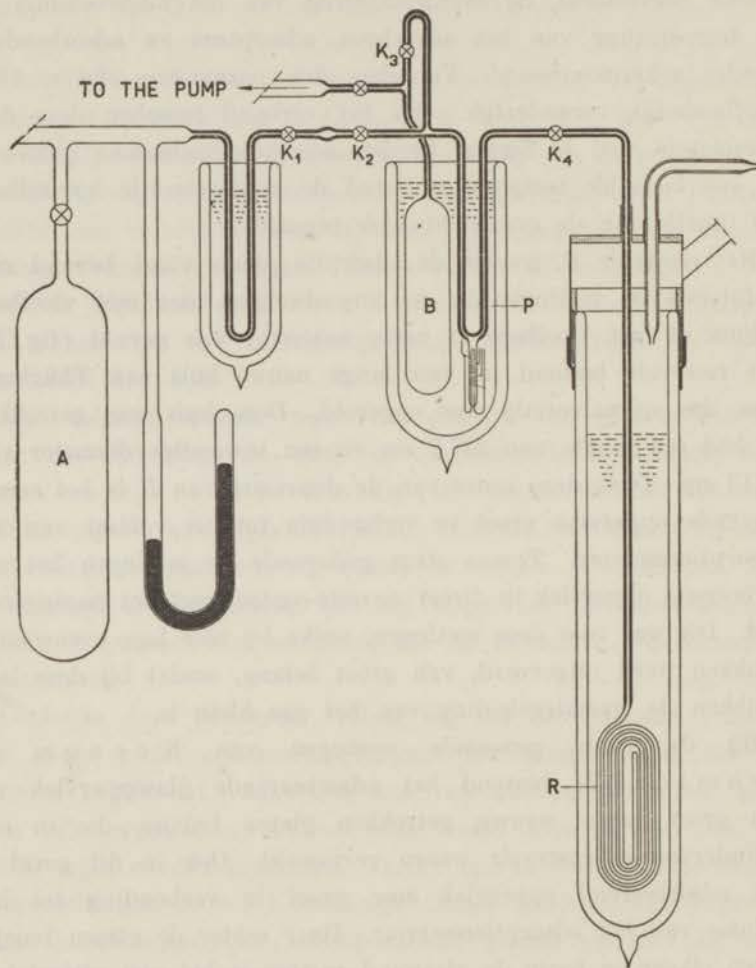


Fig. 3.

voir was gedurende het pompen geplaatst in een elektrische oven, die *R* op een temperatuur van ongeveer 420°C hield.

De methode volgens welke de metingen werden uitgevoerd was

analoog aan die, welke Keesom en Schmidt (12) volgden bij metingen over de adsorptie van neon en helium op glas en kan voorloopig in het kort als volgt worden beschreven: met behulp van een kranensysteem wordt een zeer goed bepaalde hoeveelheid van het adsorbendum door middel van een nauwe capillaire buis toegelaten tot een reservoir met een adsorbeerend oppervlak, dat op een constante lage temperatuur wordt gehouden. Nadat het adsorptie-evenwicht is ingetreden wordt de evenwichtsdruk van het gas bepaald. Uit het verschil van de druk die in het adsorptiereservoir zou hebben geheerscht indien daar geen gas was geadsorbeerd, en de gemeten druk, kan de geadsorbeerde hoeveelheid worden berekend.

Om de metingen zoo nauwkeurig mogelijk uit te voeren is het van groot belang dat een zoo groot mogelijk deel van het adsorbendum werkelijk in het adsorptiereservoir terecht komt, m. a. w. dat het schadelijk volume zoo klein mogelijk is. Het volume van de capillaire buis, die de verbinding vormt tusschen het kranensysteem en het adsorptiereservoir, kan t. o. v. het volume van dit reservoir zeer klein worden gehouden. Het volume van de manometer, die met het adsorptiereservoir is verbonden, moet ook klein zijn.

De Pirani-stookdraadmanometer nu is een instrument, dat bij uitstek geschikt is om nauwkeurig de zeer lage evenwichtsdrukken te bepalen, terwijl het volume van deze manometer door een doelmatige constructie zeer klein kan worden gehouden.

De manometer, welke bij onze experimenten werd gebruikt, bestond uit een glazen buisje (lengte 3 cm, inwendige diameter 0.15 cm) waarin een lange en een korte platinadraad zoodanig waren gesmolten, dat zij de steundraden vormden van het essentiële deel van de manometer: een zeer dunne platinadraad met een lengte van 2 cm en een diameter van 5μ . Deze dunne platinadraad was zoodanig in een brug van Wheatstone geschakeld, dat hij daarin de vierde weerstand vormde. De andere weerstanden in de brug waren van constantaandraad (diameter 0.1 mm) gemaakt. De weerstanden van de constantaan-

draden waren onderling gelijk. Bij een temperatuur van 77°K was de weerstand van elk der constantaandraden eenige ohms hooger dan de weerstand van het dunne platinadraadje bij die temperatuur.

Om nu de brug stroomloos te maken werd door de weerstanden een elektrische stroom gestuurd, die het dunne platinadraadje opwarmde (ongeveer 30°), totdat het de vereischte weerstand had gekregen. Wanneer de manometerruimte vacuum was gepompt bedroeg de benoodigde stroomsterkte ongeveer 0.7 mA. De in de draad ontwikkelde warmte wordt dan gedeeltelijk door warmtegeleiding door de platina steundraden en gedeeltelijk door straling afgevoerd.

Wanneer de manometerruimte met een gas gevuld wordt, zal een deel van de ontwikkelde warmte door het gas worden afgevoerd, zoodat de stroomsterkte moet worden vergroot om de brug van Wheatstone stroomloos te maken. Indien de dichtheid van het gas zoo klein is, dat de vrije weglengte van de moleculen van dezelfde orde van grootte is als de afmetingen van de manometer, zal de warmte-afgifte van de draad aan de wand van de manometer afhankelijk zijn van de druk; indien de vrije weglengte groot is vergeleken met de afmetingen van de manometer, zal het verband tusschen de warmte-afgifte en de druk zelfs lineair zijn. De stroomsterkte in de takken van de brug is weer een functie van de warmte-afgifte, zoodat de stroomsterkte tevens een functie van de druk is. Het verband tusschen stroomsterkte en druk moet experimenteel worden bepaald. Dit geschiedde als volgt: uit het reservoir *A* (zie fig. 3), waarvan het volume ongeveer 2 l bedroeg, en dat met een kwikmanometer was verbonden, stroomde het adsorbendum door een capillaire glazen buis, welke gedeeltelijk in vloeibare lucht was gedompeld, tot de kraan K_1 . In het deel van deze buis, dat in vloeibare lucht was gedompeld, konden kwikdamp en eventueele verontreinigingen uit het kranenvet condenseeren. Door K_1 te openen werd het pipetvolume K_1K_2 met gas gevuld. De druk van het gas en de temperatuur van *A* en K_1K_2 werden bepaald. Het reservoir *B* en het deel van het capillair *P*, waaraan de stookdraadmanometer was bevestigd, waren

hoogvacuum gepompt; K_3 was geopend terwijl K_4 en K_5 gesloten waren. Daarna werd K_1 gesloten en K_2 geopend. Het gas stroomde dan in de manometerruimte en in B . De volumina en de temperaturen van B , van het capillair en van de manometer waren bekend, zoodat de druk, welke het gas uitoefent na uit de pipet gestroomd te zijn, kon worden berekend. De stroomsterkte welke noodig was om de brug van Wheatstone stroomloos te maken, werd met behulp van een Diesselhorst-compensatiebank, een Weston-normaalelement en een normaalweerstand bepaald.

Door nu achtereenvolgens zoo'n hoeveelheid gas uit K_1, K_2 tot B en de manometerruimte toe te laten kon de ijking van de stookdraadmanometer worden uitgevoerd. Het zal zonder nadere uitleg duidelijk zijn, dat de wand van de stookdraadmanometer steeds op een bepaalde constante temperatuur moet worden gehouden.

Een belangrijk punt ter bespreking is de kwestie op welke temperatuur B en de manometer moeten worden gehouden.

Schmidt (35) maakte in zijn proefschrift de opmerking, dat wanneer de stookdraadmanometer in een ijsbad wordt geplaatst, verontreinigingen uit het kranenvet de ijking op hinderlijke wijze kunnen beïnvloeden, o.a. door verontreiniging van het dunne platinadraadje.

Anderzijds is het niet mogelijk de manometer in het bad met vloeibare waterstof of met vloeibaar helium te plaatsen, omdat dan een deel van de toegelaten hoeveelheid gas aan de glaswand zal adsorbeeren, zoodat het daardoor niet mogelijk is een ijking uit te voeren. Daarom werden het ijkreservoir B en de stookdraadmanometer omgeven door een cryostaatglas gevuld met vloeibare stikstof. Eenerzijds zullen de meeste verontreinigingen uit het kranenvet in B of in het capillair condenseeren, terwijl anderzijds waterstof, neon en helium bij deze temperatuur practisch niet door glas worden geadsorbeerd. Een en ander bleek uit de calibratie-krommen, welke voor lage drukken een lineair verband tusschen de druk en het kwadraat van de stroomsterkte (hetwelk evenredig met de warmte-afgifte is) opleverde. Doordat de weerstanden van de brug om de glazen mantel van de manometer

waren gewikkeld, bevonden zich de contact- en soldeerplaatsen ook in het bad van vloeibare stikstof, zoodat thermokrachten tot een minimum waren beperkt.

Door het gebruik van deze manometer en met behulp van een dergelijke opstelling was het mogelijk drukken van de orde van 10^{-6} mm Hg te meten en zelfs een druk van 10^{-7} mm Hg nog aan te toonen. Wanneer voor en na een meting de manometer werd gecalibreerd waren de afwijkingen in de calibratie-krommen steeds kleiner dan één pro mille.

Na deze uitvoerige bespreking van de Pirani-stookdraadmanometer zullen we aangeven op welke wijze de meting verliep.

Wanneer het adsorptiereservoir R en de daarmee verbonden glazen capillaire buis hoogvacuum waren gepompt, werd de cryostaat met vloeibare waterstof of met vloeibaar helium gevuld. De pipet K_1K_2 werd met gas uit A gevuld. Terwijl K_4 geopend en K_1 en K_3 gesloten waren werd de kraan K_2 geopend, zoodat het gas uit K_1K_2 door de capillair buis (diameter 0.0728 cm) naar R kon stroomen. Eventueele verontreinigingen van het gas, welke bij het openen van K_2 vrij kwamen, condenseeren òf in het deel P van het capillair òf anders zeker in het bovenste deel van het capillair in het bad met vloeibare waterstof of vloeibaar helium.

Nadat het gas door het capillair was gestroomd en wanneer het adsorptie-evenwicht was ingetreden, werd met de manometer de druk bepaald. Door nu met behulp van de pipet telkens zoo'n hoeveelheid gas toe te laten en, na het intreden van het adsorptie-evenwicht, de bijbehorende evenwichtsdruk te meten, werd een adsorptie-isotherm bepaald.

Bij het bepalen van de druk in R moesten wij met het volgende zeer belangrijke effect rekening houden: tengevolge van het feit dat de vrije weglengte van de moleculen in het adsorptiereservoir en in de manometerruimte, bij de evenwichtsdrukken, welke in deze experimenten optraden, van dezelfde orde van grootte als de diameter van het capillair was, en omdat de temperaturen aan de beide uiteinden van het capillair bij P en bij R niet dezelfde waren, heerschten in de manometerruimte en

in het adsorptiereservoir verschillende drukken. Knudsen leidde een formule af voor het grensgeval, waarin de vrije weglengte λ zeer groot is in vergelijking met de straal R van de buis. Wanneer wij de drukken, welke bij de temperaturen T_1 (van P) en T_2 (van R) aan de uiteinden van de buis behooren, p_1 en p_2 noemen, geldt dat:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \text{ als } \frac{R}{\lambda} = 0.$$

In het andere grensgeval, waarin $R/\lambda = \infty$, zal $p_1 = p_2$ zijn. Voor tusschenliggende waarden van de verhouding R/λ zal de thermomoleculaire drukverhouding p_1/p_2 van $\sqrt{T_1/T_2}$ tot 1 afnemen. De wijze waarop p_1/p_2 als functie van R/λ en eenige gas-kinetische constanten in dit overgangsgebied verandert, is door Weber, Keesom en Schmidt (44, 45, 46) theoretisch en experimenteel bepaald. In een formule wordt dan het verschil van $\sqrt{T_1 T_2}$ en p_1/p_2 als functie van p_1 (of van p_2) gegeven.

De drukken, welke met de stookdraadmanometer waren bepaald, moesten dus worden gecorrigeerd. Deze thermomoleculaire correctie is afhankelijk van de straal van het capillair. Bij de keuze van de straal van het capillair lieten wij ons door de volgende overwegingen leiden: allereerst mag de straal niet te groot zijn omdat dan het schadelijk volume te groot wordt. Om de thermomoleculaire correctie zoo klein mogelijk te houden zou men geneigd zijn een zoo wijd mogelijk capillair te nemen. Daarbij moet echter bedacht worden, dat deze correctie met een nauwkeurigheid van ongeveer 1% bekend is, hetgeen in hoofdstuk V zal worden uiteengezet. Daar onze metingen over een vrij groot drukgebied (van 0.001 tot 20 μ b) werden uitgevoerd, waarbij de thermomoleculaire correctie voor de laagste drukken, ongeacht de diameter van het capillair, door de grensformule van Knudsen wordt gegeven, was het ook gewenscht bij de hoogere drukken de afwijkingen van p_1/p_2 van de formule van Knudsen zoo klein mogelijk te houden, omdat dan de onzekerheid in de correctie het kleinst is, m.a.w. moest een nauw capillair boven een wijd worden

verkozen. Toch mocht de straal van het capillair niet al te klein zijn, omdat dan de tijd gedurende welke het gas zou moeten doorstromen, te lang zou zijn.

In verband met deze overwegingen bleek een capillair met een straal van 0.0364 cm goed te voldoen: het schadelijk volume was zeer klein, de thermomoleculaire correctie kon met voldoende nauwkeurigheid worden bepaald, terwijl een hoeveelheid gas uit de pipet in ongeveer tien minuten door het capillair stroomde.

Tenslotte volgen nog enkel opmerkingen. Daar de metingen bij zulke lage evenwichtsdrukken werden uitgevoerd, moest het kranenvet aan zeer hoge eischen voldoen. De eerste eisch was, dat de dampspanning van het vet tegen de laagste evenwichtsdrukken van het adsorbendum kon worden verwaarloosd. Zoowel de manometer als het adsorptiereservoir bezaten een lage temperatuur, zoodat de dampspanning van de meeste vetsoorten bij deze temperatuur nul was. De tweede eisch was, dat bij het draaien van de kranen geen gassen vrijkwamen; het vet moest dus òf zeer weinig gas absorbeeren òf het geabsorbeerde gas niet vrijlaten. Aan deze laatste eisch was moeilijk te voldoen. Alleen een bepaalde soort rubbervet, welke ons door Philips N.V. te Eindhoven welwillend ter beschikking was gesteld, bleek aan zeer hoge eischen te voldoen, ook al moesten de kraantjes na het invetten eenige tientallen malen gedraaid worden om ze volkomen te ontgassen.

Omtrent de zuiverheid van de verschillende adsorbenda kan het volgende worden opgemerkt: het waterstof- of heliumgas kwam uit de liquefactor en was alvorens in onze apparatuur te worden toegelaten nog door een spiraal gevoerd, die in vloeibare stikstof, resp. vloeibare waterstof was gedompeld. Het gebruikte neogas was vloeibaar gemaakt en daarna enkele malen gedestilleerd. Tenslotte was de reproduceerbaarheid van de resultaten o.m. een bewijs van de zuiverheid van de adsorbenda. Alle gassen werden in glazen reservoirs bewaard.

De temperatuur van het bad werd bij metingen in vloeibare waterstof afgeleid uit de dampspanning van waterstof, welke door Keesom, Bijl en Van der Horst (47) is gemeten; bij

metingen in vaste waterstof uit de dampspanning welke theoretisch door Simon (48) is afgeleid en in het Kamerlingh Onnes Laboratorium door Bijl is gemeten (deze metingen zijn niet gepubliceerd). Ter controle werd de temperatuur met een platina-weerstandsthermometer bepaald, die met de gasthermometer was vergeleken. Uit deze controle bleek, dat de nauwkeurigheid van de temperaturen ongeveer 0.03°K bedroeg. De temperaturen van het bad met vloeibaar helium werden afgeleid uit de dampspanning van helium volgens de temperatuurschaal van 1937 (49).

Groote dampdrukken werden met een kwikmanometer, kleine met een MacLeod bepaald.

Tenslotte volgen hier de meest belangrijke afmetingen en gegevens van het toestel: het volume van de pipet bedroeg 0.0833 cm^3 , van R 33.813 cm^3 en van B 186.31 cm^3 , alles bij 0°C . Bij de metingen in vloeibaar helium werd een pipet met een volume van 0.2759 cm^3 gebruikt. Het berekende macroscopische inwendige oppervlak van R bedroeg 317.4 cm^2 .

§ 3. *Methode en apparatuur om de adsorptie van helium en waterstof op gashuidjes te meten.*

Bij de onderzoeken over de adsorptie op gashuidjes gingen we van de volgende gedachte uit: wanneer het mogelijk is een gashuidje op een onderlaag aan te brengen, in ons geval gebruikten we glas, vormt dit een homogeen oppervlak, terwijl het mogelijk is dat eventueele oneffenheden in de wand ten deele door de moleculen van het huidje zullen worden geëgaliseerd, zoodat een dergelijk oppervlak misschien een benadering van het ideale gladde homogene oppervlak zal vormen.

a. Adsorptie van helium op gashuidjes.

We verrichtten onderzoeken over de adsorptie van helium op een laag van waterstof, neon, zuurstof of stikstof.

Deze lagen werden op de volgende wijze op glas aangebracht: door middel van de pipet K_1K_2 (zie fig. 3) werd aan het adsorptiereservoir R , dat zich op kamertemperatuur bevond, een

hoeveelheid gas toegelaten, welke voldoende was om 2 of 3 lagen van moleculen op de wand van *R* te vormen. Dan werd *R* langzaam afgekoeld met vloeibare lucht, die zich in een derde, buitenste cryostaatglas bevond. Daarna werd de cryostaat, waarin *R* zich bevond, langzaam met de damp van vloeibare waterstof koud geblazen, zoodat er niet plaatselijk een sterke afkoeling zou ontstaan, waardoor daar ter plaatse condensatie zou kunnen optreden. Daarna werd de cryostaat gedeeltelijk met vloeibare waterstof gevuld. De vloeibare waterstof werd dan met een elektrische stookspiraal, welke zich onder in de cryostaat bevond, langzaam uit de cryostaat gestookt. Wanneer de waterstof was verdwenen werd onmiddellijk daarna damp van vloeibaar helium in de cryostaat geblazen. Wanneer het reservoir en de cryostaat ver genoeg waren afgekoeld, werd de laatste gevuld met vloeibaar helium. Uit de later te bespreken resultaten bleek, dat op deze wijze een vrij vlakke laag van moleculen op de glaswand werd gevormd. Gedurende dit proces werd met de stookdraadmanometer regelmatig de druk gecontroleerd.

Daarna werden volgens de in § 2 besproken methode de adsorptie-isothermen bepaald.

b. Adsorptie van waterstof op gashuidjes.

De adsorptiemetingen van waterstof op gashuidjes van stikstof, zuurstof of neon werden tusschen 8 en 20° K verricht, zoodat het laatste deel van de onder *a* besproken methode, het verdampen van de vloeibare waterstof en het vullen van de cryostaat met vloeibaar helium, achterwege bleef.

B. Berekening van de resultaten.

§ 1. *De thermomoleculaire correctie.*

Bij de behandeling van de gebruikte methode in § 1 van dit hoofdstuk is reeds aangegeven op welke wijze de stookdraadmanometer werd gecalibreerd. Tevens is reeds vermeld dat de evenwichtsdruk in het adsorptiereservoir werd gevonden door de gemeten druk door de thermomoleculaire drukverhouding te deelen.

Uit de resultaten van eenige voorloopige onderzoekingen over de adsorptie van waterstof op glas bleek nu, dat in deze uitkomsten een systematische fout voorkwam. De eenige mogelijke verklaring was dat de thermomoleculaire correcties, welke met behulp van formule VIIa' uit Communication No. 246c (46) waren berekend, niet geheel juist waren. Zooals in het aanhangsel uitvoerig zal worden beschreven, hebben wij de voor dit onderzoek noodzakelijke gegevens over de thermomoleculaire drukverhouding in waterstof en neon experimenteel bepaald.

Met de resultaten van deze metingen konden de adsorptiemetingen goed worden berekend.

Uit latere metingen over de viscositeit van waterstof en neon (50, 51) konden de constanten in bovengenoemde formule VIIa' opnieuw worden berekend: het bleek toen dat de overeenstemming tusschen de nieuwe formule en de gemeten resultaten bevredigend was.

§ 2. *Berekening van de geadsorbeerde hoeveelheid.*

De berekening van de totale hoeveelheid gas, welk in R werd geadsorbeerd, was vrij eenvoudig: de druk van het gas in A , evenals de temperatuur van A , van de pipet K_1K_2 en van R werden gemeten; de volumina van K_1K_2 , het capillair, de manometer en R waren bekend. De druk welke het gas na het openen van de kraan K_2 in R zou uitoefenen, indien daar geen adsorptie zou plaats vinden, kon dus worden berekend. Uit het verschil van deze berekende en de gemeten druk kon de totale geadsorbeerde hoeveelheid worden berekend.

§ 3. *Berekening van het deel Θ van het oppervlak dat met het adsorptum is bedekt.*

De berekening van de totale geadsorbeerde hoeveelheid gas leverde, zooals uit § 2 blijkt, weinig essentiële moeilijkheden op. De bepaling van het gedeelte Θ van het oppervlak, dat met moleculen was bedekt was een moeilijke taak. Daarvoor zal allereerst de kennis van de werkelijke, de sub-microscopische, grootte van het oppervlak noodig zijn. Daar wij omtrent de werkelijke grootte

volkomen in het duister tastten, werd bij de berekening van Θ aangenomen, dat het oppervlak volkomen glad was, waardoor de berekende Θ zeker groter werd dan deze in werkelijkheid was.

De tweede moeilijkheid was, dat gegevens ontbraken over de wijze waarop de geadsorbeerde moleculen op het oppervlak waren gerangschikt. Nu was het voor een homogeen, glad adsorbens desnoods mogelijk een eenvoudig beeld van deze rangschikking te maken. Voor het inhomogene glasoppervlak was dit echter vrijwel onmogelijk.

Bij de berekening van Θ namen wij aan, dat de moleculen in dichtste bolstapeling op het adsorbens waren gerangschikt. Dientengevolge zal bij een minder dichte stapeling de waarde van Θ , in tegenstelling met het vorige geval, juist groter worden.

§ 4. *De grootte van het oppervlak dat door het geadsorbeerde molecuul wordt ingenomen.*

Om Θ te berekenen blijft tenslotte nog de keuze over van de grootte van het oppervlak, dat door het geadsorbeerde molecuul wordt ingenomen. Wij spreken hier van een keuze, omdat een molecuul niet als een harde bol met een bepaalde diameter zonder meer, kan worden beschouwd. In verschillende verschijnselen moet het begrip „de diameter” van een molecuul anders worden geïnterpreteerd.

Uitgaande van de potentiaalkromme van twee moleculen, d.i. de kromme welke de potentieele energie tusschen twee moleculen als functie van de afstand van de centra van deze moleculen geeft, zou het mogelijk zijn uit de afstand van de centra, waarbij de potentieele energie minimaal is, de oppervlakte te berekenen, die een geadsorbeerd molecuul inneemt. Men zou de moleculen als bollen kunnen denken. Bij deze keuze wordt dan evenwel geen rekening gehouden met de warmtebeweging en de nulpuntsenergie van de moleculen. Voor moleculen met een groot moleculairgewicht is dit bij lage temperaturen van weinig belang, maar juist in het geval van waterstof en helium is dit zeer belangrijk in verband met de groote nulpuntsenergie.

Omdat de waarde van de bedekkingsgraad voor ons van groot belang is bij groote bedekkingen, waarbij elk geadsorbeerd molecuul door veel andere is omgeven, zoodat het adsorptum, vooral bij eventueele multimoleculaire bedekkingen, min of meer het karakter van een vloeistof zal dragen, hebben wij het volume van het geadsorbeerde molecuul uit het moleculaire volume van de vloeistof berekend, waarbij wij veronderstelden dat de vloeistof uit bolvormige moleculen in dichtste bolstapeling was opgebouwd.

De waarden van de schijnbare diameter, welke volgen uit het gemiddelde vloeistofvolume van waterstof tussehen 20 en 9°K, van helium tussehen 4.2 en 1.2° K en van neon uit het tussehen 40 en 30° K gemeten, en naar 16° K geëxtrapoleerde volume, zijn resp. 3.98×10^{-8} , 4.04×10^{-8} en 3.29×10^{-8} cm.

Tevens laten wij hier de waarden van de afstanden van twee moleculen volgen, bij welke de wisselwerkingsenergie minimaal is. In „Statistical Mechanics” van Fowler (26) wordt op het voetspoor van Lennard-Jones de wisselwerkingsenergie tussehen gelijksoortige moleculen als volgt geschreven:

$$E(r) = \lambda r^{-s} - \mu r^{-t}.$$

Hierin is $t=6$; voor s kunnen verschillende waarden, doch steeds grooter dan 6, worden genomen. De overeenkomst tussehen de met behulp van $E(r)$ berekende viriaalcoëfficiënten en de gemeten waarden is zoowel voor $s=9$ als voor $s=12$ goed. Het blijkt dat $E(r)$, berekend met $s=12$, het best overeenkomt met de door Slater en Kirkwood (52) berekende wisselwerkingsenergieën.

De volgens deze formule berekende afstanden van de centra van twee moleculen, waarvoor de potentieele energie minimaal is, zijn voor waterstof, helium en neon resp. 3.28×10^{-8} , 2.92×10^{-8} en 3.08×10^{-8} cm. Wanneer men deze waarden vergelijkt met de bovenstaande waarden van de schijnbare diameter, blijkt dat voor helium tengevolge van de zeer groote nulpuntsenergie, het verschil het grootst is, terwijl voor neon met de veel kleinere nulpuntsenergie het verschil onbelangrijk is.

HOOFDSTUK III.

Experimenteele resultaten.

Inleiding.

In dit hoofdstuk zijn de resultaten van de door ons verrichte metingen over de adsorptie van waterstof, neon en helium vermeld. Deze resultaten zijn ingedeeld naar de gebruikte adsorbentia: glas, en gashuidjes welke op glas waren aangebracht. Voor elke combinatie van een bepaald adsorbens en adsorbendum zijn allereerst de directe resultaten van de metingen gegeven, dus de grootte van de geadsorbeerde hoeveelheid bij een bepaalde temperatuur en evenwichtsdruck. Bij elk van deze combinaties is de analytische vorm van de adsorptie-isotherm besproken.

In het volgende hoofdstuk worden de uit deze metingen berekende adsorptie-energieën gegeven en worden de conclusies besproken, welke daaruit kunnen worden getrokken, mede in verband met de dikte van de geadsorbeerde laag.

De resultaten van de metingen zijn tabellarisch samengevat en grafisch voorgesteld. De temperatuur T is daarbij gegeven in graden Kelvin, de druk p in microbars (μb), de geadsorbeerde hoeveelheid X in grammoleculen per cm^2 van het macroscopische oppervlak. Θ is de bedekkingsgraad, d.i. de verhouding van het bij een bepaalde temperatuur en evenwichtsdruck geadsorbeerde aantal grammoleculen en het aantal grammoleculen, dat noodig is om het oppervlak met een monomoleculaire laag te bedekken, bij welke bedekking aangenomen is dat de moleculen in dichtste bolstapeling op het oppervlak liggen.

Alvorens tot de bespreking van de afzonderlijke resultaten van de metingen over te gaan volgen eenige algemeene opmerkingen.

1. De resultaten van de metingen waren zonder uitzondering

goed reproduceerbaar. Dit is uit de gegevens in de tabellen niet zoo goed te controleeren, omdat bij verschillende metingen zelden bij een precies gelijke temperatuur en evenwichtsdruck de geadsorbeerde hoeveelheid is bepaald. In de figuren is echter duidelijk te zien, dat de punten van verschillende meetdagen op eenzelfde kromme liggen.

2. In alle gevallen bleek het adsorptieproces omkeerbaar te zijn. Wij konden dit zeer goed waarnemen na groote veranderingen van de temperatuur van het adsorptiereservoir, o.a. na het bijvullen van de cryostaat. Bij de nieuwe temperatuur stelde het adsorptie-evenwicht zich vrijwel onmiddellijk in. Wanneer de temperatuur daarna op de oorspronkelijke waarde werd teruggebracht, bleek de evenwichtsdruck, binnen de grenzen van de meetnauwkeurigheid met de vroeger gemeten waarde overeen te stemmen, hetgeen inhiield dat ook de geadsorbeerde hoeveelheid de oorspronkelijke waarde had herkregeen.

3. De resultaten van de metingen, vooral van de onder *A* genoemde, zijn meestal vrij goed met behulp van eindformule (6) van de theorie van Polanyi en Goldmann voor te stellen (hoofdstuk II, § 6), hoewel tusschen de gemeten en de uit de potentiaalkromme berekende waarden soms verschillen van 30 % voorkomen. De waarden van ε , welke als functie van X uit verschillende isothermen waren berekend, lagen vrij goed op een vloeiende kromme, maar wij konden zelden controleeren of de uit verschillende isothermen berekende waarden van ε voor eenzelfde waarde van X met elkaar overeenstemden. Omdat wij ons bovendien met de grondslagen van de theorie niet goed kunnen vereenigen, hebben wij ervan af gezien in dit proefschrift nader op de toepassing van genoemde theorie in te gaan.

4. De laatste opmerking betreft de waarden van Θ , welke in de tabellen zijn opgenomen. Deze waarden zullen tengevolge van de ruwheid van het oppervlak zeer waarschijnlijk te groot zijn, vooral voor de onder *A* genoemde metingen, waarbij glas als adsorbens werd gebruikt. Het aantal decimalen waarin Θ is opgegeven komt uitsluitend met de nauwkeurigheid van de geadsorbeerde hoeveelheid overeen.

A. Resultaten van de metingen over de adsorptie van waterstof, helium en neon op glas.

§ 1. Adsorptie van waterstof op glas.

De metingen over de adsorptie van waterstof op glas werden uitgevoerd in het temperatuurgebied van 20.3 tot 8.6° K, bij lage evenwichtsdrukken, welke maximaal 9 μ b bedroegen. In de tabellen I en II zijn de resultaten van onze metingen over de adsorptie van waterstof op glas samengevat.

In fig. 4 (p. 51) zijn de resultaten grafisch voorgesteld. De punten, welke de resultaten van metingen van één dag aangeven, zijn door eenzelfde hoofdteeken aangeduid, b.v. \odot of \triangle enz. Ter onderscheiding van verschillende adsorptie-isothermen, welke op eenzelfde dag zijn gemeten, is een streepje aan het hoofdteeken aangebracht, b.v. \odot en \odot .

Het valt onmiddellijk op, dat bij zeer lage waarden van de evenwichtsdrukken reeds veel waterstof door glas wordt geadsorbeerd, terwijl voor drukken, welke grooter dan 1 μ b zijn, de geadsorbeerde hoeveelheid slechts langzaam met stijgende evenwichtsdruk toeneemt. Wij hebben daarom de resultaten voorgesteld in een logaritmisch diagram, en wel in een diagram waarin $\log X/p$ als functie van X is uitgezet (fig. 5, p. 52).

Zoals uit fig. 5 blijkt, zijn de adsorptie-isothermen van 20.31, 19.96, 17.07 en 14.20° K analytisch voor te stellen door de formule van Williams (hoofdstuk II, § 7):

$$\ln \frac{X}{c} = A + BX, \quad (14)$$

waarin $A = a_0 + a_1/T$ en $B = b_0 + b_1/T$, of met behulp van de door ons gewijzigde formule van Fowler (hoofdstuk II, § 7, formule 10), welke overigens, zooals reeds is opgemerkt, formeel dezelfde als formule (14) is. Door substitutie van de uit fig. 5 berekende waarden van a_0 , a_1 , b_0 en b_1 , en na vervanging van de natuurlijke logaritme door de logaritme van Brigg, en van c door p/RT krijgt formule (14) de volgende gedaante:

$$\log \frac{X}{p} = \frac{226.54}{T} - \log T - 15.328 - \left(\frac{5.8050}{T} + 0.1108 \right) X \cdot 10^{10}. \quad (15)$$

Aanmerking: $\frac{X}{c}$ is bij grotere drukke in een paar kwadraten van dat Fowler som welke $\left[\log \left[1 - \frac{X}{c} \right] \right]$ kan

Desideraten: Voor He-glas: constante bereken

TABEL I.

Adsorptie van waterstof op glas.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
20.31	0.000	1.08	0.090
	0.000	2.17	0.180
	0.002 ⁷	3.26	0.271
	0.009	4.34	0.361
	0.029	5.41	0.450
	0.097	6.46	0.537
	0.285	7.43	0.617
	0.678	8.27	0.687
	1.313	8.96	0.744
	2.227	9.47	0.787
	3.338	9.86	0.819
	4.580	10.17	0.845
	5.911	10.42	0.866
	7.188	10.71	0.890
8.495	10.97	0.912	
14.20	0.928	15.46	1.285
	1.636	15.92	1.323
	2.490	16.24	1.350
	3.399	16.48	1.370
	4.394	16.70	1.388
	5.432	16.86	1.401
19.96	0.000	1.72	0.143
	0.001 ³	3.43	0.285
	0.011	5.15	0.428
	0.072	6.83	0.568
	0.364	8.37	0.696
	1.246	9.52	0.792
	2.757	10.28	0.855
	4.712	10.75	0.894
8.62	0.042	19.92	1.656
	0.236	22.14	1.840
	0.627	23.30	1.937
	1.200	24.17	2.009
	1.888	24.87	2.067
	2.762	25.33	2.106
	3.608	25.79	2.144
	5.375	26.66	2.216

TABEL II.

Adsorptie van waterstof op glas.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
17.07	0.000	1.82	0.151
	0.000	3.64	0.302
	0.000	5.45	0.453
	0.003 ^a	7.30	0.607
	0.031	9.11	0.758
	0.197	10.82	0.899
	0.857	12.16	1.011
	2.157	13.01	1.081
14.23	0.233	14.41	1.198
17.09	2.167	12.99	1.080
	3.880	13.54	1.126
	5.797	13.93	1.158
	7.835	14.24	1.184
14.23	5.775	16.76	1.393
	7.465	17.07	1.419
14.20	0.000	4.02	0.334
	0.000	8.04	0.668
	0.010 ^b	12.05	1.002
	0.846	15.33	1.274
8.70	0.000	16.06	1.335
	0.047	20.01	1.663
	0.746	22.98	1.910
	2.302	24.69	2.052
	4.304	25.75	2.140
	6.453	26.61	2.212
	8.878	27.04	2.248

De adsorptie-isothermen van 8.70 en 8.62° K zijn, zooals uit fig. 5 blijkt, minder goed door formule (14) voor te stellen. De bedekking is zeer groot, zoodat zeer waarschijnlijk aan het rechter lid van

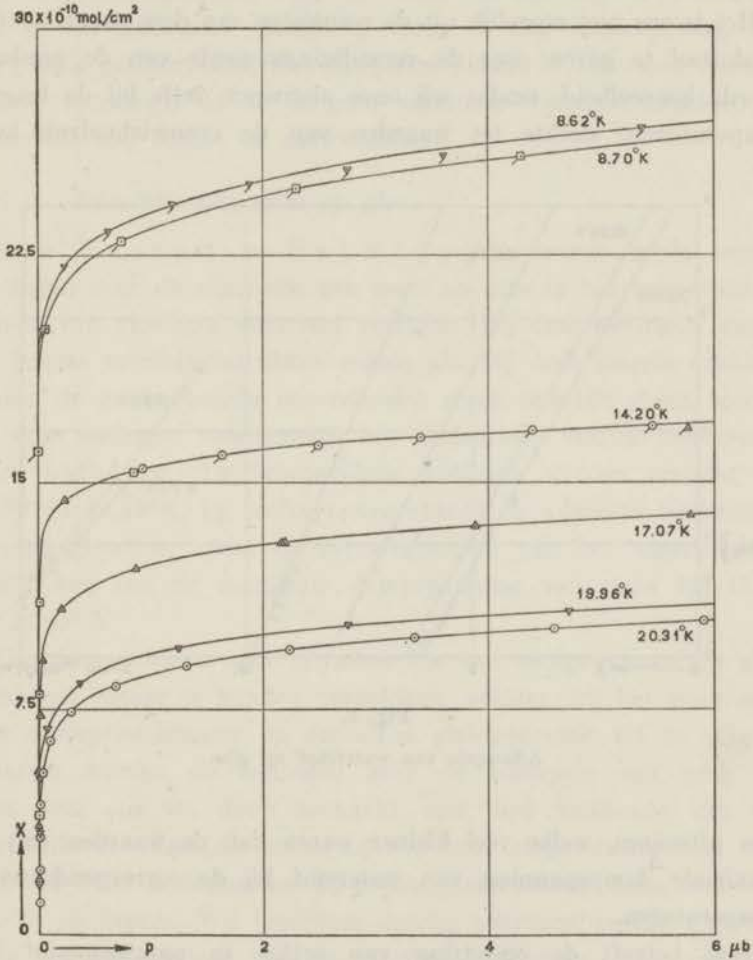


Fig. 4.

Adsorptie van waterstof op glas.

formule (14) een term met X^2 moet worden toegevoegd (hoofdstuk II, § 7, formule (12)), terwijl het, gezien de waarde van Θ bij 8.70 en 8.62° K, ook zeer goed mogelijk is dat bij deze tempe-

raturen een tweede laag van geadsorbeerde moleculen is gevormd. In dit laatste geval zal formule (15), waarvan de coëfficiënten op de combinatie waterstof—glas betrekking hebben, natuurlijk niet kunnen worden toegepast.

Het is ons niet mogelijk uit de resultaten van deze experimenten uitsluitel te geven over de verzadigingswaarde van de geadsorbeerde hoeveelheid, omdat wij onze metingen, zelfs bij de laagste temperaturen, slechts tot waarden van de evenwichtsdruck kon-

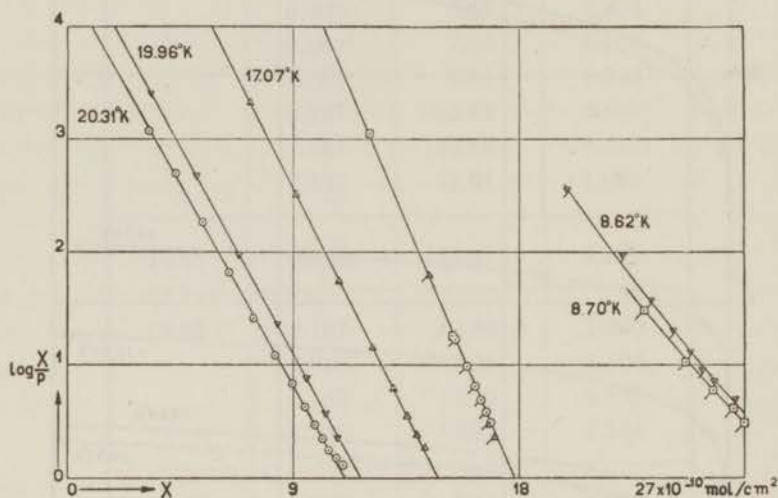


Fig. 5.

Adsorptie van waterstof op glas.

den uitvoeren, welke veel kleiner waren dan de waarden van de maximale dampspanning van waterstof bij de corresponderende temperaturen.

Wat betreft de omzetting van ortho- in parawaterstof het volgende: Keesom, Bijl en Van der Horst (47) hebben bij metingen over de dampspanning van waterstof reeds opgemerkt, dat deze overgang zeer langzaam geschiedt wanneer vloeibare waterstof in aanraking met een glaswand is. Wij hebben in onze experimenten, wanneer de temperatuur en de totale hoeveelheid van het absorbendum en adsorptum constant werd

gehouden, nooit eenige verandering in de evenwichtsdruk geconstateerd, hoewel het verschillende malen voorkwam, dat wij bij eenzelfde meetpunt een of twee uur wachtten. Er liggen natuurlijk drie mogelijkheden voor de hand om dit feit te verklaren, n.l. òf de ortho-para omzetting vindt in een waterstoflaag, die op glas is geadsorbeerd, zeer langzaam plaats, òf zeer snel (binnen enkele minuten), òf er is geen meetbaar verschil tusschen de adsorptie van ortho- en parawaterstof.

§ 2. *Adsorptie van neon op glas.*

Door K e e s o m en S c h m i d t (12) waren reeds eenige metingen over de adsorptie van neon op glas in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof verricht. Bij deze metingen waren de laagste evenwichtsdrukken enkele μ b. Bij deze laagste drukken waren de geadsorbeerde hoeveelheden reeds tamelijk groot, zoodat bij deze metingen voornamelijk het eindverloop van de isothermen werd bestudeerd. De belangrijkste metingen werden verricht bij 15.86 en 14.45°K, bij welke temperaturen de adsorptie-isothermen werden gemeten, totdat de evenwichtsdruk van het adsorbendum gelijk was aan de maximale dampspanning van neon bij 15.86 en 14.45° K.

Om de resultaten over de adsorptie van eenige gassen op glas goed met elkaar te kunnen vergelijken, achtten wij het gewenscht alle adsorptiemetingen op eenzelfde glasoppervlak uit te voeren. Daarom werden de metingen over de adsorptie van neon op glas door ons ten deele herhaald, met dien verstande, dat wij verschillende adsorptie-isothermen in het temperatuurgebied van 20.3 tot 11.4° K bepaalden bij evenwichtsdrukken, welke van 0.01 tot 23 μ b liepen. Wij trachtten daarbij allereerst eenige gegevens over het beginverloop van de adsorptie-isothermen te verzamelen. Bovendien hebben wij eenige isothermen zoover gemeten, dat de evenwichtsdruk van het adsorbendum de waarde van de maximale dampspanning had bereikt. Deze laatste metingen voerden wij uit bij 11.79 en 11.45° K.

De resultaten van onze metingen zijn verzameld in de tabellen III en IV.

TABEL III.

Adsorptie van neon op glas.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
20.297	0.093	2.34	0.133
	0.709	4.35	0.247
	2.171	5.83	0.331
	4.283	6.90	0.392
	6.817	7.70	0.437
	9.570	8.38	0.476
	12.616	8.87	0.504
17.027	3.512	14.15	0.804
14.135	0.144	16.66	0.946
	0.487	18.75	1.065
	1.229	20.48	1.163
	2.465	21.76	1.236
	3.967	22.81	1.296
	5.635	23.69	1.346
	7.379	24.53	1.393
17.467	0.025	3.43	0.195
	0.195	6.75	0.384
	0.842	9.72	0.552
	2.397	12.03	0.683
	4.884	13.66	0.776
	7.987	14.84	0.843
	11.46	15.75	0.895
	15.29	16.41	0.932
11.45	0.124	27.37	1.555
	0.234	30.72	1.745
	0.432	33.95	1.929
	0.722	37.07	2.106
	1.104	40.08	2.277
	1.600	42.96	2.440
	2.141	45.80	2.602
	2.539	48.79	2.772
	2.567	52.20	2.965

TABEL IV.

Adsorptie van neon op glas.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
20.289	0.296	3.39	0.193
17.029	0.000	3.59	0.204
	0.093	7.10	0.403
	0.581	10.33	0.587
	1.957	12.98	0.737
	4.239	14.77	0.839
	7.262	16.10	0.915
	10.69	17.13	0.973
	14.47	17.91	1.017
	18.85	18.24	1.036
22.98	18.75	1.065	
19.846	0.152	3.25	0.185
	1.254	5.88	0.334
	3.706	7.66	0.435
	6.996	8.89	0.505
	10.73	9.84	0.559
	14.87	10.53	0.598
	19.34	11.00	0.625
14.500	0.000	3.41	0.194
	0.000	6.82	0.388
	0.0067	10.21	0.580
	0.061	14.25	0.810
	0.433	17.53	0.996
	1.644	20.05	1.139
	3.822	21.72	1.234
	6.508	22.93	1.303
11.79	0.260	28.37	1.612
	0.588	31.59	1.795
	1.009	34.71	1.972
	1.578	37.67	2.140
	2.299	40.46	2.298
	3.189	43.07	2.447
	3.942	45.83	2.603
	4.731	48.55	2.758
	4.871	51.98	2.953
	4.911	55.52	3.154

Deze resultaten zijn in fig. 6 grafisch voorgesteld.

Ook in onze metingen is de geadsorbeerde hoeveelheid, zelfs bij de laagste evenwichtsdrukken, vrij groot. De adsorptie-isothermen

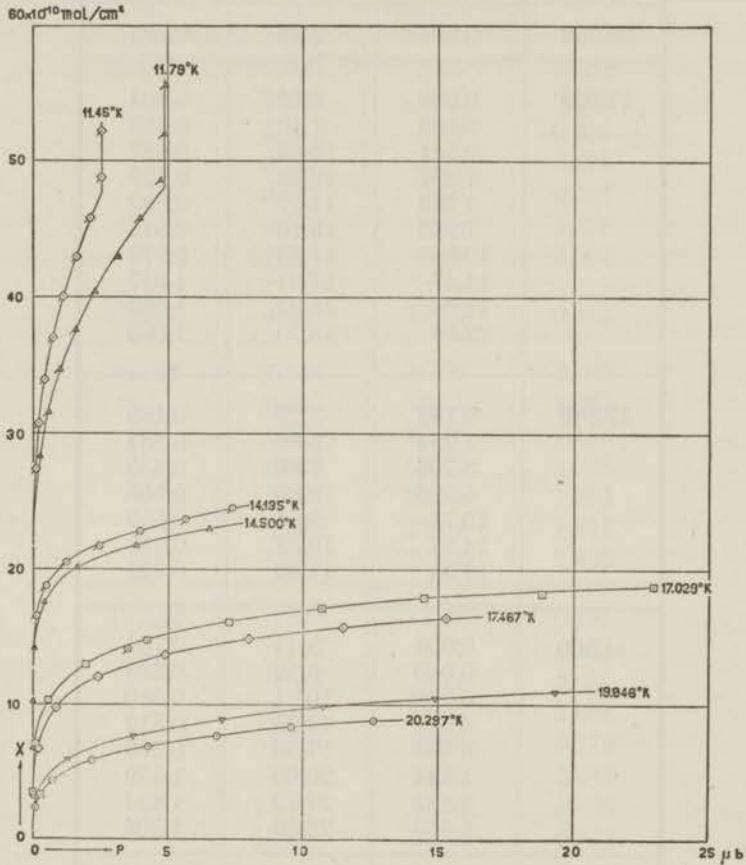


Fig. 6.

Adsorptie van neon op glas.

van neon vertoont, evenals die van waterstof, een zeer sterk gekromd verloop. De resultaten van onze metingen waren niet met behulp van de formule van Langmuir voor te stellen, terwijl de door Keesom en Schmidt in Commun. No. 226a (12)

gegeven formule, vooral bij lage drukken, onbruikbaar bleek te zijn. In een $(X, \log X/p)$ diagram liggen de punten van de adsorptie-isothermen niet, zoals bij waterstof, op rechte- maar op zwak gekromde lijnen. Wij hebben niet getracht de resultaten analytisch voor te stellen, door aan het rechter lid van formule (14) van Williams een term met X^2 toe te voegen, omdat een dergelijke formule voor praktisch gebruik moeilijk te hanteeren is.

In een $(X, \log X/p)$ diagram wijkt de helling van de adsorptie-isothermen bij 11.79 en 11.45° K sterk af van de helling der bij hogere temperaturen gemeten adsorptie-isothermen (vgl. in dit verband fig. 5). Uit de waarden van Θ in de laatste kolom van de tabellen III en IV blijkt, dat deze bij 11.79 en 11.45° K zeer groot zijn, zoodat het zeer waarschijnlijk is dat een tweede laag van neonmoleculen is gevormd. Deze opvatting wordt gesteund door de resultaten van de berekende adsorptie-energieën, welke in hoofdstuk IV worden besproken. (De door Keesom en Schmidt gevonden waarden voor de maximale bedekking is, berekend in mol/cm², ongeveer 30 % lager dan de waarde welke uit deze metingen volgt. Deze minder goede overeenstemming moet waarschijnlijk uit een verschil in ruwheid van het glasoppervlak worden verklaard.)

Behalve door het feit, dat uit de verzadigingswaarde van de geadsorbeerde hoeveelheid neon bij 11.79 en 11.45° K schijnt te volgen, dat een multimoleculaire laag werd gevormd, zijn deze isothermen ook van een ander oogpunt uit zeer belangrijk. Allereerst blijkt uit de tabellen III en IV en uit fig. 6, dat in het begin van de meting van een isotherm bij elke toegelaten hoeveelheid van het adsorbendum, zoowel de evenwichtsdruk als de geadsorbeerde hoeveelheid regelmatig toenam. Wanneer de evenwichtsdruk echter een bepaalde waarde had bereikt, werd een dan toegelaten hoeveelheid geheel geadsorbeerd, zoodat de evenwichtsdruk praktisch constant bleef. De waarden van de evenwichtsdruk waarbij dit geschiedde, zijn bij 11.79 en 11.45° K resp. 4.891 en 2.553 μ b. De maximale dampspanningen van neon zijn bij 11.79 en 11.45° K resp. 4.877 en 2.551 μ b (53). Hieruit blijkt dus dat de geadsorbeerde hoeveelheid blijft toenemen, totdat de evenwichts-

druk gelijk is geworden aan de maximale dampspanning van het adsorbendum bij de desbetreffende temperatuur. Wanneer daarna opnieuw een hoeveelheid van het adsorbendum wordt toegelaten zal deze dus feitelijk geheel op de wand condenseeren.

Bovendien geven deze uitkomsten een indruk van de nauwkeurigheid waarmede de druk bepaald werd. De met de Pirani-manometer gemeten, en daarna voor de thermo-moleculaire druk-verhouding gecorrigeerde druk, komt zeer bevredigend met de maximale dampspanning overeen.

Een volgende belangrijke conclusie welke wij uit het verloop van deze adsorptie-isothermen kunnen trekken is de volgende: de adsorptie-isothermen zijn tot het laatste meetpunt vóór de in fig. 6 geteekende knik t. o. v. de X -as convex gekromd. Van het laatste meetpunt voor de knik tot aan de knik hebben wij de krommen zonder buigpunt doorgetrokken. Verschillende onderzoekers o. a. Zsigmondy (5), Williams (40), Freundlich (7), Coelingh (54), vonden uit hun experimenten over de adsorptie aan poreuze stoffen, zooals houtskool en gels, dat in vele gevallen bij temperaturen, welke lager zijn dan de kritische, en bij drukken, welke aanzienlijk kleiner zijn dan de maximale dampspanning, de adsorptie-isothermen bij toenemende geadsorbeerde hoeveelheid een buigpunt vertoonen, zoodat de isothermen daarna concaaf t. o. v. de X -as gekromd zijn.

In fig. 7 is een door Williams (40) gemeten adsorptie-isotherm afgebeeld van SO_2 op kool bij -10°C . (De maximale dampspanning van SO_2 is bij -10°C 76 cm; de kritische temperatuur van SO_2 ligt bij 157°C).

Wanneer een adsorptie-isotherm een dergelijk verloop vertoont, schrijft men dit toe aan capillaire condensatie. In dergelijke gevallen condenseert het adsorbendum bij drukken, welke grooter zijn dan die, bepaald door de abseis van het buigpunt, in de capillaire holten van het adsorbens.

In het proefschrift van Mevr. Coelingh (54) is het optreden van dergelijke s -vormige adsorptie-isothermen uitvoerig behandeld. Ook Mevr. Coelingh komt tot de conclusie, dat het optreden

van capillaire condensatie steeds gepaard moet gaan met het bovengenoemde verloop van de adsorptie-isothermen.

Uit het verloop van de door ons bij 11.79 en 11.45° K gemeten adsorptie-isothermen volgt dus, dat in deze metingen geen capillaire condensatie is opgetreden.

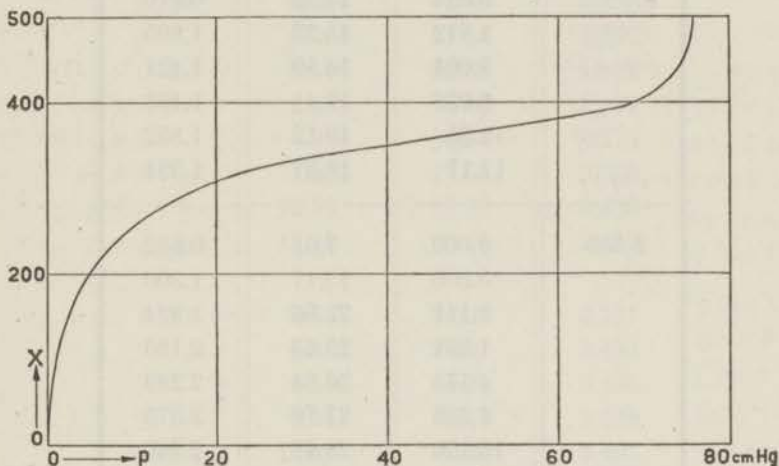


Fig. 7.

Adsorptie van SO_2 op kool.

§ 3. Adsorptie van helium op glas.

De onderzoekingen over de adsorptie van helium op glas, waarover door Keesom en Schmidt (12) reeds eenige orienteerende metingen waren verricht, werden door ons voortgezet.

De metingen werden in het temperatuurgebied van 20 tot 2° K uitgevoerd bij evenwichtsdrücken, welke maximaal 20 μb bedroegen. Tusschen 20 en 10° K werd door ons geen adsorptie van helium op de glaswand gevonden. Eerst bij 8.62° K gelukte het ons een adsorptie-isotherm met voldoende nauwkeurigheid te bepalen.

De resultaten zijn in de tabellen V en VI samengevat en in fig. 8 (p. 62) voorgesteld.

Ook uit deze tabellen blijkt, dat de waarden van Θ zeer groot

TABEL V.

Adsorptie van helium op glas.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
4.218	0.000	5.67	0.486
0.38021-2	0.024	11.32	0.970
0.47955	1.512	15.23	1.305
0.69952	5.004	16.59	1.421
0.95075	8.928	17.41	1.491
1.11227	12.95	18.12	1.552
1.23477	17.17	18.57	1.591
2.139	0.000	7.61	0.652
	0.000	15.17	1.300
	0.111	22.56	1.924
	1.961	25.63	2.196
	4.575	26.84	2.299
	7.333	27.70	2.373
	10.120	28.48	2.440
3.233	0.000	7.91	0.678
0.643452	0.044	15.56	1.333
0.76791	2.333	19.96	1.710
0.81849	6.584	20.58	1.763
1.03435	10.823	21.52	1.843
2.247	8.137	27.98	2.397
2.182	7.627	28.64	2.453
1.662	4.415	33.08	2.834
0.21531	6.536	34.23	2.932
0.94359	8.782	35.05	3.002
1.04100	10.99	35.86	3.072
1.12189	13.24	36.59	3.134
1.19285	15.59	37.00	3.169
1.25115	17.83	37.79	3.237
1.30625	20.27	37.90	3.246

 $\frac{X}{p}$

$\frac{X}{p}$ $\frac{X}{p}$
 0.75358 ∞
 1.05385 2.67264
 1.12701 1.10315
 1.21925 0.52053
 1.34080 0.29005
 1.35816 0.14584
 1.36881 0.03404

$\frac{X}{p}$ $\frac{X}{p}$
 1.19201 2.54856
 1.30016 0.93225
 1.31345 4.9496
 1.33284 2.9849

$\frac{X}{p}$ $\frac{X}{p}$
 4.7240 8.9464
 4.6716 7.1910
 4.7741 6.0110
 4.8742 5.1361
 4.9610 4.4147
 5.0092 3.7535
 5.1014 3.2623
 5.1135 2.7179

TABEL VI.

Adsorptie van helium op glas.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
2.225	0.000	7.59	0.650
	0.000	15.14	1.297
0.21748-1	0.165	22.32	1.912
0.33626	2.169	25.18	2.157
0.68269	4.816	26.54	2.273
0.88098	7.603	27.60	2.364
1.02243	10.53	28.32	2.426
1.12872	13.45	29.07	2.490
1.21168904	4.887	39.31	3.367
0.1171	6.482	39.97	3.424
0.1094	8.146	40.31	3.453
0.93822	9.959	40.03	3.429
0.6521	11.62	40.41	3.462
1.2385	13.33	40.60	3.478
1.7348	14.91	41.30	3.538
2.1643	16.46	42.20	3.615
8.62	0.160	1.24	0.106
	0.624	2.04	0.175
	1.244	2.61	0.224
	1.957	3.04	0.260
	2.709	3.41	0.292
	3.490	3.73	0.320
	4.326	3.98	0.341
	5.504	3.70	0.317
	6.346	3.94	0.338
	7.423	3.81	0.326

zijn, zoodat ook de adsorptie van helium bij deze zeer lage temperaturen waarschijnlijk in meer dan één laag plaats vindt.

Bij het meten van de isotherm van 1.211°K traden verschillende malen vrij sterke temperatuurschommelingen op, zoodat de meetpunten meer een indruk van de grootte van de geadsorbeerde hoeveelheid, dan van de vorm van de adsorptie-isotherm geven. In fig. 8 is de kromme behoorende bij 1.211°K dan ook niet

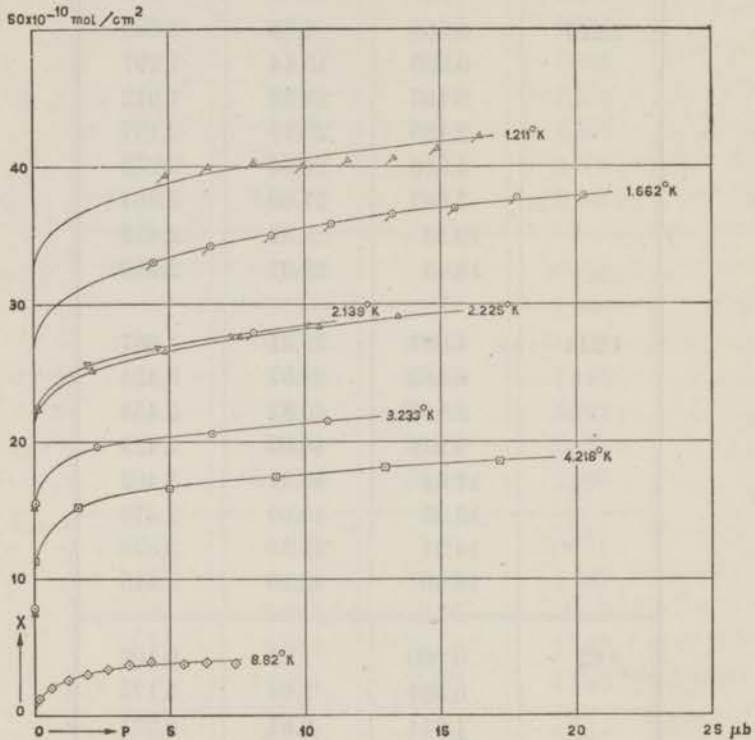


Fig. 8.

Adsorptie van helium op glas.

zoo zeer door de meetpunten, dan wel in overeenstemming met de andere adsorptie-isothermen getrokken.

In de omgeving van het λ -punt deden zich geen bijzonderheden in de adsorptie van helium voor. Wij maten daar adsorptie-isothermen bij 2.225 en 2.139°K , dus even boven en even beneden het λ -punt. In verband met het optreden van de heliumfilm zou

het interessant zijn bij het λ -punt metingen over de adsorptie uit te voeren, waarbij de evenwichtsdruk de waarde van de verzadigde dampspanning bereikte. Wij konden met onze apparatuur dergelijke metingen echter niet met voldoende nauwkeurigheid uitvoeren.

Omdat de geadsorbeerde hoeveelheden bij de meting van 8.62°K vrij klein waren, trachtten wij met behulp van de resultaten van deze meting na te gaan of in dit geval het in hoofdstuk I, § 4 genoemde lineaire verband tusschen p en X bestond. Uit fig. 8 blijkt dat dit niet het geval was. Het is natuurlijk mogelijk dat deze bedekkingen reeds te groot waren, terwijl ook de inhomogeniteit van het glasoppervlak van invloed zal zijn geweest.

De vorm van de adsorptie-isothermen kon door geen der bekende formules goed worden voorgesteld. Het beste resultaat verkregen wij met formule (14) van Williams. In een $(X, \log X/p)$ diagram liggen de meetpunten bij de hoge temperaturen (kleine bedekkingen) op zeer zwak gekromde lijnen, terwijl bij lagere temperaturen (en grootere bedekkingen) de kromming eenigszins toeneemt. Waarschijnlijk zullen de resultaten van helium, evenals die van neon, analytisch door de formule van Williams kunnen worden voorgesteld, indien aan het rechterlid een term met X^2 wordt toegevoegd. Wij vonden het echter niet van belang de coëfficiënten van een dergelijke vergelijking te berekenen, omdat zoo'n vergelijking practisch moeilijk te gebruiken is.

De overeenstemming tusschen de door Keesom en Schmidt (12) gevonden waarden en de in dit hoofdstuk vermelde resultaten kan moeilijk worden gecontroleerd, omdat eerstgenoemde metingen meestal bij hogere evenwichtsdrukken waren uitgevoerd. Een enkele door Keesom en Schmidt bij 1.13°K gemeten waarde kan met de door ons gevonden waarde worden gecontroleerd. Het blijkt dan, dat de door ons gevonden geadsorbeerde hoeveelheid bij gelijke evenwichtsdruk en temperatuur ongeveer 20 % grooter is. Hoewel in beide onderzoeken Thüringer glas is gebruikt, zal dit verschil waarschijnlijk moeten worden verklaard door een verschil in samenstelling van het glas, of door een verschil in ruwheid van de glaswand.

B. Resultaten van de metingen over de adsorptie van helium op gashuidjes.

§ 1. *Adsorptie van helium op waterstof.*

Wij hebben de adsorptie van helium op een waterstoflaag, die op glas was aangebracht, in twee meetreeksen onderzocht. Bij de eerste meting bestond de waterstoflaag uit 49.4×10^{-10} mol/cm². (Indien het glasoppervlak volkomen glad was zou de waterstoflaag 3 à 4 moleculen dik zijn). Bij 4.206° K werd een zeer kleine hoeveelheid helium geadsorbeerd, ongeveer $\frac{1}{70}$ van de hoeveelheid, die op een glasoppervlak zou zijn geadsorbeerd bij dezelfde temperatuur en evenwichtsdruk. Ook bij lagere temperaturen was de geadsorbeerde hoeveelheid zeer klein vergeleken met de adsorptie van helium op glas. Dientengevolge waren wij slechts in staat één adsorptie-isotherm met voldoende nauwkeurigheid te meten, n.l. bij 1.330° K. Bij deze temperatuur bedroeg de geadsorbeerde hoeveelheid ongeveer $\frac{1}{3}$ van de hoeveelheid, welke op glas zou zijn geadsorbeerd onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk.

In een tweede meting bestond de waterstoflaag uit 96.4×10^{-10} mol/cm². Wij maten slechts één adsorptie-isotherm bij 1.308° K.

De resultaten zijn in tabel VII gegeven en in fig. 9 (p. 66) grafisch voorgesteld.

De overeenstemming tusschen de bij 1.330 en 1.308° K gemeten adsorptie-isothermen is zeer bevredigend. Hieruit volgt dat het waterstofoppervlak in beide metingen van dezelfde vorm was, ondanks het verschil in dikte van de gecondenseerde waterstoflaag.

Hoewel het adsorbeerende oppervlak bij deze metingen homogeen was, konden de resultaten van de metingen niet door de formule van Langmuir worden voorgesteld.

De adsorptie-isothermen konden goed worden voorgesteld door de formule van Williams.

§ 2. *Adsorptie van helium op neon.*

In drie meetreeksen bepaalden wij eenige adsorptie-isothermen van helium op een neonlaag. Bij de eerste meting bestond de

TABEL VII.

Adsorptie van helium op een waterstoflaag.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
4.206	6.761	0.236	0.020
3.205	5.069	0.380	0.033
2.180	3.318	0.716	0.061
1.850	2.519	1.563	0.139
1.330	0.372	7.25	0.621
	0.643	8.55	0.733
	0.982	9.56	0.819
	1.354	10.45	0.895
	1.752	11.24	0.962
1.308	0.376	7.50	0.642
	0.635	8.70	0.745
	0.922	9.80	0.839
	1.262	10.70	0.916
	1.661	11.36	0.973
	2.067	11.99	1.027

neonlaag uit 57.1×10^{-10} mol/cm² (ongeveer drie lagen van gecondenseerde moleculen). Wij maten adsorptie-isothermen bij 4.189 en 1.339° K.

Bij de tweede meting bepaalden wij bij een ongeveer even dikke neonlaag (54.9×10^{-10} mol/cm²) adsorptie-isothermen bij 3.200 en 2.187° K. Tenslotte maten wij eenige controlepunten bij een bedekking van 107.8×10^{-10} mol/cm². De resultaten zijn in tabel VIII (p. 67) samengevat en voorgesteld in fig. 10 (p. 68).

De overeenstemming tusschen de resultaten van de metingen bij verschillende dikten van de neonlaag is bevredigend.

De grootte van de geadsorbeerde hoeveelheid helium blijkt on-

geveer $\frac{1}{3}$ tot $\frac{1}{2}$ te bedragen van de hoeveelheid, welke onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk op glas zou zijn geadsorbeerd.

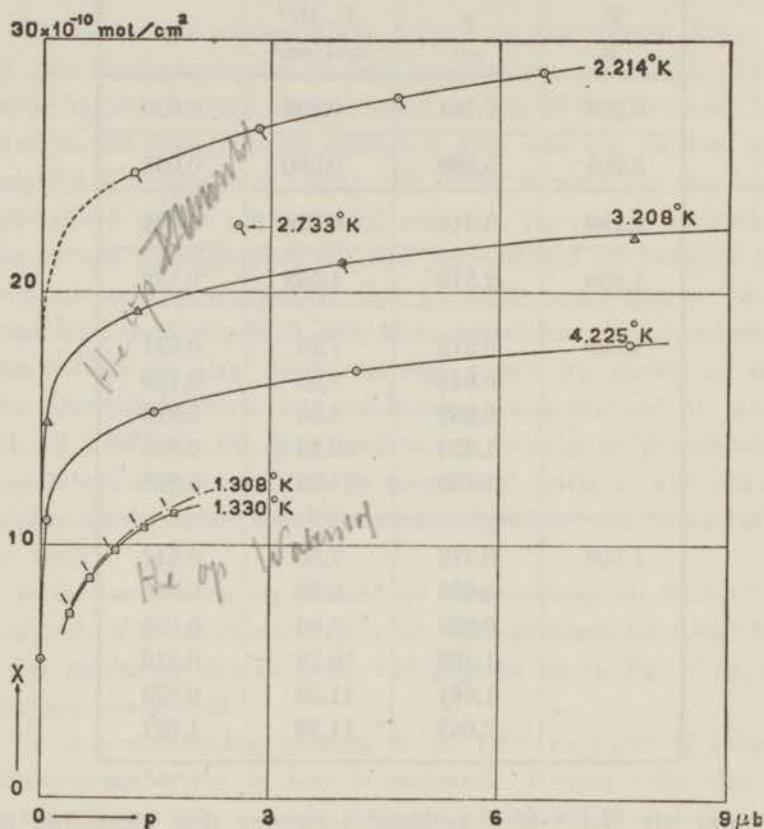


Fig. 9.

Adsorptie van helium op: een waterstoflaag (□ , !)

een zuurstoflaag (⊙ , ⊙ , △)

Deze metingen leenden zich er zeer goed toe om de geldigheid van de formule van Langmuir te onderzoeken. Het adsorbens bezat een homogeen oppervlak, terwijl bovendien de bedekkingen bij 4.189 en 3.200°K niet al te groot waren.

TABEL VIII.

Adsorptie van helium op een neonlaag.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
4.189	0.860	2.185	0.187
	2.478	3.427	0.294
	4.286	4.434	0.380
	6.416	5.038	0.432
	8.614	5.556	0.476
2.187	1.028	14.18	1.215
1.339	0.100	19.17	1.642
	0.369	21.39	1.832
	0.768	23.10	1.979
	1.240	24.52	2.100
	1.769	25.72	2.203
	2.314	26.86	2.301
	2.858	28.01	2.399
3.200	0.040	3.113	0.267
	0.141	6.121	0.524
	0.696	8.381	0.718
	1.638	10.00	0.857
	2.943	11.08	0.949
	4.364	11.87	1.017
	5.864	12.58	1.078
	2.187	2.519	16.17
3.440		17.13	1.467
4.539		17.67	1.514
4.189	1.201	2.003	0.172
3.216	0.041	3.360	0.288
2.224	0.508	12.37	1.059
2.164	0.420	12.53	1.074

Daartoe schreven wij de formule van Langmuir (hoofdstuk I, § 4, formule (5)) als volgt:

$$\frac{1}{C \cdot p} = \frac{1 - \Theta}{\Theta} = \frac{1}{\Theta} - 1.$$

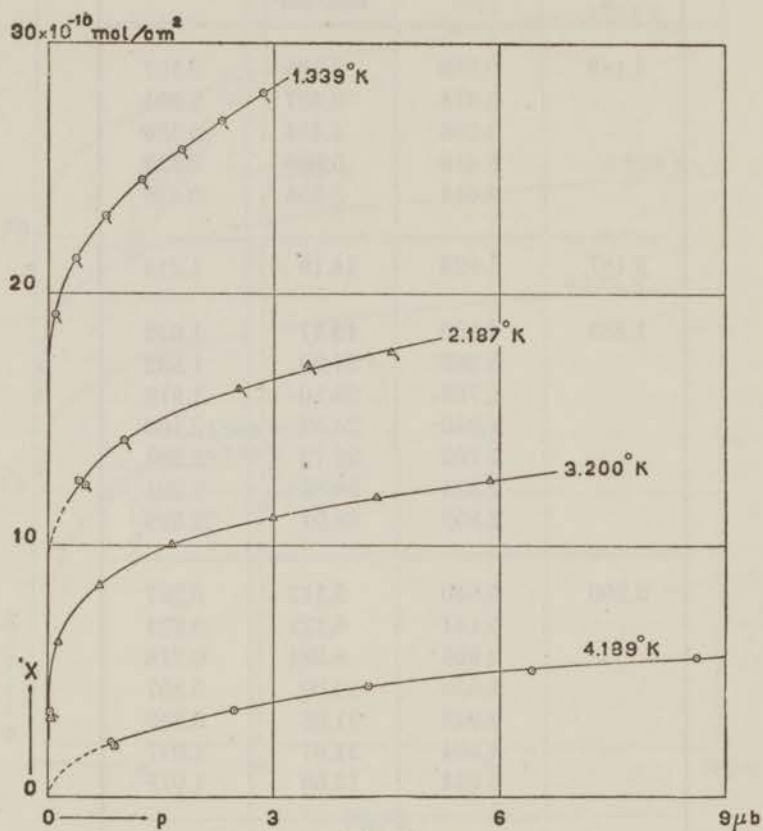


Fig. 10.

Adsorptie van helium op een neonlaag.

Omdat de berekening van Θ eenigszins onzeker was schreven wij $\Theta = C'X$ (C' is een constante). Na substitutie van $C'X$ in bovenstaande vergelijking en na vermenigvuldiging van het linker en rechter lid met C krijgt deze de volgende gedaante:

$$\frac{1}{p} = \frac{C}{C'X} - C.$$

Wanneer wij nu van de gemeten punten $1/p$ als functie van $1/X$ uitzetten, blijken de punten op een vrij sterk gekromde lijn te liggen. Ook in dit geval blijkt de formule van Langmuir onbruikbaar te zijn.

De adsorptie-isothermen van 4.189, 3.200 en 2.187° K zijn door de formule van Williams analytisch voor te stellen. Bij de isotherm van 1.339° K was de bedekking vrij groot. Deze isotherm is in een $(X, \log X/p)$ diagram vrij sterk gekromd.

§ 3. *Adsorptie van helium op zuurstof.*

Wij bepaalden in een eerste meetreeks de adsorptie van helium op een zuurstoflaag bij verschillende temperaturen tusschen 4.225 en 1.232° K.

Bij deze meting bestond de zuurstoflaag uit 44.2×10^{-10} mol/cm². Bij een tweede meting werd slechts één adsorptie-isotherm bij 3.208° K bepaald. De zuurstoflaag bestond uit 43.8×10^{-10} mol/cm² (ongeveer 3 lagen gecondenseerde moleculen).

De resultaten zijn in tabel IX verzameld en in fig. 9 geteekend.

De hoeveelheid helium, welke op een zuurstoflaag werd geadsorbeerd, is ongeveer gelijk aan de hoeveelheid, welke bij gelijke temperatuur en evenwichtsdruk op glas zou worden geadsorbeerd. Daar Thüringer glas voor 60 à 70 % uit zuurstofatomen bestaat, was een ruwe overeenstemming tusschen de adsorptie van helium op een zuurstoflaag en op een glaswand te verwachten. De adsorptie-isothermen bij 4.225 en 3.208° K kunnen analytisch door formule (14) van Williams worden voorgesteld; de isotherm bij 1.232° K is zwak gekromd.

§ 4. *Adsorptie van helium op stikstof.*

Wij bepaalden twee adsorptie-isothermen van helium bij 4.209 en 2.413° K op een stikstoflaag, welke uit 35.5×10^{-10} mol/cm² bestond. Deze laag was 2 à 3 moleculen dik. Daarna voerden wij een meting uit bij 1.298° K; de stikstoflaag bestond in deze meting uit 37.2×10^{-10} mol/cm².

In tabel X (p. 71) zijn de resultaten vermeld. Fig. 11 (p. 72) geeft er een grafische voorstelling van.

TABEL IX.

Adsorptie van helium op een zuurstoflaag.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
4.225	0.000 ⁴	5.49	0.471
	0.068	10.96	0.939
	1.482	15.27	1.308
	4.135	16.91	1.449
	7.718	17.96	1.538
3.215	3.950	21.19	1.815
2.733	2.578	22.68	1.943
2.214	1.217	24.74	2.119
	2.849	26.49	2.269
	4.667	27.71	2.374
	6.572	28.74	2.462
1.776	3.994	32.52	2.786
1.232	1.297	38.81	3.324
	2.163	40.69	3.486
3.208	0.079	14.83	1.270
	1.254	19.22	1.646
	3.936	21.18	1.814
	7.771	22.16	1.898
	11.456	23.01	1.971

Het bleek dat de hoeveelheid helium welke op een stikstoflaag werd geadsorbeerd, 10 tot 15 % kleiner is dan de hoeveelheid helium, die bij dezelfde temperatuur en bij gelijke evenwichtsdruck op glas zou worden geadsorbeerd.

TABEL X.

Adsorptie van helium op een stikstoflaag.			
T °K	p μb	$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	Θ
4.209	0.000	3.16	0.270
	0.004	6.32	0.541
	0.061	9.45	0.810
	0.700	11.83	1.014
	2.211	13.12	1.124
	4.116	14.07	1.205
	6.221	14.45	1.238
	8.530	14.74	1.262
3.224	3.815	17.92	1.535
2.413	1.356	22.47	1.925
	2.341	23.46	2.009
	3.415	23.99	2.055
	4.591	24.59	2.106
	5.812	25.09	2.149
	7.110	25.43	2.178
	8.369	25.85	2.215
	1.790	0.793	27.48
1.298	0.043	29.41	2.519
	0.271	32.71	2.802
	0.860	34.55	2.960
	1.604	35.82	3.068
	2.433	36.64	3.139
	3.249	37.57	3.218
	4.120	38.27	3.278

De adsorptie-isothermen bij 4.209 en 2.413° K zijn vrij goed door de formule van Williams voor te stellen. De adsorptie-isotherm bij 1.298° (zeer groote bedekking) is zwak gekromd.

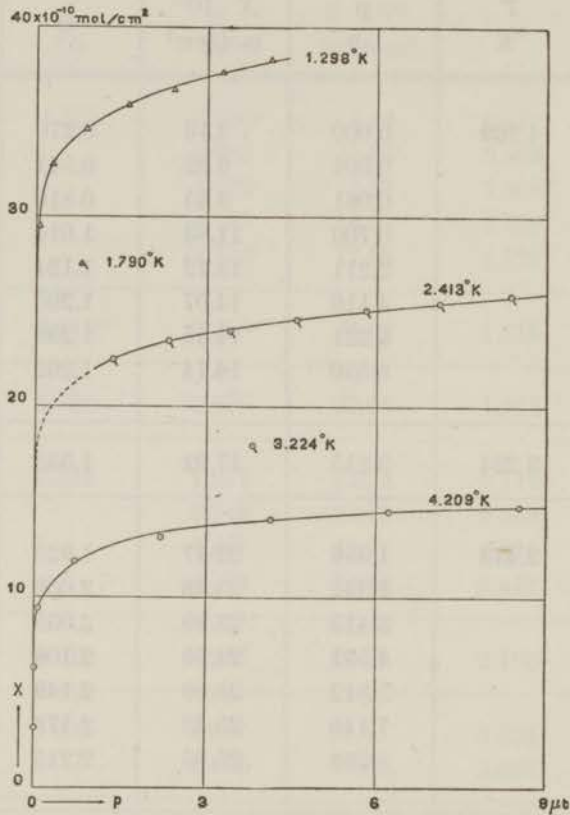


Fig. 11.

Adsorptie van helium op een stikstoflaag.

Hierbij dank ik den heer B. Combée, phil. nat. drs., hartelijk voor de medewerking, welke hij verleende bij het uitvoeren van vele metingen en berekeningen.

HOOFDSTUK IV.

De adsorptie-energie.

§ 1. Inleiding.

Wanneer een molecuul onder invloed van de krachten welke het adsorbens er op uitoefent wordt geadsorbeerd wordt arbeid gewonnen. De energie van het geadsorbeerde molecuul is dus kleiner dan de energie welke het molecuul bezat, toen het zich in de gasphase bevond. Het gevolg hiervan is dat het adsorptieproces onder warmteontwikkeling verloopt.

Het zal zonder meer duidelijk zijn, dat gegevens over de grootte van het verschil in energie van een molecuul, dat zich eerst in de gasphase en daarna in de geadsorbeerde toestand bevindt, het inzicht in het adsorptieproces aanzienlijk zal kunnen verdiepen. Mej. *M o d d e r m a n* heeft in haar proefschrift „Adsorptiewarmte in verband met de theorieën over gasadsorptie” (10) het adsorptieprobleem bestudeerd met behulp van gegevens over de adsorptiewarmte. Zij heeft bijna uitsluitend metingen over de adsorptie op poreuze oppervlakken bestudeerd.

Wij zullen trachten uit de kennis van de adsorptie-energie eenige gevolgtrekkingen te maken over belangrijke vragen, welke zich bij het adsorptieproces op een glad adsorbens voordoen, n.l. over de dikte van de geadsorbeerde laag en over de geaardheid van het oppervlak van het adsorbens. Wij hebben de woorden adsorptie-energie en adsorptiewarmte reeds eenige malen genoemd. Alvorens verder te gaan is het noodzakelijk te definiëren, wat wij hieronder zullen verstaan. *H ü c k e l* (6) heeft deze begrippen scherp omschreven.

Onder de differentiële adsorptie-energie, E_{ads} , verstaat men de afname in energie, uitgedrukt in cal/mol, wanneer een oneindig kleine hoeveelheid van het adsorbendum bij een constante even-

wichtsdrnk wordt geadsorbeerd, terwijl reeds X mol/cm² waren geadsorbeerd.

Onder de adsorptiewarmte, Q_{ads} , verstaat men de hoeveelheid warmte die vrij komt, uitgedrukt in cal/mol, indien bij constante temperatuur de per cm² geadsorbeerde hoeveelheid met een oneindig klein bedrag toeneemt. Wanneer het totaal aantal gram-moleculen van het adsorbendum en het adsorptum constant blijft, kan deze toename alleen ontstaan tengevolge van een verkleining van het volume van het adsorbendum. Daardoor zal dus arbeid op het systeem worden verricht. Deze arbeid hangt niet met het wezen van de adsorptiekrachten samen en zal dus bij het bestudeeren van de bindingskrachten tusschen het adsorbens en het adsorptum achterwege moeten blijven. In § 2 van dit hoofdstuk zullen wij afleiden dat:

$$E_{ads} = Q_{ads} - RT.$$

In § 2 zal tevens op grond van thermodynamische beschouwingen het verband tusschen E_{ads} en de parameters p , X en T worden afgeleid.

Omdat

$$p = p(T, X) \tag{16}$$

kan E_{ads} als functie van T en X worden uitgedrukt, dus

$$E_{ads} = E(T, X). \tag{17}$$

Vergelijking (16) wordt de thermische, vergelijking (17) de energetische adsorptievergelijking genoemd.

Tot dusver is door de meeste onderzoekers de thermische vergelijking bestudeerd. Met behulp van zekere veronderstellingen leidde men een verband tusschen p , T en X af, welk verband met behulp van experimenteele gegevens werd gecontroleerd. Omdat het vrijwel onmogelijk is een beknopte, bruikbare formule op te stellen, waarin met het groote aantal factoren, dat bij het adsorptieproces een rol speelt, rekening wordt gehouden, moesten de veronderstellingen worden vereenvoudigd. Deze vereenvoudiging vond mede plaats in verband met onvolledige kennis van de

grootheden welke bij bovengenoemde beschouwingen optraden, en in verband met mathematische moeilijkheden. Omdat bovendien de meeste experimenten onder minder ideale omstandigheden werden uitgevoerd bleek geen enkele formule in staat te zijn het adsorptieproces voor te stellen over een groot gebied van de evenwichtsdruck, de temperatuur en de bedekkingsgraad. Daarom waren met behulp van de thermische adsorptievergelijking zelden fundamenteele problemen tot een oplossing te brengen.

De energetische adsorptievergelijking bleek in vele gevallen in staat het inzicht in het adsorptieproces te verdiepen. Wij noemen hier o.a. de experimenten van Roberts (14) over de adsorptie van waterstof op een wolframdraad bij hoge temperatuur. Roberts kon uit de door hem gemeten adsorptiewarmte als functie van de temperatuur en de grootte van de verzadigingswaarde van de geadsorbeerde hoeveelheid concludeeren, dat waterstofmoleculen na adsorptie op een wolframoppervlak worden gedissociëerd, waarna de waterstofatomen een onbeweeglijke laag op het oppervlak vormen, terwijl de waterstofatomen afstootende krachten op elkaar uitoefenen.

§ 2. *De wijze waarop de adsorptie-energie uit de gemeten adsorptie-isothermen kan worden berekend.*

Directe metingen van de adsorptiewarmte zijn meestal vrij onnauwkeurig. Wij zijn er nooit op bedacht geweest dergelijke metingen uit te voeren, omdat het zonder veel moeite mogelijk is met een groote nauwkeurigheid de adsorptiewarmte (en adsorptie-energie) uit de gemeten adsorptie-isothermen af te leiden. De adsorptie-energie is te berekenen met behulp van een formule, waarvan hier in het kort de afleiding wordt gegeven. Williams en ook H ü c k e l (6) geven in hun werk van deze formule een uitvoerige afleiding.

Wij beschouwen daartoe een systeem, bestaande uit ($A - X$) grammoleculen van een gas (dat uit één component bestaat) en een geadsorbeerde hoeveelheid van X grammoleculen van dat gas, welke met elkaar in evenwicht zijn.

De thermische potentiaal $G = U - TS + pV$, de entropie S en

het volume V van het systeem zijn te schrijven als functies van twee der drie veranderlijken p , T en X . Dus

$$\begin{aligned} G &= G(p, T, X) = G(p(T, X), T, X), \\ S &= S(p, T, X) = S(p(T, X), T, X), \\ V &= V(p, T, X) = V(p(T, X), T, X). \end{aligned}$$

Nu is

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

en

$$dU = TdS - pdV,$$

zoodat

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Beschouwen we X en T als onafhankelijke veranderlijken, dan zal, omdat

$$p = p(X, T)$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T dX + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X dT.$$

Dus

$$dG = \left\{ -S + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X \right\} dT + V \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T dX.$$

dG is een totale differentiaal, daarom geldt:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left\{ -S + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ V \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T \right\},$$

of

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X + V \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial X} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T + V \frac{\partial^2 p}{\partial X \partial T}$$

zoodat

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T.$$

We nemen aan, dat het soortelijk volume van het adsorptum in vergelijking met het soortelijk volume van het adsorbendum

kan worden verwaarloosd en dat het adsorbendum tot aan de verzadigingsdruk de ideale gaswet volgt. Dan is:

$$V = (A - X) \frac{RT}{p},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_T = -\frac{RT}{p} - (A - X) \frac{RT}{p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T$$

en

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_X = (A - X) \frac{R}{p} - (A - X) \frac{RT}{p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = \left[-\frac{RT}{p} - (A - X) \frac{RT}{p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X -$$

$$- \left[(A - X) \frac{R}{p} - (A - X) \frac{RT}{p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X\right] \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = -\frac{RT}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X - (A - X) \frac{R}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T.$$

De vrijgekomen warmte

$$Q = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T,$$

kan worden geschreven als:

$$Q = \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X + (A - X) \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T$$

of

$$Q = \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X + V \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T.$$

Uit de tweede hoofdwet

$$TdS = dU + pdV$$

volgt:

$$-T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_T.$$

of

$$Q = -\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - \left(\frac{\partial(pV)}{\partial X}\right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T.$$

Daar

$$pV = (A - X) RT$$

is

$$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial X}\right)_T = -RT.$$

$$Q = -\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T + RT + V\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T.$$

De som van de twee laatste termen in het rechterlid stelt de op het gas verrichte arbeid voor. Hiervan stelt de term RT de arbeid voor, welke noodig is om het gas in het adsorbens te drukken, terwijl de term $V\left(\frac{\partial p}{\partial X}\right)_T$ de arbeid voorstelt, welke noodig is om $(A - X)$ grammoleculen met een volume V op hogere druk te brengen. Dit is dus de compressiewarmte, welke in het gas wordt ontwikkeld en dus niet tot de adsorptiewarmte moet worden gerekend. De adsorptiewarmte wordt dus gegeven door:

$$Q_{ads} = \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_X = -\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T + RT \quad (18)$$

(Ook wanneer het gas de ideale gaswet niet volgt, geeft de afleiding van een vergelijking voor Q_{ads} practisch hetzelfde resultaat).

De adsorptie-energie, welke als volgt wordt gedefiniëerd:

$$E_{ads} = -\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T, \quad (19)$$

hangt dus op de volgende wijze met de adsorptiewarmte samen:

$$E_{ads} = Q_{ads} - RT. \quad (20)$$

Vergelijking (20) kan op twee andere manieren worden geschreven:

$$E_{ads} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_X - RT \quad (21)$$

en

$$E_{ads} = -R \left(\frac{\partial \ln p/T}{\partial (1/T)}\right)_X. \quad (22)$$

Indien nu de thermische adsorptievergelijking bekend is, kan E_{ads} worden berekend.

Wanneer deze vergelijking niet of onvoldoende bekend is, hetgeen dikwijls voorkomt, kan de adsorptie-energie op de volgende wijze worden bepaald. Uit twee adsorptie-isothermen, welke bij de temperaturen T_1 en T_2 zijn gemeten, kan E_{ads} bij benadering uit onderstaande vergelijking worden berekend:

$$E_{ads} = RT_1T_2 \left(\frac{\ln p_1 - \ln p_2}{T_1 - T_2} \right)_X - R \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (23)$$

In vergel. (23) stelt p_1 , resp. p_2 , de evenwichtsdruk voor bij de temperatuur T_1 , resp. T_2 , en een bedekking van X mol/cm². Deze methode kan alleen worden toegepast als bij een bepaalde waarde van X beide drukken p_1 en p_2 , welke bij T_1 en T_2 behooren, bekend en grooter dan nul zijn. Door form. (23) bij verschillende waarden van X toe te passen, kan E_{ads} als functie van X worden bepaald.

Indien bij een bepaalde waarde van X de drukken p_1 , p_2 , p_3 , behorende bij de temperaturen T_1 , T_2 , T_3 , bekend en grooter dan nul zijn, kan E_{ads} als functie van T_{gem} worden bepaald.

Dit laatste verband kan echter op zeer eenvoudige wijze met behulp van form. (22) worden bepaald. Wanneer n.l. voor een zekere waarde van X voor bijbehorende verschillende waarden van p en T , $\ln p/T$ tegen $1/T$ wordt uitgezet, is uit de helling in elk punt van de kromme door die punten, E_{ads} als functie van T te berekenen.

§ 3. *Het verband tusschen de adsorptie-energie en de temperatuur.*

London (17) heeft theoretisch aangetoond, dat de Van der Waals-wisselwerkingskrachten (juister misschien de London-wisselwerkingskrachten) tusschen de moleculen onafhankelijk zijn van de temperatuur.

Wanneer de som van de kinetische- en rotatie-energie van een molecuul of atoom in de gasphase en in de geadsorbeerde toestand

gelijk zijn, zal de adsorptie-energie onafhankelijk van de temperatuur zijn, indien de gemiddelde positie van het geadsorbeerde molecuul niet met de temperatuur verandert.

Uit de verandering van de adsorptie-energie met de temperatuur verkrijgt men dus een gegeven over het krachtveld, waarin het geadsorbeerde molecuul zich beweegt.

Deze verandering in de adsorptie-energie is bij lage temperaturen klein in vergelijking met de totale adsorptie-energie.

De uit de isothermen berekende adsorptie-energie moet dus of zeer nauwkeurig als functie van de temperatuur bekend zijn of over een uitgestrekt temperatuurgebied zijn bepaald, opdat daaruit conclusies over de wijze van binding van het geadsorbeerde molecuul kunnen worden getrokken.

Om de adsorptie-energie als functie van de temperatuur te kunnen bepalen is het noodzakelijk dat de drukken, welke bij een bepaalde waarde van X en bij de verschillende adsorptie-isothermen behoren, goed meetbaar zijn. Omdat eenerzijds de geadsorbeerde hoeveelheid zeer sterk met dalende temperatuur toeneemt, terwijl anderzijds deze hoeveelheid bij een bepaalde isotherm, uitgaande van niet al te lage drukken, slechts zeer langzaam met stijgende druk toeneemt (zie verschillende figuren in hoofdstuk III), is het moeilijk, wanneer niet zeer veel adsorptie-isothermen zijn gemeten, de adsorptie-energie nauwkeurig als functie van de temperatuur te berekenen. Daarom moesten wij in verschillende gevallen door een kleine extrapolatie de adsorptie-energie bepalen. De fout in de door ons berekende adsorptie-energieën bedraagt (mede tengevolge van de onnauwkeurigheid in de punten van de adsorptie-isotherm) ongeveer twee procent.

a. Wij waren in staat uit de metingen over de adsorptie van waterstof, neon en helium op glas, voor een reeks waarden van X , bij elk van deze waarden $\ln p/T$ voor eenige temperaturen (en drukken) te berekenen. Dit gelukte het best voor neon, waarvan de isothermen elkaar goed overlaptten. De gegevens over waterstof en helium zijn echter schaars.

In drie figuren (12), (13) en (14), resp. voor neon, waterstof en helium, is $\log p/T$ als functie van $1/T$ uitgezet. (In deze

figuren zijn eenige lijnen soms meer in overeenstemming met de andere, dan door de punten getrokken. Dit is gedaan om een indruk van het verloop van de adsorptie-energie als functie van de bedekking te krijgen).

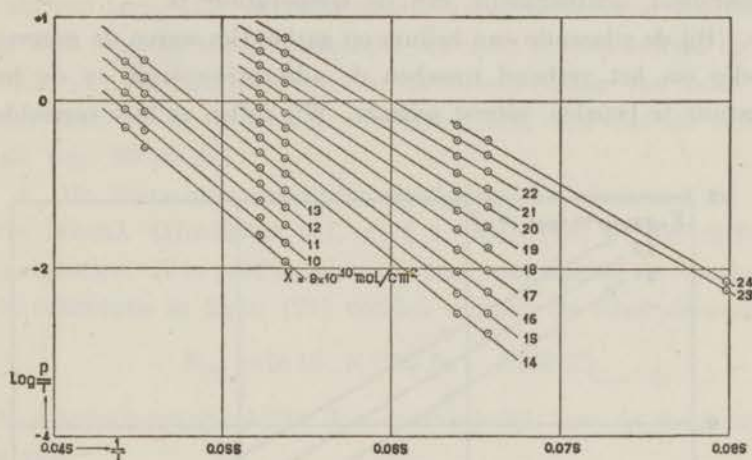


Fig. 12.

Log p/T als functie van $1/T$ voor de adsorptie van neon op glas.

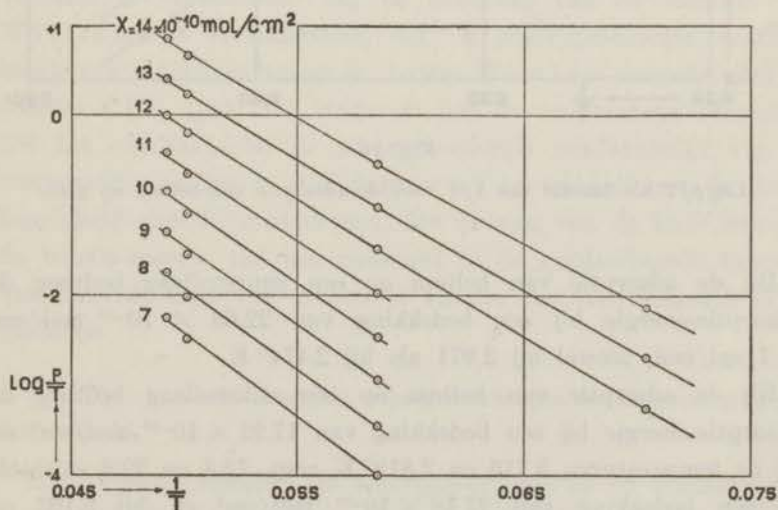


Fig. 13.

Log p/T als functie van $1/T$ voor de adsorptie van waterstof op glas.

Uit deze figuren blijkt dat de punten, welke bij een bepaalde waarde van X behooren, bij benadering op rechte lijnen liggen. Wij kunnen dus concluderen dat in deze gevallen de adsorptie-energie in de beschouwde temperatuurgebieden, met de genoemde onzekerheid, onafhankelijk van de temperatuur is.

b. Bij de adsorptie van helium op gashuidjes waren de gegevens, noodig om het verband tusschen de adsorptie-energie en de temperatuur te bepalen, uiterst schaars. Wij zullen ze hier vermelden.

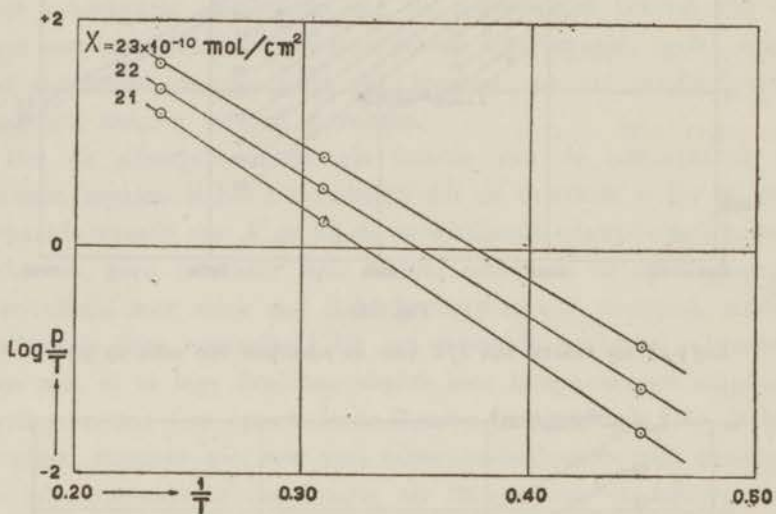


Fig. 14.

$\text{Log } p/T$ als functie van $1/T$ voor de adsorptie van helium op glas.

Bij de adsorptie van helium op een zuurstoflaag bedroeg de adsorptie-energie bij een bedekking van 22.68×10^{-10} mol/cm² 41.7 cal/mol, zoowel bij 2.971 als bij 2.474° K.

Bij de adsorptie van helium op een stikstoflaag bedroeg de adsorptie-energie bij een bedekking van 17.92×10^{-10} mol/cm² en bij de temperaturen 3.716 en 2.819° K resp. 72.8 en 72.2 cal/mol; bij een bedekking van 27.48×10^{-10} mol/cm² en bij 2.102 en 1.544° K resp. 40.2 en 41.9 cal/mol.

Ondanks het geringe aantal gegevens meenen wij te mogen

aannemen, dat ook bij de adsorptie van helium op gashuidjes de adsorptie-energie onafhankelijk van de temperatuur is.

c. Uit de helling van de bij een bepaalde waarde van X behorende lijn in bovenstaande $(1/T, \log p/T)$ diagrammen, is met behulp van form. (22) de adsorptie-energie te berekenen. Wij hebben op deze wijze de adsorptie-energie van neon en van helium op glas berekend. De resultaten zijn in de tweede kolom van tabel XII voor neon en in de tweede van tabel XIII voor helium vermeld (zie pag. 90 en 92).

d. De thermische adsorptievergelijking van waterstof op glas was bekend. (Hoofdstuk III, A, § 1, verg. (15)). Het differentiaalquotient $(\partial \ln p / \partial T)_X$ was uit deze vergelijking te berekenen. Na substitutie in form. (21) vonden wij voor de adsorptie-energie:

$$E_{ads} = \ln 10 \cdot R (226.54 - 5.805 X). \quad (24)$$

De adsorptie-energie blijkt dus onafhankelijk van de temperatuur te zijn.

Omdat de resultaten van de metingen door de formules van Williams en Fowler konden worden voorgesteld, was dit verband te verwachten. Bij de afleiding van de formule van Williams is verondersteld, dat de adsorptie-energie onafhankelijk van de temperatuur is, terwijl Fowler opmerkt, dat de functie $A(T)$ (pag. 25) langzaam met de temperatuur verandert. Uit het resultaat, dat de adsorptie-energie onafhankelijk van de temperatuur schijnt te zijn, kunnen wij in verband met de nauwkeurigheid slechts concludeeren, dat de som van de kinetische- en de rotatie-energie van een molecuul in de geadsorbeerde toestand van dezelfde orde van grootte is als die van een molecuul in de gasphase.

§ 4. *Het verband tusschen adsorptie-energie en de geadsorbeerde hoeveelheid.*

Het verband tusschen de adsorptie-energie en de geadsorbeerde hoeveelheid kon, voor zoover de isothermen elkaar overlaptten, met behulp van form. (21) of (22), en voor de adsorptie van waterstof op glas bovendien met form. (24) worden afgeleid.

De resultaten van de berekeningen zijn in twee groepen te scheiden.

a. Adsorptie-energie van helium bij adsorptie op gashuidjes.

1. Tabel XI bevat de waarden van de adsorptie-energie, berekend als functie van de geadsorbeerde hoeveelheid. In de laatste kolom zijn de temperaturen vermeld, die de corresponderende adsorptie-isothermen aangeven, welke bij de toepassing van vergel. (23) zijn gebruikt.

In de figuren 15 en 16 (p. 86) is de adsorptie-energie als functie van de geadsorbeerde hoeveelheid uitgezet.

Uit fig. 15 blijkt, dat de adsorptie-energie bij adsorptie van helium op een neonlaag bij kleine waarden van X vrijwel constant is (ongeveer 100 cal), om daarna tusschen $X = 8$ en 12×10^{-10} mol/cm² plotseling op een veel lagere waarde te springen (ongeveer 29 cal). Tusschen $X = 12$ en 18×10^{-10} mol/cm² is de adsorptie-energie constant en schijnt daarna weer te dalen.

Bij de adsorptie van helium op een zuurstoflaag (fig. 16) vindt de sprong bij een ongeveer twee maal zoo groote waarde van X plaats (tusschen 19 en 22×10^{-10} mol/cm²). Vóór de sprong bedroeg de adsorptie-energie ongeveer 62 cal, daarna ongeveer 42 cal.

De gegevens over de adsorptie-energie van helium op een stikstoflaag zijn zeer schaars: bij een bedekking van 17.92×10^{-10} mol/cm² bedroeg de adsorptie-energie ongeveer 72 cal, bij een bedekking van 27.48×10^{-10} mol/cm² ongeveer 41 cal.

De adsorptie-energie van helium op een waterstoflaag kon niet worden berekend.

Tenslotte merken wij op, dat de monomoleculaire laag van helium-moleculen, welke op een glad oppervlak wordt geadsorbeerd, uit 12×10^{-10} mol/cm² bestaat.

Wij kunnen dit merkwaardige verloop van de adsorptie-energie op drie manieren trachten te verklaren.

a. Bij de eerste verklaring zouden wij moeten aannemen, dat in deze gashuidjes twee of meer soorten van plaatsen voorkwamen,

TABEL XI.

Adsorptie-energie.		
Helium op een neonlaag.		
$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	E_{ads} cal/mol	T °K
2	99.4	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 4.189^\circ \text{ K} \\ T_2 = 3.200^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 3.695^\circ \text{ K}$
3	100.7	
4	101.3	
5	101.8	
6	101.4	
7	100.8	
12	29.2	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 3.200^\circ \text{ K} \\ T_2 = 2.187^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 2.694^\circ \text{ K}$
13	29.4	
14	29.6	
15	29.7	
18	29.6	
19	27.2	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 2.187^\circ \text{ K} \\ T_2 = 1.339^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 1.763^\circ \text{ K}$
20	25.5	
Helium op een zuurstoflaag.		
14	61.3	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 4.225^\circ \text{ K} \\ T_2 = 3.208^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 3.717^\circ \text{ K}$
15	62.1	
16	62.2	
17	62.1	
18	61.3	
19	60.6	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 3.208^\circ \text{ K} \\ T_2 = 2.214^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 2.711^\circ \text{ K}$
22	42.2	
23	41.3	
24	40.6	
22.68	41.7	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 3.208^\circ \text{ K} \\ T_2 = 2.733^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 2.971^\circ \text{ K}$
22.68	41.7	
Helium op een stikstoflaag.		
17.92	72.8	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 4.209^\circ \text{ K} \\ T_2 = 3.224^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 3.716^\circ \text{ K}$
17.92	72.2	
27.48	40.2	} $\left. \begin{array}{l} T_1 = 2.413^\circ \text{ K} \\ T_2 = 1.790^\circ \text{ K} \end{array} \right\} T_{gem} = 2.102^\circ \text{ K}$
27.48	41.9	

die op de moleculen van het adsorbendum verschillende aantrekkende krachten uitoefenden, en dat de geadsorbeerde laag beweeglijk was.

De moleculen, welke het eerst werden geadsorbeerd, zouden aan

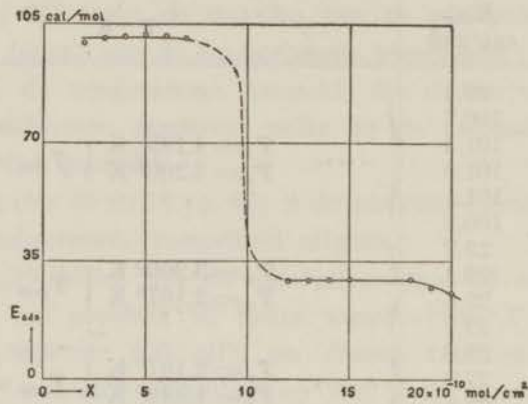


Fig. 15.

Adsorptie-energie van helium op een neonlaag.

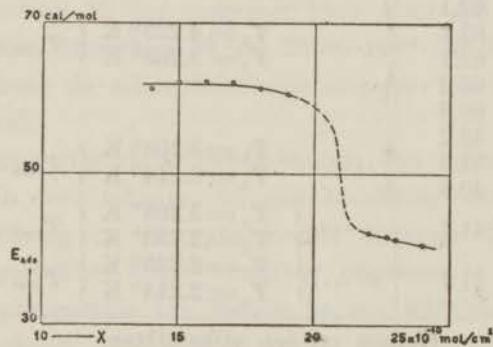


Fig. 16.

Adsorptie-energie van helium op een zuurstoflaag.

de meest attractieve plaatsen van het oppervlak zijn gebonden (grote adsorptie-energie). Wanneer al deze plaatsen bezet waren zouden de moleculen, welke daarna werden geadsorbeerd, aan de minder attractieve plaatsen zijn gebonden (kleine adsorptie-energie).

Tegen deze verklaring zijn belangrijke bezwaren in te brengen. Allereerst is het niet te begrijpen hoe het mogelijk is, dat in een dergelijke homogene laag (vooral in het geval van neon) twee soorten van aantrekkende plaatsen kunnen voorkomen, terwijl de beweeglijkheid van de moleculen langs het oppervlak bij deze zeer lage temperaturen problematisch is. Met behulp van deze verklaring kan geen oplossing worden gegeven.

β . Wanneer men aanneemt, dat de geadsorbeerde laag beweeglijk was en dat de geadsorbeerde moleculen afstootende krachten op elkaar uitoefenden (o.a. tengevolge van ionisatie of door dipoolwerkingen), zouden de moleculen, welke het eerst werden geadsorbeerd, zich op het oppervlak zoo ver als mogelijk is van elkaar verwijderen. Omdat de wisselwerkingskrachten tusschen twee geadsorbeerde moleculen zeer sterk afneemt wanneer hun onderlinge afstand grooter wordt, zouden de geadsorbeerde moleculen zich niet ver van elkaar behoeven te verwijderen om uit elkaars attractiesfeer te geraken. Men kan aannemen dat dit op een afstand gelijk aan de dubbele molecuuldiameter het geval is. Dan zou bij een bedekking van het eerste gedeelte van het homogene oppervlak de adsorptie-energie constant zijn. De moleculen, welke daarna werden geadsorbeerd, moesten tusschen de reeds geadsorbeerde moleculen een plaats innemen en zouden dan door de omringende moleculen worden afgestooten. Wanneer het aantal moleculen dat deze nog onbezette plaatsen omringde voor alle plaatsen even groot was, zou de adsorptie-energie van de moleculen, die tusschen de andere moesten adsorbeeren, constant, en een bepaald bedrag kleiner zijn dan de adsorptie-energie van de moleculen, welke het eerst werden geadsorbeerd.

Op deze wijze zou de trapvormige figuur van de adsorptie-energie slechts dan goed kunnen worden verklaard, indien de geadsorbeerde moleculen afstootende krachten (welke vrij groot moeten zijn) op elkaar uitoefenden. Dit kan bij de adsorptie van het niet-geïoniseerde helium, op een niet-polair oppervlak, niet het geval zijn geweest, zoodat ook deze verklaring in ons geval niet te gebruiken is.

γ . De volgende verklaring is ver boven de twee voorgaande te

prefereeren. Het oppervlak van de gashuidjes was glad, zoodat 12×10^{-10} mol heliumgas, welke werden geadsorbeerd, juist een cm^2 met een monomoleculaire laag bedekten. Daarna werden 12×10^{-10} mol heliumgas in een tweede laag geadsorbeerd, waarvan de bindingsenergie vanwege de grootere afstand tot het oppervlak aanzienlijk kleiner was dan de energie, waarmede de eerste laag werd gebonden. Dit was waarschijnlijk bij de adsorptie op een neonlaag het geval.

In het geval van de adsorptie op een zuurstoflaag hebben wij dan de adsorptie-energie bij de overgang van een tweede naar een derde laag bepaald.

Uit het resultaat, dat de adsorptie-energie eerst constant is, dan een sprong maakt en daarna weer constant is, schijnt tevens te volgen, dat het oppervlak van de gashuidjes vrij glad is (want in kleine holten wijkt het krachtveld in belangrijke mate af van het krachtveld van een glad oppervlak).

Door de uitkomsten op bovenstaande wijze te interpreteren wordt dus aangetoond, dat onder invloed van Van der Waals-aantrekkingskrachten bij deze lage temperaturen een multimoleculaire geadsorbeerde laag kan worden gevormd.

2. Wij zullen trachten de adsorptie-energie van een tweede laag, uitgaande van de gemeten waarde van de adsorptie-energie van de eerste laag, te berekenen.

London (17) heeft afgeleid, dat de wisselwerkingsenergie tusschen twee moleculen wordt gegeven door (hoofdstuk I, § 2):

$$E_{i,k} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_i \alpha_k}{r^6} \cdot \frac{J_i J_k}{J_i + J_k}.$$

Met behulp van deze vergelijking hebben London en Polanyi (20) afgeleid, dat de bindingsenergie tusschen het adsorbens en het adsorptum wordt voorgesteld door:

$$E = \frac{N_1 \pi}{4} \cdot \frac{\alpha_i \alpha_k}{d^3} \cdot \frac{J_i J_k}{J_i + J_k}. \quad (25)$$

(Zie hoofdstuk I, § 2 over de beteekenis van de symbolen).

Bij de afleiding van form. (25) is de moleculaire structuur van de wand verwaarloosd.

De adsorptie-energie is in twee deelen te splitsen: de bindings-energie tusschen het adsorbens en het adsorptum, en de wisselwerkingsenergie tusschen de moleculen van het adsorptum. Deze wisselwerkingsenergie van geadsorbeerde heliummoleculen is ons niet bekend. Wanneer de bedekkingen echter vrij groot zijn (één of twee molecuullagen), zoodat het adsorptum min of meer het karakter van een vloeistof vertoont, maken wij waarschijnlijk geen al te groote fout door de wisselwerkingsenergie gelijk te stellen aan de condensatie-energie. Deze bedraagt voor helium 14 cal/mol. De bindingsenergie van de eerste laag heliummoleculen aan een neonlaag is dus ongeveer 87 cal/mol.

De afstand d van het centrum van een heliummolecuul in de eerste laag tot het vlak door de centra der neonmoleculen van het oppervlak bedraagt ongeveer $4 \times 10^{-8}/2$ cm + $3.2 \times 10^{-8}/2$ cm = 3.6×10^{-8} cm. De afstand van het centrum van een molecuul in de tweede laag tot dit vlak bedraagt (bij dichtste bolstapelning van de heliummoleculen) ongeveer 3.6×10^{-8} cm + 3.4×10^{-8} cm = 7.0×10^{-8} cm.

De bindingsenergie van de tweede laag heliummoleculen aan de neonlaag is dus volgens form. (25) $(3.6/7.0)^2$ of ongeveer $7.5 \times$ zoo klein als die van de eerste laag. Deze bedraagt dus 12 cal/mol. De berekende adsorptie-energie van de tweede laag is dus 26 cal/mol, welke waarde zeer bevredigend met de uit de isothermen berekende van 29 cal/mol overeenkomt.

b. Adsorptie-energie van neon, helium en waterstof bij adsorptie op een glasoppervlak.

1. De resultaten van de berekende adsorptie-energieën bij adsorptie van neon, helium en waterstof op glas, stellen ons niet in staat hieruit zulke belangrijke gevolgtrekkingen over het adsorptie-proces te maken, als bij de adsorptie van helium op gashuidjes het geval was. Wij hebben de adsorptie-energie van neon eerst op de meest gebruikelijke wijze met behulp van vergel. (21) berekend; deze waarden staan in de derde kolom van tabel XII. Daarna hebben wij ter controle de adsorptie-energie bepaald uit de hellingen van de rechte lijnen in fig. 12, met behulp van vergel. (22). De overeen-

stemming tusschen de beide methoden is goed, zooals uit tabel XII en uit fig. 17 blijkt.

TABEL XII.

Adsorptie-energie van neon op glas.		
$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	E_{ads} cal/mol berekend met form. (22)	E_{ads} cal/mol berekend met form. (23)
8		782
9	777	776
10	765	771
11	758	763
12	754	758
13	744	754
14	735	741
15	711	719
16	688	684
17	659	650
18	632	623
19	599	599
20	576	576
21	562	560
22	541	550
23	532	523
24	532	532

$T_{gem} = 18.663^\circ\text{K}$
 $(T_1 = 20.297^\circ\text{K})$
 $T_2 = 17.029^\circ\text{K}$

$T_{gem} = 15.765^\circ\text{K}$
 $(T_1 = 17.029^\circ\text{K})$
 $T_2 = 14.500^\circ\text{K}$

$T_{gem} = 12.96^\circ\text{K}$
 $(T_1 = 14.500^\circ\text{K})$
 $T_2 = 11.45^\circ\text{K}$

De adsorptie-energie van helium op glas werd berekend met behulp van vergel. (21). Deze waarden staan in de derde kolom van tabel XIII (p. 92). Voor enkele bedekkingen berekenden wij de adsorptie-energie uit de helling van de rechten in fig. 14, met behulp van vergel. (22). Ook in dit geval is de overeenstemming zeer goed.

Wanneer men de figuren 17 en 18 niet met de voorgaande figuren 15 en 16 vergelijkt, ligt het voor de hand het verloop

van de adsorptie-energie als functie van de bedekking, in verband met de inhomogeniteit van het glasoppervlak, te verklaren. Het adsorbendum zal, bij adsorptie op een nog onbedekt oppervlak, het eerst aan de meest attractieve plaatsen worden gebonden, terwijl het langzamerhand, bij groter wordende bedekking, aan de minder attractieve plaatsen zal worden geadsorbeerd.

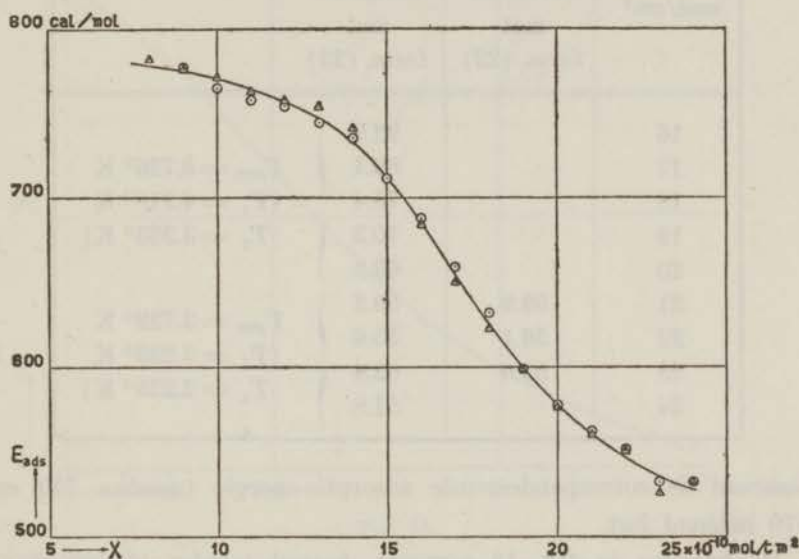


Fig. 17.

Adsorptie-energie van neon op glas.

○ Berekend met behulp van form. (21).

△ Berekend met behulp van form. (22).

De adsorptie-energie neemt tusschen bedekkingen van 8 en $14 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ vrij langzaam af, hetgeen zou wijzen op kleine onderlinge verschillen in de potentiaal van de verschillende plaatsen van het oppervlak. Van een bedekking van ongeveer $15 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ af daalt de adsorptie-energie vrij sterk met toenemende bedekking. Bij een bedekking van ongeveer $21 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ neemt de adsorptie-energie weer langzaam met toenemende bedekking af. Het oppervlak zou dus weinig plaatsen bezitten,

TABEL XIII.

Adsorptie-energie van helium op glas.		
$X \cdot 10^{10}$	E_{ads}	E_{ads}
mol/cm ²	cal/mol berekend met form. (22)	cal/mol berekend met form. (23)
16		92.9
17		86.4
18		78.4
19		70.3
20		63.2
21	59.9	59.2
22	56.1	55.6
23	53.0	52.4
24		51.8

$$\left. \begin{array}{l} T_{gem} = 3.726^\circ \text{ K} \\ (T_1 = 4.218^\circ \text{ K} \\ T_2 = 3.233^\circ \text{ K}) \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} T_{gem} = 2.729^\circ \text{ K} \\ (T_1 = 3.233^\circ \text{ K} \\ T_2 = 2.225^\circ \text{ K}) \end{array} \right\}$$

waarvan de corresponderende adsorptie-energie tusschen 730 en 570 cal/mol ligt.

De kromme in fig. 18 vertoont, hoewel minder uitgesproken, hetzelfde verloop als die in fig. 17. Uit de overeenkomst tusschen de figuren 17 en 18 en de voorgaande figuren 15 en 16 meenen wij te mogen besluiten, dat het verloop van de adsorptie-energie van helium en neon op glas, als functie van de bedekking, in hoofdzaak uit de vorming van een bimoleculaire laag moet worden verklaard. Tengevolge van de inhomogeniteit van het glasoppervlak is de adsorptie-energie van de eerste laag niet constant, maar wordt kleiner bij toenemende bedekking. Wij kunnen niet zoo goed als bij de adsorptie van helium op een neon- en zuurstoflaag zien, bij welke bedekking een volgende laag wordt gevormd. Waarschijnlijk zal dit bij een bedekking van ongeveer 20 mol/cm² geschieden. Een monomoleculaire laag bestaat bij adsorptie van helium uit ongeveer 12×10^{-10} mol/cm² en bij adsorptie van neon uit onge-

veer 17×10^{-10} mol/cm². De werkelijke grootte van het glasoppervlak is dus ongeveer 1.3 maal de gemeten oppervlakte.

2. De adsorptie-energie bij adsorptie van waterstof op glas werd berekend met behulp van form. (21). De resultaten zijn in de tweede kolom van tabel XIV gegeven en in fig. 19 voorgesteld.

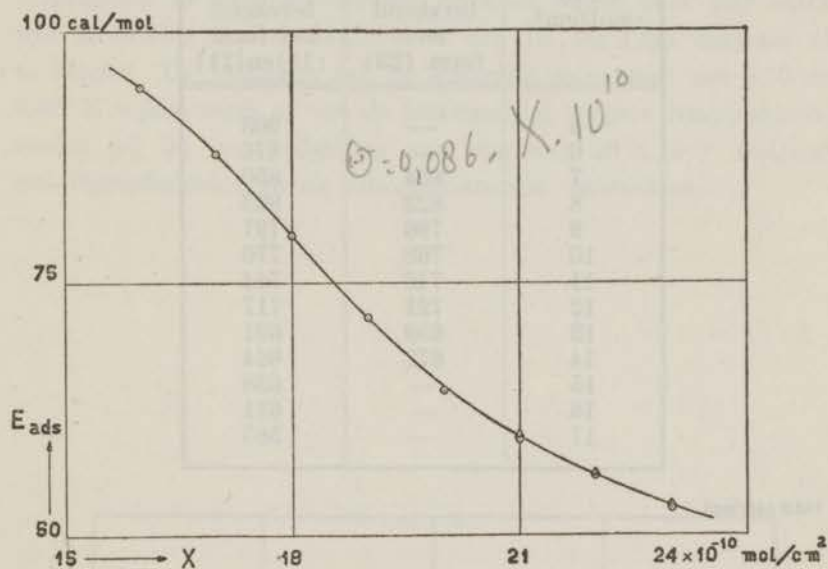


Fig. 18.

Adsorptie-energie van helium op glas.

De adsorptie-energie kon ook uit de thermische adsorptie-vergelijking worden berekend, hetgeen in § 3 reeds is vermeld. Wij vonden

$$E_{ads} = \ln 10 \cdot R (226.54 - 5.805 X).$$

De adsorptie-energie neemt in het gebied, waarvoor vergelijking (15) geldt, lineair met toenemende bedekking af. De getrokken lijn in fig. 19 is de grafische voorstelling van bovenstaande formule.

De adsorptie-energie bij adsorptie van waterstof op glas verloopt anders dan die van neon en helium. Wij vermoeden, dat de dipoolmoleculen in het glasoppervlak de geadsorbeerde waterstofmoleculen hebben geïnduceerd, zodat een deel van de adsorptie-energie uit de energie van de dipoolwisselwerking bestaat.

TABEL XIV.

Adsorptie-energie van waterstof op glas.		
$X \cdot 10^{10}$ mol/cm ²	E_{ads} cal/mol berekend met form. (23)	E_{ads} cal/mol berekend met form. (15) en (21)
5	—	903
6	—	876
7	854	850
8	822	823
9	796	797
10	768	770
11	740	744
12	721	717
13	699	691
14	672	664
15	—	638
16	—	611
17	—	585

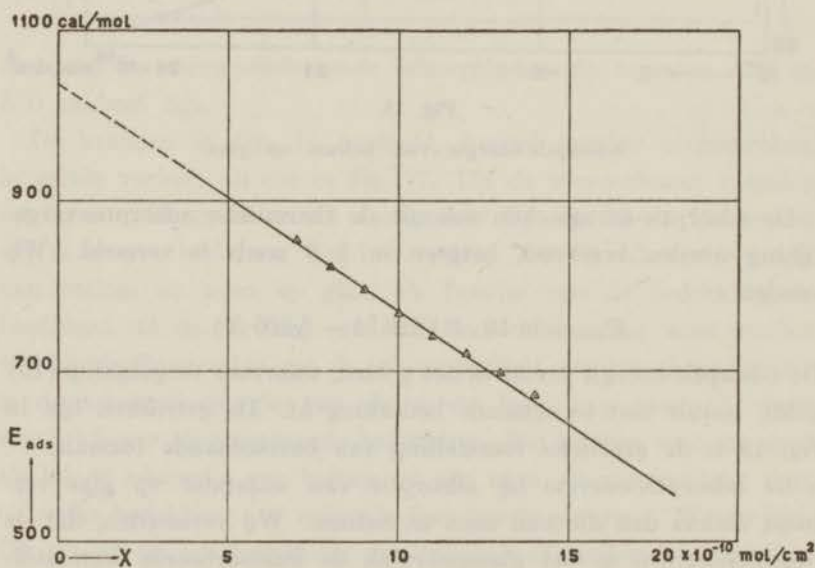


Fig. 19.

Adsorptie-energie van waterstof op glas.

Wij konden de adsorptie-energie niet bij zulke groote bedekkingen berekenen, dat wij eventueele bijzonderheden zouden kunnen opmerken bij de overgang van de eerste naar de tweede geadsorbeerde laag.

Als men met behulp van form. (21) uit de thermische adsorptievergelijking de adsorptie-energie berekent, blijkt deze zeer sterk van de helling van de isotherm in een $(X, \log X/p)$ diagram af te hangen. De hellingen van de adsorptie-isothermen van 8.70 en 8.62° K wijken sterk af van de hellingen bij hogere temperaturen, zoodat wij bij een bedekking van ongeveer 20×10^{-10} mol/cm² wel bijzonderheden in de adsorptie-energie verwachten.

HOOFDSTUK V.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof en in neon.

§ 1. *Inleiding.*

In hoofdstuk II hebben wij reeds vermeld, dat uit de resultaten van eenige voorloopige onderzoekingen over de adsorptie van waterstof op glas bleek, dat in deze uitkomsten een systematische fout voorkwam. Wij kwamen tot de conclusie, dat de thermomoleculaire correcties, welke met behulp van form. VIIa' uit Commun. No. 246c (46) waren berekend, niet geheel juist waren.

De constanten, welke in deze formule voorkwamen, waren grootendeels gebaseerd op metingen van thermomoleculaire drukverhoudingen in heliumgas, en op naar lage temperaturen geëxtrapoleerde waarden van de viscositeit van waterstof en neon.

Wij besloten eenige metingen uit te voeren om de thermomoleculaire drukverhoudingen in deze gassen te leeren kennen, voor zover wij deze voor de berekeningen van onze adsorptie-metingen noodig hadden.

Bij voorloopige onderzoekingen bevond zich een reservoir met waterstof- of neongas in een bad met vloeibare waterstof. Dit reservoir kon door twee afzonderlijke capillairen van verschillende diameter met een Pirani-stookdraadmanometer worden verbonden. Uit deze eerste reeks experimenten bleek reeds, dat er afwijkingen van bovengenoemde formule bestonden.

In een tweede reeks onderzoekingen werd de druk van het gas aan beide zijden van een capillair bepaald met behulp van twee stookdraadmanometers, waarvan de een zich in een bad met vloeibare stikstof en de ander zich in een bad met vloeibare waterstof bevond.

De resultaten van deze metingen (43) bevestigden de voorgaande

resultaten; bovendien werden deze metingen over een grooter drukgebied uitgevoerd.

Met behulp van de resultaten van recente metingen over de viscositeit van waterstof (50) en van neon (51) waren wij in staat de constanten in form. VIIa' opnieuw te berekenen. De waarden, welke uit de formule met de nieuwe constanten werden berekend, bleken met de gemeten waarden bevredigend overeen te stemmen.

§ 2. *Methode en apparatuur.*

a. In een eerste reeks onderzoekingen werd een hoeveelheid gas, welke zich in de ruimte tusschen de kranen K_1 en K_2 bevond, en waarvan volume, temperatuur en druk bekend waren, door het openen van K_2 en K_3 door middel van een capillaire glazen buis tot een reservoir R toegelaten, dat zich in een bad met vloeibare waterstof bevond (fig. 20). Dit capillair, waarvan de diameter 0.0728 cm bedroeg, en dat wij in al onze experimenten hebben gebruikt, liep gedeeltelijk door een bad met vloeibare stikstof. Daarna werd de druk p_1 bepaald met behulp van de stookdraadmanometer P_1 , die in het stikstofbad was geplaatst. Vervolgens werd de kraan K_3 gesloten. Door daarna K_4 te openen werd het reservoir R door het capillair C_2 , diameter 0.0246 cm, in verbinding gesteld met P_1 . De druk p_1' , welke dan in de manometerruimte heerschte, kon worden bepaald. De diameter van het capillair C_2 was zoo klein, dat de thermomoleculaire drukverhoudingen, welke met behulp van de formule van Weber en Schmidt (46) voor het capillair C_2 en voor drukken tot $6 \mu\text{b}$ waren berekend, slechts enkele procenten afweken van de grensformule van Knudsen:

$$p_1/p_2 = (T_1/T_2)^{\frac{1}{2}}.$$

Uit p_1' kon de druk p_2 , welke in R heerschte, met voldoende nauwkeurigheid worden berekend. De thermomoleculaire drukverhouding in het capillair C_1 werd dan uit de verhouding van p_1 en p_2 berekend.

Bij de calibratie van de stookdraadmanometer P_1 werden de

kranen K_3 en K_4 gesloten, en werd K_5 geopend. Hierdoor werd P_1 met een reservoir S in verbinding gesteld, waarvan het volume bekend was, en dat eveneens in een bad met vloeibare stikstof was geplaatst. Achtereenvolgens werden bekende hoeveelheden

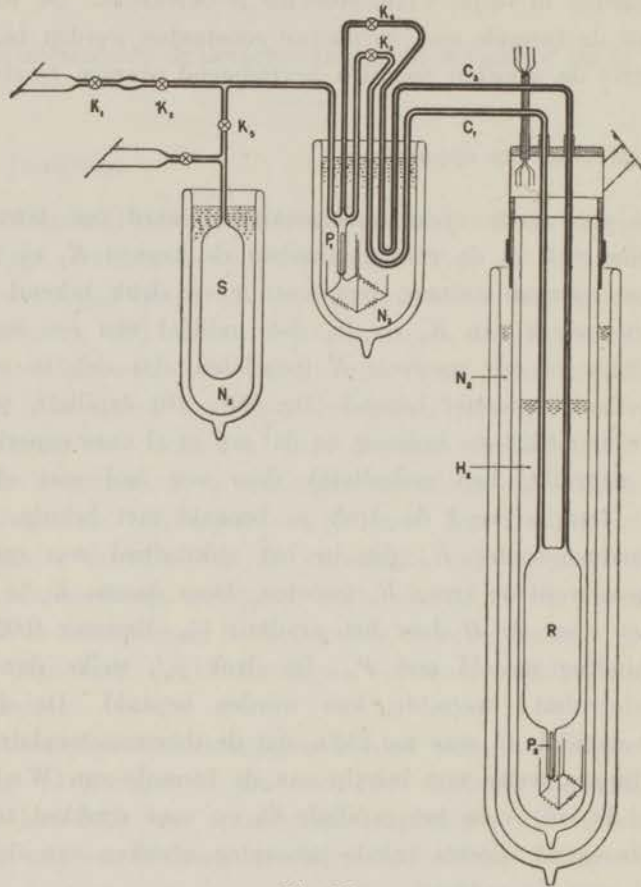


Fig. 20.

Apparatuur om thermomoleculaire drukverschillen te meten.

gas door middel van de pipet K_1K_2 tot S en P_1 toegelaten. Hierdoor kon de ijking van de manometer worden uitgevoerd.

Daar het gas door het nauwe capillair C_2 moest stroomen duurde het zeer lang alvorens het evenwicht zich instelde. Dit was een nadeel van deze methode.

b. In een tweede reeks experimenten (zie § 1), gebruikten wij slechts één capillair C_1 , dat de verbinding vormde tusschen het reservoir R , dat zich in een bad met vloeibare waterstof, en de stookdraadmanometer P_1 , die zich in een bad met vloeibare stikstof bevond. Aan R was een tweede stookdraadmanometer P_2 bevestigd, welke zich evenals R in het bad met vloeibare waterstof bevond. Drie weerstanden van de brug van Wheatstone waren om deze zeer kleine manometer gewikkeld, terwijl de vierde weerstand door de manometerdraad werd gevormd. Om de brug in evenwicht te brengen bedroeg de stroomsterkte i_0 in deze draad (wanneer de manometerruimte vacuum was) 0.85 mA bij 20° K en 0.95 mA bij 14° K.

De manometer P_1 kon op dezelfde wijze worden gecalibreerd als onder *a* is beschreven. Daar P_2 en R zich beide in het bad met vloeibare waterstof bevonden, werd een deel van de toegelaten hoeveelheid waterstof en neon op de glaswand van R geadsorbeerd, zoodat de druk in R en P_2 niet met voldoende nauwkeurigheid kon worden berekend. De calibratie van P_2 moest dus op een andere wijze geschieden.

Wanneer de dichtheid van het gas in P_2 zoo klein is, dat de gemiddelde vrije weglengte van de moleculen groot is in vergelijking met de diameter (5μ) van de dunne platinadraad, welke in de stookdraadmanometer is gebruikt, zal de stroomsterkte i , welk noodig is om bij een druk p de brug in evenwicht te houden, als volgt van p afhangen:

$$p = C (i^2 - i_0^2).$$

(C is een constante).

Uit de voorloopige berekeningen van de adsorptie van waterstof en neon op glas bleek dat bij evenwichtsdrukken, welke hooger waren dan ongeveer $10 \mu b$, de geadsorbeerde hoeveelheid zeer langzaam met stijgende druk toenam. Omdat wij een reservoir gebruikten waarvan de verhouding tusschen het oppervlak en het volume klein was, konden wij de toename van de druk berekenen, door, wanneer in R en P_2 reeds een druk van ongeveer $10 \mu b$ heerschte, een bekende hoeveelheid gas toe te laten. Uit de bij-

behoorende toename van i^2 kon de calibratie-kromme worden bepaald. Uit de drukken, welke gelijktijdig met P_1 en P_2 werden gemeten, kon de thermomoleculaire drukverhouding worden afgeleid.

Tenslotte merken wij nog op dat plaatselijke variaties van de genoemde diameters der capillairen kleiner waren dan 3%. Zij veroorzaakten in het thermomoleculaire effect slechts afwijkingen, welke van de tweede orde van grootte waren.

TABEL XV.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof en neon.			
Methode sub a			
T_2 °K	p_1 μb	p_2 μb	$\frac{p_1}{p_2}$
Waterstof			
20.31	1.512 3.591	0.801 1.971	1.887 1.822
17.02	1.381 3.610	0.676 1.856	2.044 1.945
14.11	3.254 7.994	1.524 4.017	2.135 1.990
Neon			
20.31	2.420 5.561	1.316 3.174	1.839 1.752
17.02	1.649 3.579	0.815 1.871	2.024 1.922
14.13	2.879 4.703	1.366 2.326	2.107 2.022

§ 3. Resultaten.

In de tabellen XV, XVI en XVII zijn de resultaten samengevat van de metingen der thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof en neon, in een capillair met een diameter van 0.0728 cm. De druk p_1 behoort bij de temperatuur T_1 aan één

eind van het capillair; T_1 was in al onze metingen 77.3° K. De druk p_2 behoort bij de temperatuur T_2 aan het andere eind; T_2 varieerde in verschillende metingen van 14 tot 20° K. De drukken zijn gegeven in μb .

TABEL XVI.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof.			
Methode sub <i>b</i>			
T_2 $^\circ\text{K}$	p_1 μb	p_2 μb	$\frac{p_1}{p_2}$
20.31	3.734	2.058	1.813
	5.848	3.339	1.752
	8.578	4.996	1.717
	11.71	6.930	1.689
	14.26	8.591	1.660
	16.85	10.24	1.646
	19.39	11.90	1.629
	17.03	4.042	2.105
6.190		3.339	1.854
8.409		4.598	1.829
10.56		5.883	1.795
12.66		7.161	1.768
14.73		8.453	1.743
16.82		9.742	1.727
18.85		11.05	1.706
14.13	2.717	1.273	2.134
	4.228	2.069	2.044
	5.785	2.891	2.001
	7.358	3.732	1.971
	8.888	4.575	1.943
	10.40	5.417	1.919
	11.81	6.264	1.886
	13.41	7.120	1.883

TABEL XVII.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in neon.			
Methode sub <i>b</i>			
T_2 °K	p_1 μb	p_2 μb	$\frac{p_1}{p_2}$
20.29	3.206	1.764	1.817
	6.712	3.885	1.728
	10.18	6.050	1.682
	13.50	8.216	1.643
17.03	1.568	0.773	2.028
	4.174	2.187	1.909
	6.800	3.700	1.838
	9.340	5.241	1.782
	11.83	6.810	1.737
	14.22	8.372	1.698
	16.66	9.942	1.676
14.12	7.408	3.842	1.928
	9.898	5.278	1.875
	12.23	6.735	1.816
	14.53	8.207	1.770

De resultaten van de metingen zijn in de figuren 21 en 22 voorgesteld. In deze grafieken is p_1/p_2 als functie van p_1 uitgezet. De ordinaten, welke bij $p_1=0$ behooren, zijn berekend uit $p_1/p_2 = (T_1/T_2)^{\frac{1}{2}}$. Bij de temperaturen 20.31, 17.03 en 14.13° K zijn zij resp. 1.951, 2.130 en 2.337.

In tabel XVIII zijn de resultaten van de metingen vergeleken met de verhoudingen van p_1 en p_2 , welke theoretisch zijn berekend. De laatste kolom bevat de waarden van p_1/p_2 welke met behulp van form. VIIa' uit Commun. No. 246c berekend werden. De vierde kolom bevat de waarden van p_1/p_2 , welke waarden met behulp van een dergelijke formule zijn verkregen. Deze formule is in § 4 vermeld.

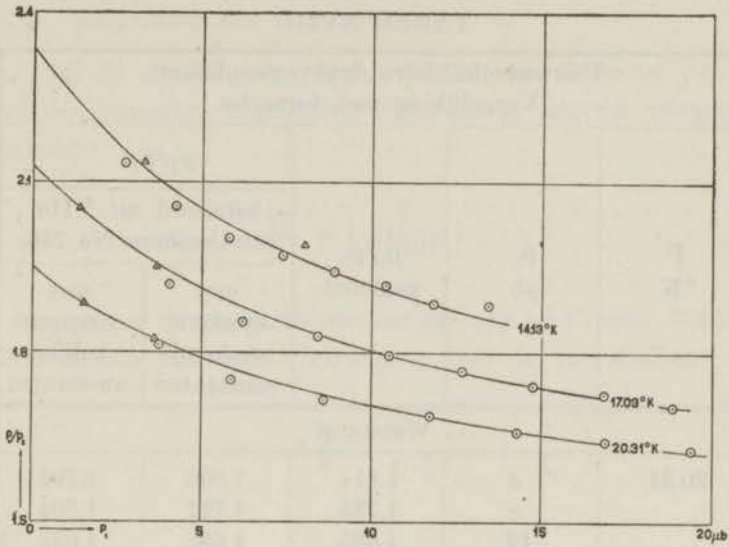


Fig. 21.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in waterstof.

\triangle Methode sub a. \odot Methode sub b.

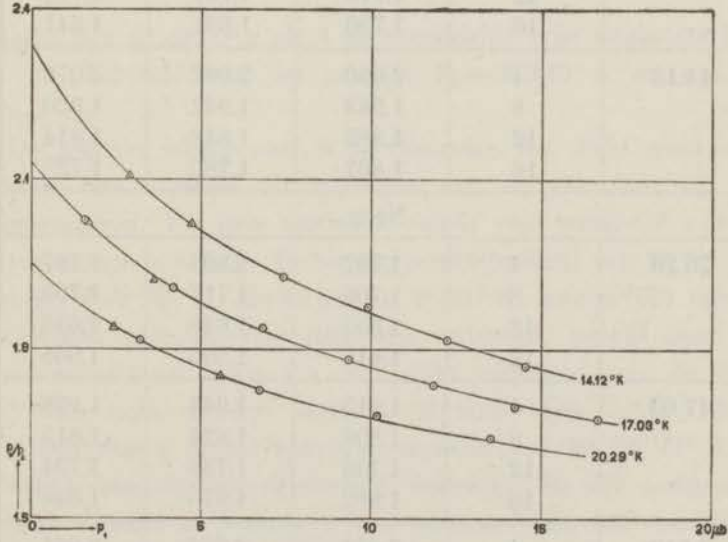


Fig. 22.

Thermomoleculaire drukverhoudingen in neon.

\triangle Methode sub a. \odot Methode sub b.

TABEL XVIII.

Thermomoleculaire drukverhoudingen. Vergelijking met formules.				
T °K	p_1 μb	p_1/p_2 gemeten	p_1/p_2	
			berekend uit VIIa' van Commun. No. 246c	
			met opnieuw berekende constanten	met oorspron- kelijke constanten
Waterstof				
20.31	4	1.814	1.806	1.792
	8	1.735	1.722	1.704
	12	1.685	1.658	1.628
	16	1.646	1.608	1.560
17.03	4	1.944	1.948	1.933
	8	1.840	1.830	1.810
	12	1.775	1.751	1.719
	16	1.730	1.691	1.641
14.13	4	2.090	2.092	2.076
	8	1.963	1.942	1.920
	12	1.882	1.848	1.814
	16	1.827	1.780	1.728
Neon				
20.29	4	1.792	1.803	1.797
	8	1.706	1.717	1.709
	12	1.655	1.648	1.633
	16	1.616	1.590	1.565
17.03	4	1.915	1.944	1.938
	8	1.806	1.824	1.815
	12	1.736	1.738	1.724
	16	1.682	1.670	1.646
14.12	4	2.052	2.086	2.081
	8	1.913	1.934	1.925
	12	1.823	1.831	1.819
	16	1.748	1.754	1.733

§ 4. *Bespreking van de resultaten.*

a. Bij de afleiding van formule VIIa' van Commun. No. 246c werd een constante n gebruikt, welke in de volgende vergelijking voorkomt:

$$\frac{\eta_T}{\eta_0} = \left(\frac{T}{273.15} \right)^{1/2+n}, \quad (26)$$

η_T en η_0 geven de viscositeit van het gas aan bij T , resp. 273.15° K.

Met behulp van deze uitdrukking gaat de vergelijking

$$(p\lambda)_T = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\eta_T}{\sqrt{{}_1\rho_0}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2} \quad (27)$$

over in:

$$(p\lambda)_T = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\eta_0}{\sqrt{{}_1\rho_0}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+n}. \quad (28)$$

Hierin is p de druk in μb , λ de gemiddelde vrije weglengte in em, ${}_1\rho_0$ de dichtheid van het gas bij $T_0 = 273.15^\circ$ K en een druk van $1 \mu\text{b}$.

De waarde, welke voor n in Commun. No. 246c werd aangenomen, was afgeleid uit metingen van de viscositeit bij hoge temperaturen. Uit deze metingen volgde voor waterstof $n = 0.195$ en voor neon $n = 0.20$. In het temperatuurgebied van 90 tot 12° K werden door W. H. Keesom en P. H. Keesom (50) metingen uitgevoerd over de viscositeit van waterstof, terwijl door Van Itterbeek en Van Paemel (51) metingen over de viscositeit van neon werden verricht. Hieruit bleek echter, dat de waarden van n in het temperatuurgebied van 90 tot 12° K sterk afweken van de bovengenoemde waarden. In dit temperatuurgebied varieert de waarde n van waterstof van 0.39 tot 0.50 , en van neon van 0.385 tot 0.43 .

Wij berekenden de constanten in formule VIIa' opnieuw met de gemiddelde waarde $n = 0.44$, en verkregen:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2} \log \frac{T_1}{T_2} \frac{1}{2(1+n)} \left\{ 0.36922 \log \frac{y_1 + 0.19273}{y_2 + 0.19273} + \right. \\ \left. + 1.57973 \log \frac{y_1 + 2.3831}{y_2 + 2.3831} - 0.94895 \log \frac{y_1 + 4.0422}{y_2 + 4.0422} \right\}. \quad (29)$$

In deze vergelijking $y = R/\lambda$, R is de straal van de buis in cm. Bij de berekening van p_1/p_2 uit form. (29) gebruikten wij waarden van y , welke met behulp van vergel. (27) konden worden afgeleid, door in deze vergelijking de waarden van de viscositeit te substitueeren. De op deze manier berekende waarden van p_1/p_2 stemmen binnen 2% overeen met de resultaten van de metingen. Dit kleine verschil kan ten deele verklaard worden uit een onnauwkeurigheid van 1% in de metingen en gedeeltelijk door het feit, dat de waarden van de viscositeit slechts op ongeveer 2% nauwkeurig zijn, terwijl ook constanten k_1 , k_2 en μ , welke in de afleiding van form. (29) optreden, niet nauwkeurig genoeg bekend zijn. De overeenstemming kan dus bevredigend genoemd worden.

Wij merken in dit verband op, dat bij een nauwkeurige berekening van p_1/p_2 in form. (29) waarden van y moeten worden gesubstitueerd, die uit de experimenteel gevonden waarden van de viscositeit met behulp van form. (27) kunnen worden afgeleid.

b. Wij zijn in staat uit deze resultaten van onze metingen de waarde van de constante l te bepalen, welke voorkomt in de afleiding van formule VIIa'. Uit theoretische beschouwingen zijn twee verschillende waarden afgeleid voor deze constante, n.l. $l=2$ en $l=3/2$ (Vgl. Commun. No. 246c, § 2). Bij het bestudeeren van de experimenteele resultaten van Weber en Schmidt (46) bleek reeds, dat met $l=3/2$ een betere overeenstemming tusschen theorie en experiment werd verkregen dan met $l=2$.

Door integratie van de volgende vergelijking van Commun. No. 246c:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \frac{p}{T} \frac{1}{1 + l \cdot R/\lambda}, \quad (30)$$

die voor kleine waarden van R/λ geldig is, en door substitutie van (Vgl. form. (28))

$$(p\lambda)_T = {}_1\lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1+n},$$

(${}_1\lambda_0$ is de vrije weglengte in cm bij 273.15°K en 1 μ b)

kon de volgende vergelijking worden afgeleid:

$$1 - \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1+n} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{2(1+n)} = l \cdot \frac{2(1+n)}{1+2n} \frac{R}{{}_1\lambda_0} \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{1+n} p_1 \cdot \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1+2n} - 1 \right]. \quad (31)$$

Om vergel. (31) toe te kunnen passen, namen wij aan dat voor zeer kleine waarden van p_1 gold:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} (1 - kp_1). \quad (32)$$

k werd uit de experimenteele gegevens als volgt afgeleid:

$$k = \frac{1}{(T_1/T_2)^{1/2}} \cdot \lim_{p_1 \rightarrow 0} \frac{(T_1/T_2)^{1/2} - p_1/p_2}{p_1}. \quad (33)$$

Door substitutie van p_1/p_2 volgens vergel. (32) in vergel. (31) vonden wij, door bovendien de volgende notatie in te voeren:

$${}_1\lambda_1 = {}_1\lambda_0 (T_1/T_0)^{1+n}, \quad (34)$$

het volgend verband:

$$l = (1+2n) \frac{{}_1\lambda_1}{R} \frac{1}{(T_1/T_2)^{1/2+n} - 1} \cdot k. \quad (35)$$

Tabel XIX bevat de waarden van l , welke op deze wijze uit de experimenteele resultaten betreffende waterstof en neon zijn verkregen. Wij gebruikten de volgende waarden voor ${}_1\lambda_1$:

$$\begin{aligned} \text{bij } T = 77.3^\circ \text{ K: waterstof: } & {}_1\lambda_1 = 2.506 \text{ cm} \\ \text{neon: } & {}_1\lambda_1 = 2.704 \text{ cm.} \end{aligned}$$

Uit deze metingen volgt dus (zie tabel XIX) ook, dat de waarde $l = 3/2$ gemiddeld het best voldoet.

TABEL XIX.

Waarden van l , vgl. form. (30)			
Waterstof		Neon	
T_2	l	T_2	l
20.31	1.30	20.29	1.53
17.03	1.36	17.02	1.64
14.13	1.43	14.12	1.69
gemiddeld	1.36	gemiddeld	1.62

Op deze plaats betuig ik mijn hartelijke dank aan Dr Sophus Weber voor de afleiding van de in dit hoofdstuk voorkomende formules en voor zijn waardevolle raadgevingen bij de bespreking van de resultaten.

Tenslotte vermeld ik met erkentelijkheid de hulp van het technisch personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium en breng ik in het bijzonder dank aan den chef-glasblazer H. Kuipers en aan den technicus 1e klasse L. Neuteboom.

Mijn collega's dank ik zeer hartelijk voor de prettige samenwerking.

LITERATUUR.

1. C. W. Scheele. Abhandlung von der Luft und von dem Feuer. 1777. (Zie E. Hückel (6)).
2. F. Fontana. Mem. di mat. e fis. della soc. ital., 1, 679, 1777. (Zie E. Hückel (6)).
3. De Saussure. Gilb. Ann., 47, 113, 1814. (Zie E. Hückel (6)).
4. J. W. Mc. Bain. Journ. Soc. Dyers Colourists, 39, 233, 1924. (Zie E. Hückel (6)).
5. R. Zsigmondy. Kolloidchemie. Leipzig 1918.
6. E. Hückel. Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928.
7. H. Freundlich. Kapillarchemie. Leipzig 1923.
8. J. W. Mc. Bain. Phil. Mag. (6), 18, 916, 1909; Z. physik. Chem., 68, 471, 1910.
9. I. Langmuir. J. amer. chem. Soc., 40, 1361, 1918.
10. J. G. Modderman. Adsorptiewarmte in verband met de theorieën over gasadsorptie. Proefschrift Utrecht 1928.
11. H. Zeise. Z. physik. Chem., 136, 385, 1928.
12. W. H. Keesom and G. Schmidt. Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, Nos. 226a and b; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 36, 825, 832, 1933.
13. J. H. de Boer. Electron Emission and Adsorption Phenomena. Cambridge University Press 1935.
14. J. K. Roberts. Some problems in Adsorption. Cambridge University Press 1939.
15. E. Jaquet. Theorie der Adsorption von Gasen. Zürich 1925.
16. B. Iliin. Z. physik. Chem., 116, 431, 1925; Z. Phys., 33, 435, 1925.
17. F. London. Z. Phys., 63, 245, 1930; Z. physik. Chem., B 11, 222, 1931.
18. H. Salmang. Zie H. Thiene. Glas I, pag. 5, Fischer, Jena.
19. J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent. Trans. Faraday Soc., 24, 92, 1928.
20. F. London und M. Polanyi. Naturwissenschaften, 18, 1099, 1930.
21. I. F. Homfray. Z. physik. Chem., 74, 129, 1910.
22. A. Titoff. Z. physik. Chem., 74, 641, 1910.
23. J. H. de Boer en J. F. H. Custers. Z. physik. Chem., B 25, 225, 1934.
24. M. Volmer und I. Esterman. Z. Phys., 7, 13, 1921.
25. M. Volmer und G. Adhikari. Z. physik. Chem., 119, 46, 1926.
26. R. H. Fowler. Statistical Mechanics. Cambridge University Press 1936.

27. R. H. Fowler. Proc. Cambr. phil. Soc., 32, 144, 1936.
 28. J. S. Wang. Proc. roy. Soc. London, A 161, 127, 1937.
 29. M. Polanyi. Verh. dtsh. phys. Ges., 18, 55, 1916; Z. Electrochem., 26, 370, 1920.
 30. F. Goldmann und M. Polanyi. Z. physik. Chem., 132, 321, 1928.
 31. A. M. Williams. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 39, 48, 1919.
 32. B. Gustaver. Proefschrift Stockholm 1922, afgedrukt in Kolloid-chemie, Beihefte XV.
 33. W. A. Patrick. J. amer. chem. Soc., 39, 1828, 1917.
 34. A. v. I t t e r b e e k and W. v. D i n g e n e n. Physica, 's-Grav., 4, 631, 1937.
 35. G. Schmidt. Proefschrift Leiden 1938.
 37. J. B. Taylor and I. L. Langmuir. Phys. Rev., 44, 423, 1933.
 38. W. v. Dingenen. Physica, 's-Grav., 6, 353, 1939.
 39. A. M. Williams. Proc. roy. Soc. London, A 96, 287, 298, 1919.
 40. A. M. Williams. Proc. roy. Soc. Edinburgh, 37, 161, 1917.
 41. P. Chappuis. Wied. Ann., 12, 161, 1881.
 42. J. C. W. Fraser, W. A. Patrick and H. E. Smith. J. phys. Chem., 31, 897, 1927.
 43. W. H. Keesom and J. Schweers. Physica, 's-Grav., 8, 676, 1941.
 44. Sophus Weber, W. H. Keesom and G. Schmidt. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 246a; Rapp. et Commun. No. 6, 7e Congrès International du Froid, La Haye—Amsterdam, 1936.
 45. Sophus Weber. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 246b.
 46. Sophus Weber und G. Schmidt. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 246c; Rapp. et Commun. No. 7, 7e Congrès International du Froid, La Haye—Amsterdam 1936.
 47. W. H. Keesom, A. Bijl and Miss H. vander Horst. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 217a; Proc. roy. Acad. Amsterdam, 34, 1223, 1931.
 48. F. Simon. Z. Phys., 15, 307, 1923.
 49. G. Schmidt and W. H. Keesom. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 250c; Physica, 's-Grav., 4, 971, 1937.
 50. W. H. Keesom and P. H. Keesom. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 257c; Physica, 's-Grav., 7, 29, 1940.
 51. A. v. I t t e r b e e k and O. v. P a e m e l. Physica, 's-Grav., 7, 265, 1940.
 52. J. C. Slater and J. G. Kirkwood. Phys. Rev., 37, 682, 1931.
 53. W. H. Keesom and J. Haantjes. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, No. 235c.
 54. M. B. Coelingh. Proefschrift Utrecht 1938.
-

STELLINGEN

I.

Uit metingen van Zeise over de adsorptie van eenige gassen op glas mag niet worden besloten dat de glaswand met een monomoleculaire laag van geadsorbeerde moleculen wordt bgedekt.

H. Zeise. Z. physik. Chem., 136, 385, 1928.

II.

Uit metingen van de thermische accommodatie-coëfficiënt van eenige gassen op metaalhuidjes, welke op een glaswand waren aangebracht door metalen in hoogvacuum te verdampen, volgt, dat deze oppervlakken zeer ruw zijn.

III.

Een apparaatuur, soortgelijk aan die, welke door Reekie werd gebruikt bij het maken van opnamen van de afbuiging van Röntgenstralen in vloeibaar helium, leent zich er toe gegevens te verkrijgen over de verdeelingsfunctie van de moleculen in ge-comprimeerde gassen als functie van de temperaturen.

J. Reekie. Proc. Cambr. phil. Soc., 36, 236, 1940.

J. de Boer. Proefschrift Amsterdam 1940.

IV.

Wanneer men de thermische beweging in gassen tracht te beschrijven met behulp van loopende dichtheidsgolven, blijkt, dat de frequenties van deze golven bij thermische amplitudines onzeker worden. Hierdoor ontstaat een onzekerheid in de voortplantings-snelheid, welke onzekerheid ongeveer gelijk is aan het verschil tusschen de snelheden die volgens de formule van Laplace en die van Newton kunnen worden berekend.

V.

Verschillende onderzoekers vonden een verschil tusschen de direct gemeten kubieke uitzettingseoëfficiënt van glas en de waarde, welke voor deze uit de gemeten lineaire uitzettingseoëfficiënt kan worden berekend. Dit verschil verdwijnt echter wanneer glas vooraf bij hooge temperatuur langdurig is verwarmd.

VI.

De theorie van het aan-de-wind-zeilen, zooals gegeven op pag. 239 van „Lehrbuch der Physik” van Müller-Pouillet, is onjuist.

Müller—Pouillet. Lehrbuch der Physik I, 1, 239, 1929.

VII.

De calorische en de rotatoire prikkeling van de booggangen in het oorlabrynth komen niet door bemiddeling van de perilymphe tot stand.

