

Ontmenging van  
neon- en waterstof-isotopen  
door destillatie en rectificatie

H. VAN DIJK

Universiteit Leiden



1 395 644 1

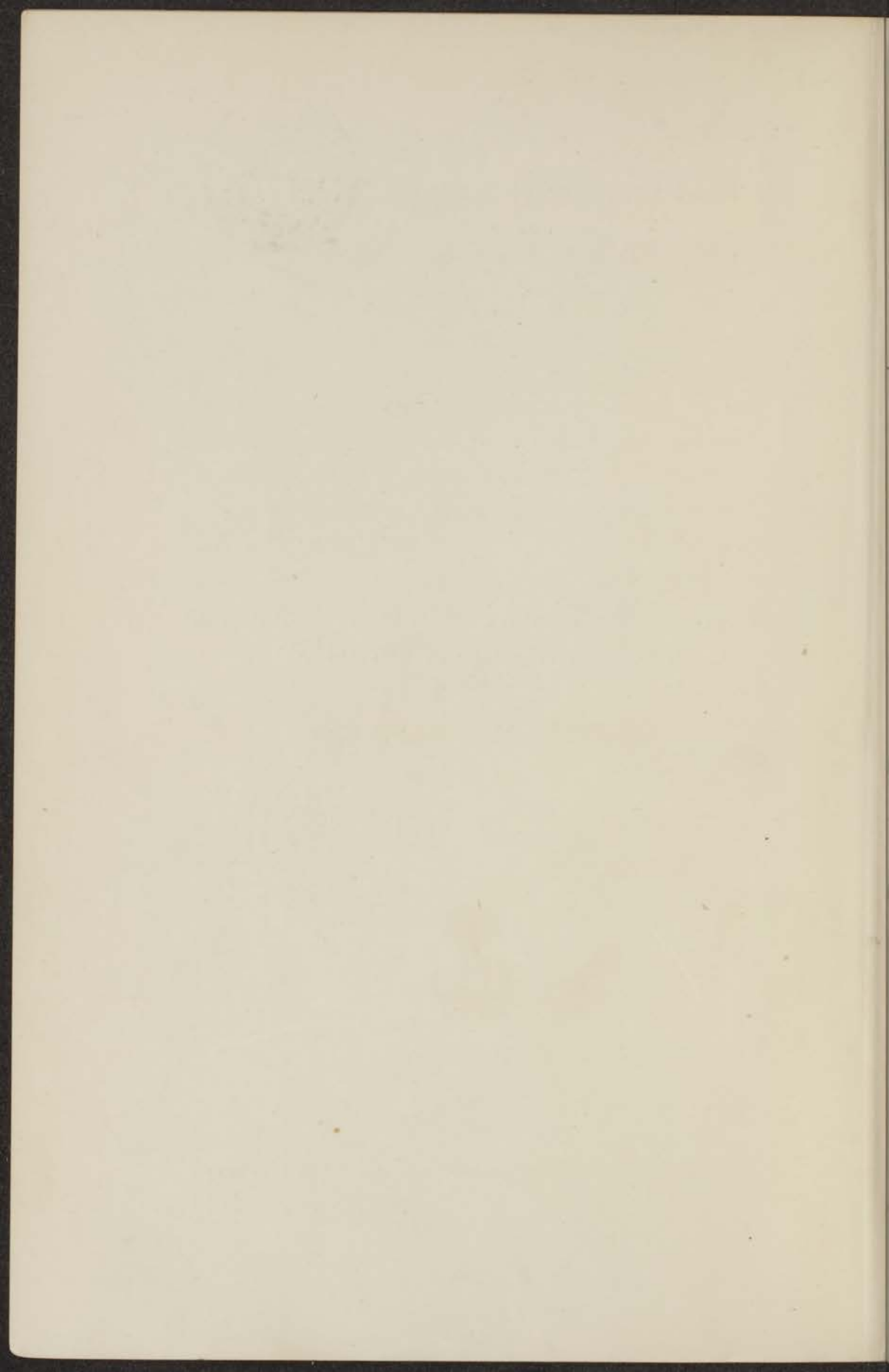
BIBLIOTHEEK  
GORLAEUS LABORATORIA  
Postbus 9502  
2300 RA LEIDEN  
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67



ONTMENGING VAN NEON- EN WATERSTOF-ISOTOPEN  
DOOR DESTILLATIE EN RECTIFICATIE.



*kast dissertaties*





LEESKAMER  
LEIDEN  
BOSSCH

ONTMENGING VAN NEON- EN WATER-  
STOF-ISOTOPEN DOOR DESTILLATIE EN  
RECTIFICATIE.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD  
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE  
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN  
DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. W. VAN DER WOUDE,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN  
NATUURKUNDE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS-  
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DONDER-  
DAG 14 MAART 1935 DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

HERMAN VAN DIJK,

GEBOREN TE GAAST.







IN DANKBARE HERINNERING AAN MIJN OUDERS  
OPGEDRAGEN AAN MIJN BROER KLAAS HANTJE.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY

Na het beëindigen van mijn proefschrift terugziende op de wegen en middelen, die de voltooiing ervan mogelijk maakten, is het mij een behoefte al de instellingen van onderwijs, die aan mijn wetenschappelijke vorming medewerkten, inzonderheid het Gereformeerd Gymnasium te Kampen en de Rijks-Universiteit te Leiden, dankbaar te gedenken. Op het eerste leerde ik de waarde van degelijke kennis en goed inzicht beseffen, terwijl de ernst der opvatting er aan idealen en begeerte om weten en kunnen te vermeerderen een goede voedingsbodem schonk. De mathematisch kritische vorming, voor zoover ze mij eigen werd, ontving ik eigenlijk eerst aan de Universiteit. Voor een zeer belangrijk deel dank ik ze aan wijlen Prof. Dr. J. C. KLUYVER. De schoonheid der concepties en der systematiek in beschrijvende en analytische meetkunde maakte op mij door de colleges van Prof. Dr. W. VAN DER WOUDE een bijzonderen indruk. De levendige en toegewijde belangstelling van wijlen Prof. Dr. P. EHRENFEST voor al wat op natuurkunde en de natuurkundigen betrekking had, en zijn brandenden ijver om de samenwerking onder natuurkundigen van alle landen te bevorderen, zal ik mij steeds weer gaarne herinneren. Mijn praktische vorming in de natuurkunde ben ik in hooge mate aan mijn hooggeachten promotor Prof. Dr. W. H. KEESOM verschuldigd, die met groote welwillendheid mijn eerste schreden geleid, de uitwerking van menig plan zeer bevorderd, den drang om een eenmaal gesteld doel volhardend en doordringend na te streven gesterkt, en in het algemeen het onderzoek in bijzondere mate gestimuleerd heeft. De welwillende belangstelling in mijn persoonlijke en vakwetenschappelijke aangelegenheden van U, Prof. Dr. W. J. DE HAAS, heeft mij meermalen gesterkt en verkwikt. Wat de practisch technische zijde van mijn arbeid betreft ben ik het geheele KAMERLINGH ONNES Laboratorium in al zijn geledingen veelzins dank verschuldigd. De hulp die ik van alle takken van dienst

ontving is zoo omvangrijk, dat het mij niet wel mogelijk is hier in bijzonderheden af te dalen. Toch kan ik niet nalaten mijn bijzondere erkentelijkheid uit te spreken voor de prettige en bekwame samenwerking, die ik zoowel in theoretischen als practischen arbeid van mijn medewerker JOH. HAANTJES genoot.

Hoezeer ook instellingen voor wetenschappelijke vorming en velen dergenen, die gaarne de beoefening der wetenschappen bevorderen, de voltooiing der arbeid begunstigd hebben, mij zou zeker de kracht tot volharding ondanks velerlei gebrek en bezwarende omstandigheid ontbroken hebben, had niet mijn hart zich telkens weer tot den Heilige Israëls mogen verheffen en van Hem de noodige kracht mogen ontvangen. Dat het onderzoek zelve positieve resultaten mocht hebben is voor mij een reden tot bijzonderen dank.



## INHOUDSOPGAVE.

### A. INLEIDING.

	Blz.
§ 1. Algemeene opmerkingen betreffende de scheiding van isotopen door rectificatie . . . . .	1
§ 2. Doelstelling van het proefschrift . . . . .	3
§ 3. Notaties . . . . .	3

### B. THEORETISCH GEDEELTE.

#### HOOFDSTUK I.

##### Verhouding der dampspanningen van isotopen.

§ 4. Berekening van een algemeene formule voor $\frac{d \log p}{dT}$ . . . . .	7
§ 5. Gevolgtrekkingen uit de algemeene formule voor de verhouding der dampspanningen van isotopen . . . . .	10
§ 6. Berekening van de energie voor een vaste stof . . . . .	11
§ 7. Berekening van de formules voor de dampspanningsverhouding . . . . .	14
§ 8. Algemeene beschouwing over de dampspanningsformules, en toepassing ervan op de dampspanningen van isotopen van $H_2$ , Ne en Ar . . . . .	18

#### HOOFDSTUK II.

##### Samenstellingsverschillen.

§ 9. Verschil in samenstelling der coëxisterende fasen van een mengsel van isotopen. Toepassing op Ne en $H_2$ . . . . .	20
§ 10. Verschil in samenstelling bij ideale rectificatie met gesloten kolom. Toepassing voor neon . . . . .	21
§ 11. Berekening voor Ne van het aantal pannen, dat bij rectificatie met gesloten kolom noodig is om een bepaalde samenstelling te verkrijgen . . . . .	23

## HOOFDSTUK III.

## Ideale destillatie en een grensgeval van ideale rectificatie.

	Blz.
§ 12. Inleiding . . . . .	25
§ 13. Ideale destillatie . . . . .	25
§ 14. Ideale rectificatie . . . . .	27

## HOOFDSTUK IV.

Theorie der rectificatie van mengsels van isotopen,  
met toepassingen op bepaalde gevallen.

§ 15. Nadere omschrijving en algemeene beschouwing van het rectificatieproces . . . . .	30
§ 16. Verschil in verdampingswarmte der isotopen . . . . .	32
§ 17. Theoretische behandeling van de rectificatie met gesloten kolom, voor het geval dat tusschen de samenstelling der coëxisterende fasen een lineaire betrekking bestaat . . .	36
§ 18. Bijzondere gevallen:	
a. $k = 0$ , met als toepassing een voorloopige berekening van den insteltijd voor een kolom met 60 pannen bij neon . .	50
b. $k \neq 0$ , $q = \infty$ en . . . . .	57
$k \neq 0$ , $q = 0$ . . . . .	59
§ 19a. Berekening van een bovenste grens voor den insteltijd ten behoeve der $H_2$ -rectificatie . . . . .	60
§ 19b. Berekening van den insteltijd voor de neon-rectificatie van September 1933 met behulp der algemeene formules . . .	61
§ 20. Berekening van de veranderingen in samenstelling van de vloeistof in de kookflesch bij discontinue rectificatie, voor het geval dat tusschen de coëxisterende fasen een lineair verband bestaat . . . . .	64
§ 21. Grensgevallen . . . . .	71
§ 22. Berekening van $x_b$ . . . . .	72
§ 23. Berekening van samenstellingen voor de rectificatie van neon, uitgevoerd in September 1933:	
a. Berekening van de samenstellingen aan de uiteinden der kolom aan het einde der 1e periode . . . . .	73

b. Berekening van de verandering der samenstelling in de kookflesch gedurende de 2e periode . . . . .	75
c. Berekening van de verandering der samenstelling in de kookflesch gedurende de 3e periode der rectificatie . . . . .	78

## C. PROEFONDERVINDELIJK GEDEELTE.

### HOOFDSTUK V.

#### Gedeeltelijke scheiding van neon-isotopen door rectificatie.

§ 24. Beteekenis der gevolgde methode van scheiding in het bijzonder voor Ne en $H_2$ . . . . .	81
§ 25. Het eerste rectificatietoestel, gebruikt bij de rectificaties in 1930 . . . . .	83
§ 26. Zuivering van het gebruikte gas . . . . .	84
§ 27. Neonrectificatie op 13 Mei 1930 . . . . .	85
§ 28. De 2e neonrectificatie . . . . .	88
§ 29. De proefrectificatie op 15 October 1930 . . . . .	89
§ 30. Rectificaties van 22 en 28 October 1930 . . . . .	90
§ 31. Zuivering der proefmonsters . . . . .	91
§ 32. Gasdichtheidsbepalingen . . . . .	92
§ 33. Gasdichtheden der proefmonsters . . . . .	93
§ 34. Belangrijkste theoretische gevolgtrekkingen uit de verkregen resultaten . . . . .	93
§ 35. Gevolgtrekkingen voor de practijk der verdere rectificaties . . . . .	94
§ 36. Desiderata . . . . .	95
§ 37. Het glazen rectificatietoestel . . . . .	95
§ 38. Onderzoek naar de werking van het glazen toestel . . . . .	98
§ 39. Neonrectificatie met het glazen toestel op 25—29 September 1933. Gasdichtheden der verkregen proefmonsters . . . . .	100
§ 40. Gevolgtrekkingen en vooruitzichten . . . . .	101
§ 41. Massaspectrografisch onderzoek van het neon der twee proefmonsters uit de rectificatie van September 1933 . . . . .	102

## HOOFDSTUK VI.

Gedeeltelijke scheiding van  $H_2$ -isotopen door gefractioneerde  
destillatie en rectificatie.

	Blz.
§ 42. Historische inleiding en vooronderzoek . . . . .	103
§ 43. De $H_2$ -destillatie . . . . .	105
§ 44. Het rectificatietoestel . . . . .	107
§ 45. De eerste serie rectificaties . . . . .	107
§ 46. Gasdichtheidsbepaling van fractie VI . . . . .	108
§ 47. Massaspectrografisch onderzoek van fractie VI . . . . .	109
§ 48. Concentratieversterking, verkregen gedurende de destillaties en rectificaties in § 43 en § 45 beschreven . . . . .	109
§ 49. Tweede serie rectificaties . . . . .	111
§ 50a. Massaspectrografisch onderzoek van fractie XX. . . . .	111
§ 50b. Bepaling van de concentraties der fracties XVII en XIX uit dampspanningsmetingen . . . . .	113
§ 51. Toestel voor het rectificeren van kleine hoeveelheden vloeistof stof . . . . .	114
§ 52. Vooruitzichten voor $H_2$ -rectificatie . . . . .	115
Summary . . . . .	116
Stellingen . . . . .	119



## A. INLEIDING.

§ 1. *Algemeene opmerkingen betreffende de ontmenging van isotopen door rectificatie.*

a. Belang van de ontmenging van isotopen.

De ontmenging van isotopen heeft ten doel de concentratie van een of enkele der componenten te vergrooten. Dit kan om verschillende redenen gewenscht zijn:

1e. ter vermeerdering van de concentratie van isotopen, die slechts in geringe hoeveelheden voorkomen, om de eigenschappen dezer isotopen nader te kunnen bestudeeren of ook bij zeer zeldzame isotopen om omtrent hun bestaan (meerdere) zekerheid te verkrijgen. Tot de categorie der zeldzame isotopen behooren  $H^2$ ,  $H^3$ , eventueel  $He^3$  en  $He^5$ ,  $C^{13}$ ,  $N^{15}$ ,  $O^{17}$ ,  $O^{18}$ ,  $Ne^{21}$  enz.

2e. ter bereiding van mengsels van isotopen van verschillende concentratie, om uit het onderzoek der mengsels te besluiten tot de eigenschappen der componenten. Daarbij kunnen we b.v. denken aan de bepaling van de soortelijke warmte voor gas- of vasten toestand, aan het onderzoek der optische spectra, aan de bestudeering van kernreacties.

3e. ter bereiding van (nagenoeg) zuivere isotopen ter bepaling van die eigenschappen der componenten, die wegens de wisselwerking der atomen in een mengsel niet of veel minder goed onderzocht kunnen worden, — zooals b.v. de nauwkeurige bepaling van de toestandsvergelijking voor verdunde gassen, de bepaling van warmtegeleidingscoëfficiënt en wrijvingscoëfficiënt. Het verkrijgen van zuivere isotopen kan ook zeer gewenscht zijn als men ze als hulpmiddelen voor verder onderzoek wenscht te gebruiken. Zoo heeft men van  $H^2$  een zeer nuttig gebruik weten te maken door het als projectiel te gebruiken ter beschieting van atoomkernen. Ook is het goed denkbaar  $H^2$  eerlang te bezigen tot het verkrijgen van een bad van constante temperatuur tussehen 20 en 25° K.

Tenslotte kan het bezit van de zuivere componenten van een isotopenmengsel, tezamen met dat van mengsels, in staat stellen die verschijnsels, waarbij de wisselwerking tusschen de atomen een belangrijke rol speelt, te bestudeeren, om nadere informatie te verkrijgen omtrent den aard dezer wisselwerking zelve.

*b. Ontmengingsmethoden.*

Onder de ontmengingsmethoden neemt bij Ne en  $H_2$  scheiding door rectificatie een zeer belangrijke plaats in, daar ze tot zeer belangrijke ontmengingen in staat stelt, en de opbrengst van een enkel proces in vergelijking met andere processen groot is. De belangrijkste scheidingen door andere methoden tot nog toe teweeggebracht, zijn die door de massaspectrograaf, door samengestelde diffusie, en door electrolyse. De eerste methode geeft slechts minimale hoeveelheden, voorloopig hoogstens voor spectroscopische onderzoeken toereikend, toch wellicht ook mettertijd voor onderzoeken van kernstructuur te gebruiken<sup>1)</sup>. De tweede methode kan voorshands ook slechts betrekkelijk geringe hoeveelheden van sterk gewijzigde concentratie leveren, en vereischt daarbij een zeer samengestelde apparatuur. Wel zijn de hoeveelheden duizenden malen zoo groot als bij de eerste methode, maar ze heeft vergeleken met rectificatie het nadeel, dat ze de stof in gasvorm moet behandelen, waardoor de hoeveelheden die ze in een enkel proces kan betrekken steeds belangrijk kleiner zijn dan bij de rectificatie. De scheiding door samengestelde diffusie heeft op rectificatie echter het belangrijke voordeel, dat ze uiteraard op alle isotopen in gasvorm en op elke gasvormige verbinding van isotopen toegepast kan worden, terwijl de rectificatie slechts bij lage temperaturen, en daarom slechts voor weinige stoffen, kans van slagen biedt. Wel is het hierbij niet noodzakelijk zich tot  $H_2$  en Ne te beperken, en belooft b.v. ook rectificatie van Ar,  $O_2$  en  $N_2$  met het oog op bepaalde onderzoeken voldoende kans van slagen, maar het effect der rectificatie is bij deze stoffen noodzakelijkerwijs veel geringer dan voor Ne, om van  $H_2$  niet te spreken.

De ontmenging van  $H_2$ -isotopen door electrolyse wint het voor kleine concentraties van de ontmenging door rectificatie door den betrekkelijken

---

<sup>1)</sup> Thans is dit voor Li reeds uitgevoerd door M. L. OLIPHANT, E. S. SHIRE en B. M. CROWTHER. *Nature*, 133, 377, 1934.



eenvoud der ontmengingsapparatuur en het geringe toezicht dat dit proces vereischt. De methode van electrolyse kan echter voor zoover bekend slechts bij  $H_2$  toegepast worden.

De mogelijke methoden van isotopenscheiding zijn menigvuldig. In de boeken van F. W. ASTON<sup>1)</sup> en Mme P. CURIE<sup>2)</sup> wordt daarover uitvoerig gehandeld.

### § 2. *Doelstelling van het proefschrift.*

Dit proefschrift wenscht in de eerste plaats een op de praktijk gerichte theoretische uiteenzetting te geven van de voornaamste vraagstukken, die op de ontmenging van isotopen door destillatie en rectificatie betrekking hebben, en geeft dientengevolge in de eerste twee hoofdstukken, en ten deele ook in het 3e hoofdstuk, in hoofdzaak een samenvatting van theoretische beschouwingen van verschillende auteurs voor zoover ze met dit onderzoek nauw samenhangen; in het slot van het 3e en in het 4e hoofdstuk een behandeling van speciale rectificatieproblemen, zooals ze zich bij mengsels van isotopen voordoen.

In het proefondervindelijk gedeelte wordt een beschrijving gegeven van de wijze waarop gedeeltelijke ontmenging van neon- en waterstofisotopen door ons verkregen, en worden de resultaten vermeld die werden bereikt. Daarbij werd er naar gestreefd, om een in hoofddeelen volledige en nauwkeurige beschrijving te geven van de praktische moeilijkheden, die de rectificatie bij zeer lage temperaturen ondervindt, en van de wijze waarop deze moeilijkheden kunnen worden overwonnen.

Moge dit proefschrift een goede gids zijn voor al degenen, die zich scheiding van isotopen ten doel stellen, en voor velen, die zich in het algemeen met de rectificatie bezig houden, een wegwijzer.

### § 3. *Notaties.*

In het algemeen zullen we de in de natuurkundige literatuur gebruikelijke notaties bezigen. Wat betreft de notaties, die in het meer technisch theoretisch gedeelte van de destillatie- en rectificatietheorie te

<sup>1)</sup> F. W. ASTON, *Mass-spectra and isotopes*. London, Edward Arnold & Co., 1933.

<sup>2)</sup> Mme P. CURIE, *L'isotopie et les éléments isotopes*. Paris, presses universitaires de France, 1924.

pas komen, bestaat in de literatuur weinig eenstemmigheid. We maken daarom voor dat gedeelte gebruik van de notaties, die ons het meest geschikt voorkomen. Daarbij kiezen we bij de behandeling der ideale destillatie en rectificatie in hoofdstukken II en III voor sommige grootheden andere notaties dan bij de algemeene theorie der rectificatie in hoofdstuk IV.

In afwijking met het bestaande gebruik, om de (molaire) concentratie van den meest vluchtigen component  $x$  te stellen, zullen wij die van den minst vluchtigen component  $x$  stellen, daar in de behandelde vraagstukken de concentratie van den zwaren component klein is t. o. v. die van den lichten.

We maken steeds gebruik van molaire concentraties of daarmee evenredige grootheden, zoodanig dat de som der concentraties steeds 1 is.

*Overzicht der voornaamste in de theorie der destillatie en rectificatie gebruikte notaties.*

$p_1$  = dampspanning van het lichte isotoop.

$p_2$  = " " " " zware "

$m$  = hoeveelheid vloeistof op een willekeurig moment in het destillatie- of rectificatietoestel aanwezig.

$M$  = hoeveelheid vloeistof aan het begin der destillatie of rectificatie in het toestel aanwezig.

$l$  = hoeveelheid op elk der pannen.

$lq$  = hoeveelheid in de kookflesch.

$r$  = hoeveelheid, die per tijdseenheid in de kookflesch verdampt wordt, en tevens hoeveelheid, die per tijdseenheid van elk der pannen opstijgt <sup>1)</sup>.

$r-1$  = hoeveelheid vloeistof, die bij discontinue rectificatie per tijdseenheid van den condensator en elk der pannen naar beneden vloeit.

De hoeveelheid die dan per tijdseenheid onttrokken wordt, stellen we dus 1. Zoo gedefinieerd is  $r-1$  tevens gelijk aan de *terugloopverhouding*, d.w.z. aan het quotient der hoeveelheid, die van den condensator op de bovenste pan terugvloeit, en de

<sup>1)</sup>  $r$  wordt als een constante beschouwd. In § 16 wordt aangetoond, dat daartegen voor de behandelde practische gevallen geen bezwaar bestaat.

hoeveelheid, die aan den condensator als destillaat wordt onttrokken.

$n$  = aantal pannen.

$x''$  = concentratie van den *zwaren* component in de vloeistofphase.

$1 - x'' =$	"	"	"	lichten	"	"	"	"
$x' =$	"	"	"	<i>zwaren</i>	"	"	"	dampphase.
$x_0'' =$	"	"	"	"	"	"	"	kookflesch.
$x_1'' =$	"	"	"	"	"	op	"	1e pan.
$x_\nu'' =$	"	"	"	"	"	"	"	$\nu$ e "
$x_n'' =$	"	"	"	"	"	"	"	$n$ e of bovenste pan.

In hoofdstuk II en III zijn  $x_\nu''$  en  $x_\nu'$  coëxisterende fasen of is  $x_\nu'$  tenminste de concentratie van den damp, die opstijgt uit de vloeistof op de  $\nu$ e pan.

In hoofdstuk IV is  $x_\nu'$  de concentratie van den damp die van de  $\nu - 1$ e pan naar de  $\nu$ e pan opstijgt (zie ook fig. 1, blz. 27).

De betrekking tusschen de concentraties der coëxisterende fasen of eventueel de concentraties der vloeistof op de  $\nu - 1$ e pan en de concentratie van den damp, die daaruit opstijgt, is in hoofdstuk IV:

$$x_{\nu-1}'' - x_\nu' = k x_{\nu-1}'' + b,$$

waarin  $b$  en  $k$  constanten zijn.

We houden geen rekening met de eventueel ontmengende werking van den condensator en stellen:

$$x_{n+1}'' = x_{n+1}'.$$

$x_d$  = gemiddelde samenstelling voor alle vloeistof en damp in het toestel.

$x_a$  = gemiddelde samenstelling in het toestel aan het begin der rectificatie of destillatie.

$t$  = tijd in minuten (soms nemen we ook als tijdeenheid de tijd die noodig is om 1 mol. te onttrekken).

$$\theta = \frac{rt}{l}.$$

$$v = x - x_x \sum_1^{\infty} C_h \sin(w_h \nu - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \theta}; \text{ vergelijking (25).}$$

$$w_h = \sqrt{x_h - \frac{k^2}{4}}.$$

$\varphi_h$  wordt bepaald door vergelijking (27).

$C_h$  wordt bepaald door vergelijking (32a);  $K_h = \frac{C_h}{k x_a + b}$ .

Wanneer we aan  $x$  twee voetindices geven, heeft de 1e betrekking op het nummer der pan, de 2e op den tijd.

$$A = \frac{r(1-k)}{r-1}.$$

$$S_v = \frac{1-A^v}{1-A}; \quad S_n = \frac{1-A^n}{1-A}.$$

$$P = \frac{x_n' - x_0''}{x_1' - x_0''} = \frac{1 + AS_n}{1 + \frac{A}{r}S_n}; \quad x_1' - x_0'' = -(kx_0'' + b).$$

$$Q = \frac{\sum_1^n x_v'' - nx_0''}{x_1' - x_0''} = \frac{n - AS_n}{(1-A)(1 + \frac{A}{r}S_n)}$$

$x_b$  = samenstelling in de kookflesch aan het begin der eigenlijke discontinue rectificatie, dus na de rectificatie met gesloten kolom.  
 $x_b$  wordt bepaald door betrekking (49), of ook door de volgende daarmee samenhangende betrekking:

$$q x_b + \sum_1^n x_v = (q+n) x_b - Q(kx_b + b) = (q+n) x_a.$$



## B. THEORETISCH GEDEELTE.

### HOOFDSTUK I.

#### Verhouding der dampspanningen van isotopen.

##### § 4. *Berekening van een algemeene formule voor $\frac{d \log p}{dT}$ .*

De mogelijkheid van ontmenging door destillatie en rectificatie berust op het verschil in samenstelling tusschen vloeistof en damp, die met elkkaar kunnen coëxisteeeren. In het volgende hoofdstuk zal voor mengsels van isotopen een verband gelegd worden tusschen dat verschil in samenstelling tusschen coëxisteeerende fasen en het verschil in dampspanning van de beide componenten. Naarmate het verschil in dampspanning grooter is, is het genoemde verschil in samenstelling grooter, en zal de destillatie of rectificatie meer efficiënt zijn.

Of het bestaan van een merkbaar verschil in dampspanning voor bepaalde isotopen verwacht mag worden, is voor den vloeistof-toestand moeilijk uit te maken. Daarentegen kunnen voor den vasten toestand onder aannahme van bepaalde vereenvoudigde veronderstellingen met gebruik van experimenteele gegevens berekeningen over bedoeld verschil worden uitgevoerd. We zullen daarom vooreerst onze beschouwingen laten betrekking hebben op de dampspanning van vaste stoffen.

We veronderstellen, dat de stoffen waarover we handelen eenatomig zijn en vangen onze berekeningen aan bij de vergelijking van CLAPEYRON<sup>1)</sup>:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v' - v''')} \quad (1)$$

We veronderstellen, dat

$$pv' = RT + Bp, \quad (2)$$

waarin  $B$  een functie enkel van  $T$  voorstelt.

<sup>1)</sup> Met ' wordt de damp, met ''' de vaste toestand aangeduid.  $\lambda$  = verdampingswarmte.

$$\lambda = W' - W''', \quad W = U + pv.$$

In plaats van (1) kunnen we dus ook schrijven:

$$T \left( \frac{RT}{p} + B - v''' \right) \frac{dp}{dT} = W' - W'''. \quad (1a)$$

We wenschen  $p$  als functie enkel van  $T$  te berekenen en berekenen nu eerst  $W$  als functie van  $T$  en  $p$ .

$$dW = TdS + vdp = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + vdp.$$

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_p, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

$$dW = c_p dT + \left\{ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\} dp.$$

De waarde van  $W$  voor een willekeurige waarde van  $T$  en  $p$  kunnen we hieruit verkrijgen door b.v. eerst bij een druk nul te integreeren van 0 tot  $T$  en daarna bij een constante temperatuur  $T$  van druk nul tot druk  $p$ .

$$W = W_0 + \int_0^T c_{p0} dT + \int_0^p \left\{ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\} dp.$$

$$c'_{p0} = \frac{5}{2} R; \quad v' - T \left( \frac{\partial v'}{\partial T} \right)_p = B - T \frac{dB}{dT}, \quad \text{daar } v' = \frac{RT}{p} + B; \quad W_0 = U_0.$$

$$W' = U_0' + \frac{5}{2} RT + Bp - Tp \frac{dB}{dT}.$$

$U_0'$  stelt de energie van het gas voor  $p=0$  en  $T=0$  voor.

Met eventueele „gasontaarding” behoeven we ter berekening van  $\int_0^p c_{p0} dp$  wel geen rekening te houden, daar men op grond van metingen van dampspanningen kan aannemen, dat de dichtheid van den damp zoo klein wordt, dat bij afnemende temperatuur de invloed der gasontaarding steeds kleiner wordt.

Ter berekening van  $W'''$ , berekenen we eerst  $U$  als functie van  $v$  en  $T$ .

$$dU = TdS - pdv = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T dv - pdv.$$



$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = c_v, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

$$dU = c_v dT - \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dv.$$

We integreeren eerst bij constant volume,  $v_0$ , van nul tot  $T$ , daarna bij constante temperatuur van  $v_0$  tot  $v$ .

$$U = U_0 + \int_0^T c_v dT - \int_{v_0}^v \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dv.$$

$$\int_0^T c_v''' dT = U_{v''=v_0} - U_0''',$$

zoodat:

$$U''' + pv''' = U_{v''=v_0} + pv''' - \int_{v_0''}^{v''} \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dv.$$

Dan is:

$$\lambda = W' - W''' = U_0' + \frac{5}{2} RT - U_{v''=v_0} \quad (3)$$

$$+ Bp - Tp \frac{dB}{dT} - pv''' + \int_{v_0''}^{v''} \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dv.$$

Substitutie van (3) in (1a) leidt tot de vergelijking:

$$\frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = U_0' + \frac{5}{2} RT - U_{v''=v_0} \quad (4)$$

$$+ T(v''' - B) \frac{dp}{dT} - p(v''' - B) - Tp \frac{dB}{dT} + \int_{v_0''}^{v''} \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dv.$$

Voegen we de vierde en vijfde term samen en schrijven we in plaats van  $\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$  de eerste benadering die deze vergelijking zelf geeft, dan gaat ze over in de vergelijking:

$$\begin{aligned} \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} &= U_0' + \frac{5}{2} RT - U_{v''=v_0} \\ &+ p(v''' - B) \left( \frac{3}{2} - \frac{U_{v''=v_0} - U_0'}{RT} \right) - Tp \frac{dB}{dT} + \int_{v_0''}^{v''} \left\{ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} dv. \\ \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} &= \frac{d \log p}{dT}; \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha_p'''}{z'''}; \alpha_p''' = \frac{1}{v'''} \left( \frac{\partial v'''}{\partial T} \right)_p; z''' = - \frac{1}{v'''} \left( \frac{\partial v'''}{\partial p} \right)_T. \\ \frac{d \log p}{dT} &= \frac{U_0'}{RT^2} + \frac{5}{2} \frac{1}{T} - \frac{U_{v''=v_0}}{RT^2} \quad (4a) \\ &+ \frac{p(v''' - B)}{RT^2} \cdot \left( \frac{3}{2} - \frac{U_{v''=v_0} - U_0'}{RT} \right) - \frac{p}{RT} \frac{dB}{dT} + \frac{1}{RT^2} \int_{v_0''}^{v''} \left\{ p - T \frac{\alpha_p'''}{z'''} \right\} dv. \end{aligned}$$

Verwaarloozen we de verandering van  $v'''$  met  $T$ , dan vervalt de laatste term en is  $\frac{d \log p}{dT}$  als functie van  $T$  en  $p$  bekend, zoodra  $U_{v''=v_0}$  als functie van  $T$  berekend is. De berekening van  $U_{v''=v_0}$  geven we in paragraaf 6 weer. We laten daarbij de voetindex van  $U_{v''=v_0}$  weg.

§ 5. *Gevolgtrekkingen uit de algemeene formule voor de verhouding der dampspanningen van isotopen.*

Is  $U'''$  als functie van  $T$  bekend, dan kunnen we (4a) integreeren, als we de correctietermen weglaten.

Willen we de verhouding der dampspanningen van isotopen berekenen, dan hebben we aan de correctietermen weinig, tenzij we kunnen aangeven hoe  $B$ ,  $\alpha'''$  en  $z'''$  van de massa afhankelijk zijn, en hoe  $p$  bij constante temperatuur met  $v'''$  samenhangt. Wat  $B$  aangaat is het aannemelijk, dat ze voor isotopen bijna steeds nagenoeg gelijk is, daar ze toch in eerste instantie op de uitwendige eigenschappen van het atoom betrekking heeft. Voor  $\alpha'''$  en  $z'''$  geldt dit niet; die zullen zeker wel met de energie nauw samenhangen en dus van de massa in het algemeen niet onafhankelijk zijn <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> F. A. LINDEMANN, Phil. Mag. 38, 173, 1919 neemt aan dat ook  $\kappa$  voor beide isotopen nagenoeg gelijk is.

Over uitzetting en compressibiliteit wordt door GRÜNEISEN uitvoerig gehandeld

Wenscht men slechts bij eerste benadering de verhouding der dampspanningen te berekenen, dan geven de correctietermen aanwijzing omtrent den graad van nauwkeurigheid.

§ 6. *Berekening van de energie voor een vaste stof.*

Bij de berekening van de energie volgen we den gedachtengang van DEBLJE<sup>1)</sup> in den vorm zooals deze door SCHRÖDINGER wordt gegeven (Handbuch d. Physik X, 277). De vaste stof beschouwen we in haar geheel als macromolecuul met  $N$  atomen. We nemen aan dat de amplitude van de trillingen der atomen *klein*<sup>2)</sup> is, zoodat de totale trillingsenergie geschreven kan worden in den vorm:

$$\frac{4\pi^2}{2} (\nu_1^2 u_1^2 + \dots + \nu_{3N-6}^2 u_{3N-6}^2) + \frac{1}{2} (p_{u_1}^2 + p_{u_2}^2 + \dots + p_{u_{3N-6}}^2)$$

en opgevat als een som van  $3N - 6$  energie-componenten, die elk moment gelijktijdig in de vaste stof (het macromolecuul) bestaan. Elk dezer energie-componenten kan verschillende discrete waarden hebben, die echter niet alle even waarschijnlijk zijn, maar waarvan de waarschijnlijk-

heid bepaald wordt door den factor van BOLTZMANN  $ge^{-\frac{\epsilon}{kT}}$ ; waarin  $\epsilon$  een bepaalde energiewaarde,  $k$  de constante van BOLTZMANN en  $g$  een gewichtsfactor voorstelt. We nemen  $g=1$  en stellen  $\epsilon_i = nh\nu_i$ , of  $\epsilon_i = (n + \frac{1}{2})h\nu_i$  als we aannemen, dat de trillingen nulpuntsenergie bezitten.

$\epsilon_i$  zijn dus de  $n$  ( $=1, 2, 3, \dots$ ) waarden, die de *ide* energie-component kan aannemen.

in Handb. d. Physik, X, 1e art.  $\alpha$  hangt met  $\beta$  nauw samen.  $\alpha$  hangt ook met  $U'''$  samen voor zoover haar toename met de temperatuur betreft.  $\alpha_0$  is bij gelijk atoomvol. en gelijke atomaire krachten voor isotopen gelijk. Als benaderingsformule voor  $c_p - c_v$  wordt door NERNST-LINDEMANN opgegeven  $c_p - c_v = 0.0214 c_p \frac{T}{T_s}$ .

De uitzettingscoëfficiënt moet nul worden voor  $T=0$ . Ze is voor vloeibaar neon in de buurt van het tripelpunt 0.013, voor vloeibare waterstof 0.007.

<sup>1)</sup> P. DEBLJE, Ann. d. Phys. 39, 789, 1912.

<sup>2)</sup> Als de uitzetting een merkbare waarde heeft verkregen mag men de amplitude der trillingen niet meer als klein beschouwen. Vergel. P. DEBLJE, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, blz. 17, B. G. Teubner 1914; en E. GRÜNEISEN, Handb. d. Phys. X, 9.

De gemiddelde energie over een groot aantal macromoleculen, of ook het tijdgemiddelde der energie van een bepaalde energiecomponent in een macromolecuul is:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\sum_0^{\infty} \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (5)$$

Met nulpuntsenergie is  $\varepsilon_i = (n + \frac{1}{2})h\nu_i$ ; daarin neemt  $n$  alle geheele waarden aan van 0 tot  $\infty$ , zoodat:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\frac{1}{2} h\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} + \frac{3}{2} h\nu_i e^{-\frac{3h\nu_i}{2kT}} + \frac{5}{2} h\nu_i e^{-\frac{5h\nu_i}{2kT}} + \dots}{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} + e^{-\frac{3h\nu_i}{2kT}} + e^{-\frac{5h\nu_i}{2kT}} + \dots}; \\ &= \frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} + 2 h\nu_i e^{-\frac{2h\nu_i}{kT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu_i}{kT}} + \dots}. \end{aligned}$$

Stellen we de teller der 2e term gelijk  $h\nu_i \varphi(h\nu_i)$ , dan is de noemer gelijk  $(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1) \cdot \varphi(h\nu_i)$ . Derhalve is:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}$$

Zonder nulpuntsenergie vervalt de 1e term.

Om de totale energie te berekenen, moeten we nog over de  $3N - 6$  componenten sommeeren. Om dat te kunnen doen moeten we weten, hoe de frequenties over het geheele frequentiegebied verdeeld zijn. Daarbij volgen we DEBIJÉ, die naar analogie van het gedrag van elastische trillingen in een continuum stelde, dat het aantal trillingen tusschen  $\nu$  en  $\nu + d\nu$  gelijk zou zijn aan:

$$4\pi \nu''' \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu.$$

We krijgen dan, dat:

$$U''' = 4 \pi v''' \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \int_0^{v_m} \left\{ \frac{h\nu^3}{e^{kT} - 1} + \left[ \frac{h\nu^3}{2} \right] \right\} d\nu, \quad (6)$$

waarbij  $v_m$  bepaald wordt door:

$$4 \pi v''' \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \int_0^{v_m} \nu^2 d\nu = 3 N'. \quad (7)$$

$3 N' = 3 N - 6$  dus practisch  $3 N$ .

De term tusschen [ ] in (6) moet weggelaten worden, als er geen nulpuntsenergie bestaat. In (6) is

$c_l =$  voortplantingssnelheid voor longitudinale trillingen.

$c_t =$  „ „ „ transversale „

Hoewel  $v'''$  in (7) voorkomt, is  $v_m$  van de beschouwde hoeveelheid stof onafhankelijk, daar  $\frac{3 N}{v'''} =$  niet op  $v'''$ , maar op het atoomvolume betrekking heeft. Dat het aantal trillingen tusschen  $\nu$  en  $\nu + d\nu$  evenredig is met  $\nu^2$  hangt samen met de omstandigheid dat we met trillingen in een 3-dimensionale ruimte te doen hebben. De evenredigheidsfactor is voor ons van geen belang.

Noemen we den factor voor het integraalteeken in (7) even  $F$ , dan is:

$$F \int_0^{v_m} \nu^2 d\nu = 3 N; \quad \frac{F}{3} v_m^3 = 3 N; \quad F = \frac{9 N}{v_m^3};$$

zoodat  $U$ , de energie, gelijk is aan:

$$U''' = \frac{9 N}{v_m^3} \int_0^{v_m} \nu^2 \left\{ \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \left[ \frac{h\nu}{2} \right] \right\} d\nu.$$

Stel  $\frac{h\nu_m}{k} = \theta$ ;  $\frac{\nu}{v_m} = x$ ; dus  $\frac{h\nu}{k} = \theta x$ .

$$U''' = 9 N k \theta \int_0^1 \left\{ \frac{1}{e^{\frac{\theta x}{T}} - 1} + \left[ \frac{1}{2} \right] \right\} x^2 dx. \quad (6a)$$

$Nk = R.$



$$U''' = 9 R\theta \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^{\frac{\theta x}{T}} - 1} + \left[ \frac{9}{8} R\theta \right].$$

De term  $\frac{9}{8} R\theta$  stelt de nulpuntsenergie der vaste phase,  $U_0'''$ , voor.

Om een geschikte uitdrukking voor  $\log p$  te verkrijgen berekenen we in de volgende §

$$-\int_0^T \frac{U''' - U_0'''}{RT^2} dT = -9 \int_0^T \frac{\theta dT}{T^2} \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^{\frac{\theta x}{T}} - 1},$$

en stellen daarbij  $\frac{\theta}{T} = \mu$ , zoodat:

$$-\int_0^T \frac{U''' - U_0'''}{RT^2} dT = 9 \int_{\infty}^{\mu} d\mu \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^{\mu x} - 1}.$$

### § 7. Berekening van de formules voor de dampspanningsverhouding.

We gaan uit van formule (4a), laten daarbij de correctietermen weg en splitsen van  $U'''$  de nulpuntsenergie af. Integratie geeft dan:

$$\log p = -\frac{U_0' - U_0'''}{RT} + \frac{5}{2} \log T - \int \frac{U''' - U_0'''}{RT^2} dT.$$

Noemen we de temperatuur voor  $p=1$   $T_1$ , dan kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} \log p = & -\frac{U_0' - U_0'''}{RT} + \frac{5}{2} \log T - \int_0^T \frac{U''' - U_0'''}{RT^2} dT \\ & + \left\{ \frac{U_0' - U_0'''}{RT_1} - \frac{5}{2} \log T_1 + \int_0^{T_1} \frac{U''' - U_0'''}{RT^2} dT \right\}. \end{aligned} \quad (4b)$$

De vorm tusschen  $\{\}$  is een constante. Ze wordt chemische constante of dampdrukeconstante genoemd en dikwijls voorgesteld door de letter  $i$ .

We zullen veronderstellen, dat  $U_0'$ , de energie van het gas voor  $T=0$  en  $p=0$ , voor isotopen eenzelfde waarde heeft.

Geven we de grootheden die betrekking hebben op het lichte isotoop

den index 1, degenen die op het zware isotoop betrekking hebben den index 2, dan kunnen we, als we gebruik maken van de uitdrukkingen, die in de vorige § voor  $U_0'''$  en  $-\int \frac{U''' - U_0'''}{RT^2} dT$  werden afgeleid, met behulp van vergelijking (4b) de volgende vergelijking voor de verhouding van de dampspanningen van twee isotopen opschrijven:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \left[ \frac{9}{8} \cdot \frac{\theta_1 - \theta_2}{T} \right] + 9 \int_{\mu_2}^{\mu_1} d\mu \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^{\mu x} - 1} + i_1 - i_2. \quad (8)$$

Daar isotopen een verschillende  $\nu_{\max}$  hebben, is  $\theta$  en dus ook  $\mu$ , want  $\mu = \frac{\theta}{T}$ , voor twee isotopen ongelijk.

We veronderstellen nu eerst, dat  $\frac{\theta}{T} = \mu$  klein is. Zoolang  $\mu$  kleiner is dan  $2\pi$  kan, aangezien  $x \leq 1$ ,  $\frac{1}{e^{\mu x} - 1}$  in de volgende reeks worden ontwikkeld:

$$\frac{1}{e^{\mu x} - 1} = \frac{1}{\mu x} - \frac{1}{2} + \frac{B_1}{2!} \mu x - \frac{B_2}{4!} (\mu x)^3 + \frac{B_3}{6!} (\mu x)^5 - \frac{B_4}{8!} (\mu x)^7 + \alpha.$$

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}. \quad 0 < \alpha < 1.$$

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] + 9 \int_{\mu_2}^{\mu_1} d\mu \left\{ \frac{1}{3\mu} - \frac{1}{8} + \frac{B_1}{2!5} \mu - \frac{B_2}{4!7} \mu^3 + \frac{B_3}{6!9} \mu^5 - \frac{B_4}{8!11} \mu^7 + \alpha \right\} + i_1 - i_2.$$

$$\log \frac{p_1}{p_2} = 3 \log \frac{\mu_1}{\mu_2} - \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) + \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] + \frac{3}{40} (\mu_1^2 - \mu_2^2) - \frac{1}{2240} (\mu_1^4 - \mu_2^4) + \alpha \frac{1}{181440} (\mu_1^6 - \mu_2^6) + i_1 - i_2.$$

Voor een eenatomig gas is:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \frac{v_1}{v_2}; \quad i_1 - i_2 = \frac{3}{2} \log \frac{m_1}{m_2} \text{ } ^1).$$

Hierin stelt  $m_1$  de massa van het lichte isotoop voor.

$$\log \frac{p_1}{p_2} = -\frac{9}{8} \left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\right) \frac{\theta_1}{T} + \left[\frac{9}{8} \left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\right) \frac{\theta_1}{T}\right] + \frac{3}{40} \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \frac{\theta_1^2}{T^2} \\ - \frac{1}{2240} \left(1 - \frac{m_1^2}{m_2^2}\right) \frac{\theta_1^4}{T^4} + \alpha \cdot \frac{1}{181440} \left(1 - \frac{m_1^3}{m_2^3}\right) \frac{\theta_1^6}{T^6}.$$

<sup>1)</sup> A. F. LINDEMANN, l. c., bepaalt de wijze waarop de dampdrukeconstante van de massa afhangt door een eenvoudige dimensiebeschouwing.

De dimensie van  $i$  is blijkens vergelijking (4b) dezelfde als die van  $\log p T^{-\frac{5}{2}}$ , daar de dimensies van den eersten en derden term in het tweede lid van (4b) nul zijn. Wanneer we er nu van uitgaan, dat  $i$  voor een-atomige gassen een grootheid is, die slechts van  $M$ ,  $k$  en  $h$  afhangt, dan kunnen we de wijze waarop ze van deze grootheden afhangt gemakkelijk aangeven.  $M$  stelt het atoomgewicht,  $k$  stelt de constante van BOLTZMANN,  $h$  de constante van PLANCK voor.

We kunnen schrijven:

$$i = \log (p T^{-\frac{5}{2}}) = x \log M + y \log k + z \log h + \text{const.}$$

Daar de dimensie voor beide leden dezelfde is zal:

$$\frac{m}{l^2 T^{\frac{5}{2}}} = m^x \left(\frac{ml^2}{t^2 T}\right)^y \cdot \left(\frac{ml^2}{t}\right)^z,$$

zoodat:

$$y = \frac{5}{2}; \quad y + z = -\frac{1}{2}; \quad x + y + z = 1; \quad x = \frac{3}{2}; \quad z = -3.$$

$$i = \log \frac{M^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \text{const.} = \frac{3}{2} \log M + \text{const.}$$

Hebben we twee isotopen dan zal dus:

$$i_1 - i_2 = \frac{3}{2} \log \frac{M_1}{M_2} = \frac{3}{2} \log \frac{m_1}{m_2}.$$

De bovenstaande afleiding wijkt van die van LINDEMANN eenigszins af. LINDEMANN stelt n.l. de dimensie van  $i$  ten onrechte gelijk  $\log p$  (vergel. A. BYK, Handb. d. Phys. IX, 323).

Over de chemische constante wordt verder uitvoerig gehandeld in de volgende artikelen:

P. EHRENFEST en V. TEKAL, Ann. d. Phys. 65, 609, 1921.

A. SMEKAL, Handb. d. Phys. IX, 267.

R. H. FOWLER en T. E. STERNE, Rev. of Mod. Phys. 4, 635, 1932.

Zonder nulpuntsenergie vervalt de term tusschen [ ] en is  $p_2 > p_1$ ; met nulpuntsenergie is:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{3}{40} \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \frac{\theta_1^2}{T^2} - \frac{1}{2240} \left(1 - \frac{m_1^2}{m_2^2}\right) \frac{\theta_1^4}{T^4} + \frac{z}{181440} \left(1 - \frac{m_1^3}{m_2^3}\right) \frac{\theta_1^6}{T^6}. \quad (8a)$$

$0 < z < 1.$

Is  $\frac{\theta}{T}$  grooter dan 1, dan kunnen we, aangezien  $x \leq 1$ , als volgt te werk gaan. We gaan weer uit van vergelijking (8), vervangen daarin echter  $\frac{\theta}{T}$  door  $\mu$ , en keeren van de integraal de integratievolgorde om:

$$\begin{aligned} \log \frac{p_1}{p_2} &= \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] + 9 \int_0^1 x^3 dx \int_{\mu_2}^{\mu_1} \frac{d\mu}{e^{\mu x} - 1} + i_1 - i_2. \\ &= \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] + 9 \int_0^1 x^2 \log \frac{1 - e^{-\mu_1 x}}{1 - e^{-\mu_2 x}} dx + i_1 - i_2. \end{aligned}$$

We ontwikkelen de log in een reeks:

$$\log(1 - e^{-\mu x}) = -(e^{-\mu x} + \frac{e^{-2\mu x}}{2} + \frac{e^{-3\mu x}}{3} + \dots).$$

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] - 9 \int_0^1 x^2 \sum_1^{\infty} \frac{e^{-k\mu_1 x}}{k} dx + 9 \int_0^1 x^2 \sum_1^{\infty} \frac{e^{-k\mu_2 x}}{k} dx + i_1 - i_2.$$

$$= \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] - 9 \sum_1^{\infty} \int_0^1 \frac{x^2}{k} (e^{-k\mu_1 x} - e^{-k\mu_2 x}) dx + i_1 - i_2.$$

$$\frac{1}{k} \int_0^1 x^2 e^{-k\mu x} dx = \frac{2}{k^4 \mu^3} - \frac{2}{k^4 \mu^3} e^{-k\mu} - \frac{2}{k^3 \mu^2} e^{-k\mu} - \frac{1}{k^2 \mu} e^{-k\mu}.$$

$$\begin{aligned} \log \frac{p_1}{p_2} &= \left[ \frac{9}{8} (\mu_1 - \mu_2) \right] - 18 \left( \frac{1}{\mu_1^3} - \frac{1}{\mu_2^3} \right) \sum_1^{\infty} \frac{1}{k^4} + \\ &+ 9 \sum_1^{\infty} \left( \frac{1}{k^2 \mu_1} + \frac{2}{k^3 \mu_1^2} + \frac{2}{k^4 \mu_1^3} \right) e^{-k\mu_1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& - 9 \sum_1^{\infty} k \left( \frac{1}{k^2 \mu_2} + \frac{2}{k^3 \mu_2^2} + \frac{2}{k^4 \mu_2^3} \right) e^{-k \mu_2} + i_1 - i_2. \\
\log \frac{p_1}{p_2} = & \left[ \frac{9}{8} \left( 1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \frac{\theta_1}{T} \right) - 18 \left( 1 - \sqrt{\frac{m_2^3}{m_1^3}} \frac{T^3}{\theta_1^3} \cdot \sum_1^{\infty} k \frac{1}{k^4} + \right. \right. \\
& \left. \left. + 9 \sum_1^{\infty} k \left( \frac{T}{k^2 \theta_1} + \frac{2 T^2}{k^3 \theta_1^2} + \frac{2 T^3}{k^4 \theta_1^3} \right) e^{-\frac{k \theta_1}{T}} \right. \right. \quad (8b) \\
& \left. \left. - 9 \sum_1^{\infty} k \left( \frac{T}{k^2 \theta_2} + \frac{2 T^2}{k^3 \theta_2^2} + \frac{2 T^3}{k^4 \theta_2^3} \right) e^{-\frac{k \theta_2}{T}} + \frac{3}{2} \log \frac{m_1}{m_2} \right. \right. \\
& \left. \left. \sum_1^{\infty} k \frac{1}{k^4} = \frac{\pi^4}{90} \right. \right.
\end{aligned}$$

§ 8. *Algemeene beschouwing over de dampspanningsformules, en toepassing ervan op de dampspanningen der isotopen van H<sub>2</sub>, Ne en Ar.*

Uit (8a) en (8b) blijkt, dat de verhouding der dampspanningen grooter is naarmate  $\frac{m_1}{m_2}$  kleiner is,  $\theta$ , de karakteristieke temperatuur, grooter is, en  $T$  kleiner is. We kunnen daarom in de eerste plaats bij lichte elementen, die een laag smeltpunt hebben (en toch nog een betrekkelijk groote  $\theta$ ), dampspanningsverschillen van eenige beteekenis verwachten.

Verschillende onderzoekingen op dit en ander terrein hadden het reeds van te voren aannemelijk gemaakt, dat wel nulpuntsenergie in rekening gebracht moet worden. Zoowel de rectificatie van Ne als die van H<sub>2</sub> hebben deze aanname bevestigd, daar in beide gevallen het lichte isotoop het meest vluchtig was.

Voor verreweg de meeste elementen is de smeltemperatuur  $T_s$  belangrijk grooter dan  $\theta$  en verschillen bovendien de massa's der isotopen weinig, de dampspanningsverschillen zijn dan zooals (8a) duidelijk laat zien ook zeer klein, zoodat rectificatie voor deze elementen geen geschikt middel ter ontmenging is. Een gunstige uitzondering op dezen algemeenen regel vormen waterstof en neon; reeds belangrijk minder gunstig zijn de omstandigheden bij argon. Neon en argon zijn éénatomig, terwijl waterstof in de buurt van zijn tripelpunt als een éénatomig gas mag worden behandeld, zoodat de afgeleide formules (8a) en (8b) direct van toepassing zijn.



TABEL I.

Dampspanningsverhouding der isotopen van H<sub>2</sub>, Ne en Ar bij hun tripelpunt.

	$\theta$	$T_s$	$\frac{\theta}{T_s}$	$\frac{m_1}{m_2}$	Oorspr. meng verh.	$\frac{p_1}{p_2}$ Met nulp.'s energie	$\frac{p_1}{p_2}$ zonder nulp.'s energie
H <sub>2</sub>	91	13.85	6.523	2 : 3	5000 : 1 <sup>1)</sup>	2.20	0.573
Ne	63	24.6	2.56	20 : 22	91 : 9 <sup>2)</sup>	1.043	0.905
Ar	85	84	1.01	36 : 40	1 : 40 <sup>2)</sup>	1.0086	0.949

De opgegeven waarden van  $\theta$  zijn uit metingen van de soortelijke warmte berekend. Bij argon heeft de opgegeven  $\theta$  dus op de zware component betrekking. De berekende waarden van  $\frac{p_1}{p_2}$  zijn als 1e benadering van de juiste te beschouwen, daar geen rekening werd gehouden met de uitzetting der vaste stof en met de afhankelijkheid van  $\theta$  van de temperatuur. Daar de formules alleen op de vaste stof betrekking hebben, kunnen we voor de vloeistof slechts in de buurt van het tripelpunt behoorlijke overeenstemming tusschen theorie en practijk verwachten.

In plaats van

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_p dT$$

met behulp van de in (8a) en (8b) gegeven ontwikkelingen te berekenen, kan men ze ook in tabellen opzoeken (LANDOLT of Handbuch der Physik X) of als men nauwkeurige waarden van  $\frac{p_1}{p_2}$  wenscht, deze met behulp van experimenteel bepaalde  $c_p$ -waarden berekenen, natuurlijk voor zoover hieromtrent reeds metingen bestaan <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> In water.

<sup>2)</sup> Ne bevat ook een geringe hoeveelheid Ne<sup>21</sup> en Ar een geringe hoeveelheid Ar<sup>36</sup>, we houden daarmee echter geen rekening.

<sup>3)</sup> Zie b.v. KLAUS CLUSIUS, Zs. f. Phys. Chem. B 4, 1, 1929. Die Dampfdruck-Constante des Neons.

## HOOFDSTUK II.

### Samenstellingsverschillen.

§ 9. *Vershil in samenstelling der coëxisterende fasen van een mengsel van isotopen. Toepassing op Ne en H<sub>2</sub>.*

Nemen we aan dat de dampspanning van een isotopen-mengsel beschouwd kan worden als de som van (b.v. 2) partieele drukken, waarbij deze laatsten ieder voor zich gelijk gesteld kunnen worden aan het product van molaire concentratie en verzadigde dampspanning van de zuivere component, dan is voor een mengsel van twee isotopen de dampspanning <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>:

$$p = p_2 x'' + p_1 (1 - x''), \quad (9)$$

en de betrekking tusschen de concentraties der coëxisterende fasen:

$$\frac{x'}{1 - x'} = \frac{p_2 x''}{p_1 (1 - x'')}. \quad (10)$$

Als we voor de zware component de molaire concentratie in de vloeistof-phase  $x''$  en in de dampphase  $x'$  stellen.

Uit (10) volgt:

$$x'' - x' = \frac{(p_1 - p_2) x'' (1 - x'')}{p_1 - (p_1 - p_2) x''}. \quad (11)$$

Bij kleine dampspanningsverschillen of voor kleine waarden van  $x''$ , kunnen we den tweeden term in den noemer wel weglaten, terwijl voor zeer kleine  $x''$  ook nog de term met  $x''^2$  in den teller kan worden geschrapt.

Voor de temperatuur van het tripelpunt is volgens berekening uit de gegevens van tabel I uit § 8 bij normaal neon:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = 0.041 \text{ en } x'' = 0.09; \text{ zoodat } x'' - x' = 0.0034;$$

<sup>1)</sup> F. DOLEZALEK, o.a. *Zs. f. phys. Chem.* 64, 727, 1908; 71, 191, 1910.

<sup>2)</sup> VAN DER WAALS—KOHNSTAMM, *Lehrbuch der Thermo- und Kalorimetrie* II, 56.

bij normaal  $H_2$ :

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} = 0.54^5 \text{ en } x'' = 0.000062^5 \text{ } ^1), \text{ zoodat } x'' - x' = 0.000034.$$

Bij  $H_2$  stelt  $p_2$  de dampspanning van  $H^1H^2$  voor.

Het verschil in atoomgewicht is voor Ne onder deze omstandigheden 0.00034 van het normale atoomgewicht en voor  $H_2$  0.000017.

Voor Ne ligt de afwijking in atoomgewicht aan de grens van nauwkeurigheid van een gasdichtheidsbepaling, voor  $H_2$  ligt ze er niet onbelangrijk beneden. Natuurlijk kunnen bij destillatie en rectificatie belangrijk grooter concentratieverschillen worden tot stand gebracht.

§ 10. *Vershil in samenstelling bij ideale rectificatie met gesloten kolom. Toepassing voor neon.*

We noemen een rectificatie ideaal, wanneer de damp die van een willekeurige pan opstijgt, steeds in thermodynamisch evenwicht is met de vloeistof op die pan. In den stationairen eindtoestand, waartoe de rectificatie met gesloten kolom nadert, moet dan de samenstelling van den damp van een lagere pan gelijk zijn aan de samenstelling van de vloeistof van de eerste daarboven gelegen pan. Immers moet in dezen toestand wat door een bepaalde doorsnee naar boven gaat in samenstelling gelijk zijn met wat daardoor naar beneden gaat.

Nemen we aan, dat de drukverschillen, die bij de rectificatie optreden, gering zijn, dan zijn de temperatuurverschillen ook klein, zoodat we bij goede benadering voor alle pannen dezelfde waarde van  $\frac{p_1}{p_2}$  mogen nemen.

Noemen we de samenstelling van de vloeistof in de kookflesch  $x_0''$ , van de vloeistof op de 1e pan  $x_1''$ , van die op de 2de pan  $x_2''$ , van die op de hoogste pan  $x_n''$ , dan zal bij ideale rectificatie met gesloten kolom in den stationairen toestand:

$$\frac{x_1''}{1 - x_1''} = \frac{x_0''}{1 - x_0''} = \frac{p_2}{p_1} \frac{x_0''}{1 - x_0''},$$

<sup>1)</sup> Als we aannemen dat in het oorspronkelijke gas de hoeveelheden  $H^1H^2$  en  $H_2$  zich verhouden als 1:16000.

$$\frac{x_2''}{1-x_2''} = \frac{p_2 x_1''}{p_1 (1-x_1'')} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2 \frac{x_0''}{1-x_0''}, \text{ enz.};$$

$$\frac{x_n''}{1-x_n''} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^n \frac{x_0''}{1-x_0''} \text{ en } \frac{x_n'}{1-x_n'} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{n+1} \frac{x_0''}{1-x_0''}. \quad (12)$$

Het is duidelijk, dat bij het gebruik van een groot aantal pannen de uiterste samenstellingsverschillen voor Ne nu belangrijk grooter zijn dan bij eenvoudige ideale destillatie, ook al is in de practijk het verschil in samenstelling tusschen den damp, die van een pan opstijgt, en de vloeistof, die er zich op bevindt, nimmer gelijk aan het verschil voor coëxisterende phasen, maar bij eenvoudige ondiepe pannen slechts een gedeelte, b.v. 50 %, van dit verschil, en al wordt bij rectificatie (continue of discontinue) waarbij de kolom niet gesloten blijft, dit verschil nog kleiner naarmate de terugloopverhouding grooter wordt. We zullen dit naderhand nog nauwkeuriger bezien en daarbij aangeven wat we onder terugloopverhouding verstaan.

Bij  $H_2$  kan  $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{n+1}$  klein worden, zoodat dan, ook bij sterke volumereductie door het onttrekken van gas boven aan de kolom, betrekkelijk slechts weinig zware component het toestel verlaat.

Veronderstellen we, dat we in een gesloten kolom met 19 pannen Ne bij de temperatuur van het tripelpunt rectificeeren, en dat de hoeveelheid vloeistof, die zich in de kolom bevindt, veel kleiner is dan de hoeveelheid in de kookflesch, zoodat we mogen aannemen, dat de samenstelling van de vloeistof in de kookflesch tijdens de rectificatie practisch niet verandert, dan is:

$$\frac{x_n'}{1-x_n'} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{n+1} \frac{x_0''}{1-x_0''}; \quad n = 19; \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{1.043}; \quad x_0'' = 0.090.$$

$$\frac{x_{19}'}{1-x_{19}'} = \frac{1}{(1.043)^{20}} \cdot \frac{0.090}{0.910} = 0.042.$$

$$x_{19}' = 0.040 \quad , \quad x_0'' - x_{19}' = 0.050.$$

Of wanneer elke pan slechts voor 50 % efficient is:

$$\frac{x_{19}'}{1-x_{19}''} = \frac{1}{(1.0215)^{20}} \cdot \frac{0.090}{0.910} = 0.063.$$

$$x_{19}' = 0.059 \quad , \quad x_0'' - x_{19}' = 0.031.$$



Is de hoeveelheid vloeistof in de kookflesch niet zeer veel grooter dan de hoeveelheid in de kolom, dan zijn in stationairen toestand de verschillen tusschen  $x_0''$  en  $x_{10}'$  nog iets grooter, daar dan  $x_0''$  tijdens de rectificatie toeneemt

Als  $x_0'' - x_{10}' = 0.031$ , is het verschil in atoomgewicht 0.0031. Dit verschil kan door weging reeds goed vastgesteld worden.

§ 11. *Berekening voor Ne van het aantal pannen, dat bij rectificatie met gesloten kolom noodig is om een bepaalde samenstelling te verkrijgen.*

Met behulp van vergelijking (12) kunnen we ook uitrekenen hoeveel pannen noodig zijn, om in een enkele rectificatie met gesloten kolom een bepaalde samenstelling te verkrijgen.

Stel dat de kookflesch en alle pannen behalve de bovenste 1 cm<sup>3</sup> vloeistof bevatten, de bovenste echter  $l_n$  cm<sup>3</sup>, waarbij  $l_n$  zoo gekozen moet worden, dat de gemiddelde samenstelling van alle vloeistof in het toestel gelijk is aan de samenstelling van normaal neon: 0.090.

Stellen we in plaats van  $\frac{p_1}{p_2} : 1.02$  (50 % efficiëntie voor de pannen),

zoodat:

$$\frac{x_0''}{1 - x_0''} = (1.02)^{n+1} \frac{x_n'}{1 - x_n'}$$

en nemen we voor  $x_n'$  een vaste waarde, n.l. 0.0476;  $\frac{x_n'}{1 - x_n'}$  is dan 0.05.

Tenslotte veronderstellen we dat  $\frac{1}{2} (x_0'' + x_n'')$  gelijk is aan de gemiddelde samenstelling der kolom. We kunnen dan  $n$  en  $l_n$  voor verschillende waarden van  $x_0''$  berekenen. Ter berekening van  $l_n$  dient de betrekking:

$$\frac{n}{2} (x_0'' + x_n'') + l_n x_n'' = (n + l_n) \cdot 0.09,$$

die aangeeft, dat de hoeveelheid zware component gelijk blijft.

In de praktijk is het voordeliger niet  $l_n$  maar  $l_0$  (de hoeveelheid in de kookflesch) groot te nemen en behalve rectificatie met gesloten kolom ook discontinue rectificatie toe te passen.



TABEL II.

Opgave van het aantal pannen en van de hoeveelheid vloeistof op de bovenste pan, noodig om bij gegeven  $x_n'$  een bepaalde  $x_0''$  te kunnen verkrijgen.

$x_n''$	$x_0''$	$n$	$l_n$
0.0476	0.30	108	214
„	0.50	151	655
„	0.70	194	1300
„	0.90	262	2370

## HOOFDSTUK III.

### Ideale destillatie en een grensgeval van ideale rectificatie.

#### • § 12. *Inleiding.*

Ter verkrijging van mengsels met hooger concentraties der minst vluchtige component is rectificatie in gesloten kolom weinig geschikt, en kunnen we beter van gewone destillatie of discontinue rectificatie gebruik maken. Gaan we daarom eerst eens na hoe bij een dergelijk proces de samenstellingen veranderen. Voor gewone destillatie is dat in ons geval betrekkelijk eenvoudig. Bij de rectificatie daarentegen kunnen we slechts bij benadering, in bijzondere gevallen, ons een behoorlijk beeld van de te verwachten resultaten vormen.

#### § 13. *Ideale destillatie.*

Aan de vloeistof wordt langzaam damp onttrokken, zoo dat het thermodynamisch evenwicht der fasen niet verstoord wordt. De hoeveelheid vloeistof op een gegeven moment in het toestel aanwezig zij  $m$  mol. De hoeveelheid damp die er op dat moment per tijdeenheid aan onttrokken wordt  $dm$ . De hoeveelheid vloeistof aan het begin in het toestel aanwezig zij  $M$ , de concentratie daarvan  $x_a''$ .

$$\frac{d mx''}{dm} = x', \quad (13)$$

$$\frac{d m (1 - x'')}{dm} = 1 - x' ;$$

deeling geeft:

$$\frac{d mx''}{d m (1 - x'')} = \frac{x'}{1 - x'} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{x''}{1 - x''} \quad (14)$$

volgens vergel. (10).

$$\frac{d mx''}{p_2 m x''} = \frac{d m (1 - x'')}{p_1 m (1 - x'')} .$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{p_2} \log \frac{mx''}{Mx_a''} &= \frac{1}{p_1} \log \frac{m(1-x'')}{M(1-x_a'')} \\ \left(\frac{mx''}{Mx_a''}\right)^{\frac{1}{p_2}} &= \left\{\frac{m(1-x'')}{M(1-x_a'')}\right\}^{\frac{1}{p_1}} \\ \left(\frac{x''}{x_a''}\right)^{\frac{p_1}{p_2}} &= \frac{1-x''}{1-x_a''} \cdot \left(\frac{m}{M}\right)^{1-\frac{p_1}{p_2}} \\ \frac{(x'')^{\frac{p_1}{p_2}}}{1-x''} &= \frac{(x_a'')^{\frac{p_1}{p_2}}}{1-x_a''} \left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{p_1-p_2}{p_2}} \end{aligned} \quad (15)$$

$\frac{(x'')^{\frac{p_1}{p_2}}}{1-x''}$  kunnen we nu direct berekenen. Teekenen we een grafiek, waarin  $\frac{(x'')^{\frac{p_1}{p_2}}}{1-x''}$  als functie van  $x''$  wordt uitgezet, dan kunnen we daarin de waarde van  $x''$ , die bij een bepaalde waarde van  $\frac{(x'')^{\frac{p_1}{p_2}}}{1-x''}$  behoort, aflezen.

Stel dat we een hoeveelheid  $H_2$  bij de temperatuur van het tripelpunt indampen tot op  $\frac{1}{100}$  van het oorspronkelijk volume.  $\frac{M}{m} = 100$ ;  $\frac{p_1}{p_2} = 2$ . Daar de verdamping nooit ideaal is, en we bovendien niet met de dampspanningen van vaste  $H_2$  maar met die van vloeibare  $H_2$  te doen hebben, nemen we  $\frac{p_1}{p_2}$  iets kleiner dan de waarde in tabel I aangegeven.

$$\frac{(x'')^2}{1-x''} = \frac{(x_a'')^2}{1-x_a''} \cdot \frac{M}{m}$$

Daar  $x''$  zeer klein is, kunnen we  $x''$  in den noemer verwaarloozen.

$$x'' = \sqrt{\frac{M}{m}} \cdot x_a''$$

Voor  $\frac{M}{m} = 100$  krijgen we een 10-voudige concentratieversterking. Van alle  $H^3H^2$  oorspronkelijk in de vloeistof aanwezig, is ons intusschen toch  $\frac{9}{10}$  ontsnapt.

§ 14. *Ideale rectificatie.*

We onttrekken  $x_n'$  in plaats van  $x'$ . In plaats van vergel. (14) treedt:

$$\frac{d m x_0''}{d m (1 - x_0'')} = \frac{x_n'}{1 - x_n'}. \quad (14a)$$

Of deze vergel. gemakkelijk geïntegreerd kan worden hangt natuurlijk geheel af van het verband dat er tijdens de rectificatie tusschen  $x_0''$  en  $x_n'$  bestaat. Slechts in het theoretisch grensgeval, dat het evenwicht der fasen op elke pan en de stationaire toestand in de kolom voortdurend verwezenlijkt bleven, zouden we van vergel. (12) gebruik kunnen maken en zou het verband tusschen  $x_0''$  en  $x_n''$  nagenoeg even eenvoudig zijn als in vergel. (15). Bij vergel. (14a) wordt verondersteld, dat we geen rekening behoeven te houden met de samenstellingsveranderingen in de kolom.

Een eenvoudig verband tusschen  $x_0''$  en  $x_n''$  krijgen we natuurlijk ook, wanneer we gedurende een rectificatie kunnen aannemen, dat:

$$\frac{x_n'}{1 - x_n'} = C \frac{x_0''}{1 - x_0''}, \quad (12a)$$

waarin  $C$  een nader te bepalen constante.

Naarmate de macht van  $\frac{p_2}{p_1}$  in (12) grooter of  $C$  kleiner was, zou het resultaat der rectificatie gunstiger zijn.

Beschouwen we nog eens concentratieversterking van  $H_2$ , maar nu door rectificatie en nemen we  $n = 2$ . De co-factor van  $\frac{x_0''}{1 - x_0''}$  in vergelijking (12) is dan  $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^3 = \frac{1}{8}$ ; of anders, wanneer  $n$  niet gelijk aan 2 is, doch de werking der kolom equivalent met die van twee ideale pannen, en de verdamping in de kookflesch zoodanig dat het evenwicht der fasen niet verstoord wordt,  $C$  in vergelijking (12a) gelijk aan  $\frac{1}{8}$ . Substitueeren we de waarde van  $\frac{x_n'}{1 - x_n'}$ , die vergelijking (12) geeft, in (14a) en integreeren we daarna (14a), dan krijgen we een resultaat, dat geheel

analoog is aan (15), daar vergelijkingen (12) en (14a) geheel analoog zijn aan (10) en (14), zoodat dan in het onderhavige geval:

$$\frac{(x_0'')^7}{1-x_0''} = \frac{(x_a'')^8}{1-x_a''} \cdot \left(\frac{M}{m}\right)^7.$$

Dus voor  $\frac{M}{m} = 100$  als we weer de  $x''$  in den noemer verwaarloozen:

$$x_0'' = 100^{\frac{7}{8}} x_a'' = 75 x_a''.$$

75 % der zware component blijft dan in de kookflesch.

Ook wanneer we wel rekening houden met de samenstellingsveranderingen in de kolom, kunnen we nog het verband tusschen  $x_0$  en  $m$  aangeven. Noemen we de gemiddelde samenstelling van alle vloeistof in het toestel  $x_a$ , dan kunnen we naar analogie van (13) schrijven:

$$\frac{d m x_a}{d m} = x_n', \quad \text{waarbij } m x_a = q l x_0'' + l \sum_1^n x_v'',$$

als we de hoeveelheid in de kookflesch gelijk  $q l$  en die op een pan gelijk  $l$  stellen. Naar (12) is:

$$\frac{x_v''}{1-x_v''} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^v \frac{x_0''}{1-x_0''}, \quad \frac{x_n'}{1-x_n'} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{n+1} \frac{x_0''}{1-x_0''}.$$

$$\left. \begin{aligned} \Sigma x_v'' &= n x_0'' - \frac{f(x_0'')}{l} \\ x_n' &= x_0'' - \varphi(x_0'') \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} f(x_0'') \text{ en } \varphi(x_0'') \text{ functies enkel van } x_0''. \end{array}$$

$m x_a = l q x_0'' + n l x_0'' - f(x_0'')$ , waarbij  $l q + n l = m$ .

$$\frac{d \{ m x_0'' - f(x_0'') \}}{d m} = x_0'' - \varphi(x_0'').$$

$$\left\{ m - f'(x_0'') \right\} \frac{d x_0''}{d m} = -\varphi(x_0'') \text{ of } \varphi(x_0'') \frac{d m}{d x_0''} + m - f'(x_0'') = 0.$$

$$\frac{d m}{d x_0''} + \frac{1}{\varphi(x_0'')} \cdot m = \frac{f'(x_0'')}{\varphi(x_0'')}.$$



D. i. van de vorm  $\frac{dy}{dx} + Py = Q$ , waarin  $P$  en  $Q$  enkel functies van  $x$  zijn. De integraal daarvan is:

$$y = C e^{-\int P dx} + e^{-\int P dx} \int Q e^{\int P dx} dx.$$

We hebben hiermee *m als functie van  $x_0$*  berekend. De uitwerking in een practisch geval is echter zeer bewerkelijk.

## HOOFDSTUK IV.

### Theorie der rectificatie van mengsels van isotopen, met toepassingen op bepaalde gevallen.

§ 15. *Nadere omschrijving en algemeene beschouwing van het rectificatieproces.*

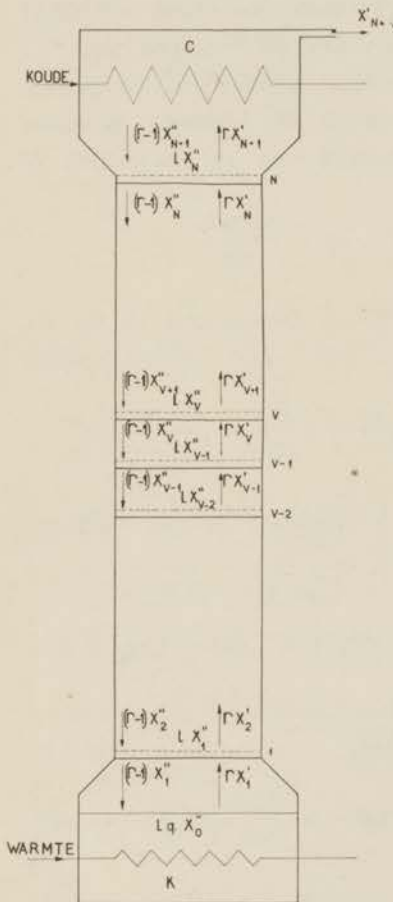


Fig. 1.

In de vorige § verkregen we door idealisatie en beperking een voorloopig beeld van de samenstellingsveranderingen bij een rectificatie. Door de sterke beperking ontging ons echter de invloed, die het onttrekken van de meest vluchtige fractie gedurende het proces op het verloop van het proces heeft. Daar deze invloed zeer belangrijk is en het bovendien om een andere reden — n.l. de berekening van den duur van den insteltijd van een stationairen toestand — gewenscht is het rectificatieproces nauwkeuriger te bestudeeren, zullen we het nog eens opnieuw, nu meer algemeen in beschouwing nemen. Daarbij zullen we echter afzien van gelijktijdige beschouwingen over warmtehoeveelheden, nadat we aange-toond hebben, dat van deze vereenvou-diging bij de behandeling van het recti-ficatieproces bij mengsels van isotopen in de meeste gevallen met recht gebruik kan worden gemaakt.

Fig. 1 geeft een schematische voor-stelling der rectificatie. Een deel der

vloeistof wordt in de kookflesch ( $K$ ) met behulp van een verwarmings-spiraal verdampt en in  $C$  met behulp van een koelspiraal geheel of gedeeltelijk weer gecondenseerd. Bij de discontinue rectificatie wordt aanvankelijk met gesloten kolom gerectificeerd. Als de samenstellingsverschillen groot genoeg zijn geworden, wordt daarna gedurende langen tijd aan den condensator een deel van den van den bovensten pan opstijgenden damp onttrokken. Het proces wordt voortgezet totdat men beneden vloeistof van gewenschte concentratie heeft verkregen, of, zooals dit bij de rectificatie van mengsels van isotopen dikwijls het geval is, wegens gebrek aan vloeistof in de kookflesch het proces moet beëindigen. Wil men meer vloeistof aan rectificatie onderwerpen dan het toestel in één keer kan bevatten, dan moet men de rectificatie telkens onderbreken. Vanwege deze onderbrekingen wordt deze wijze van rectificeeren discontinu genoemd. Bij continue rectificatie wordt boven en beneden substantie afgetapt, maar aan de kolom — b.v. op  $\frac{1}{3}$  van de hoogte der kolom — voortdurend een hoeveelheid substantie toegevoerd gelijk aan de som van de hoeveelheden die boven en beneden worden afgetapt.

Beschouwen we nu de discontinue rectificatie. De kookflesch bevat aanvankelijk een hoeveelheid vloeistof  $lq$  mol. Daarvan wordt gedurende het geheele proces per tijdseenheid een hoeveelheid  $r$  mol verdampt. Elke pan bevat een hoeveelheid  $l$  mol vloeistof. Nadat door rectificatie met gesloten kolom daarin de gewenschte samenstellingsverschillen tot stand zijn gebracht, wordt gedurende de verdere rectificatie per tijdseenheid een constante hoeveelheid van één mol onttrokken. Verondersteld wordt weer, dat de damp die van een pan opstijgt in thermodynamisch evenwicht is met de vloeistof die er zich op bevindt. We nemen verder aan, dat de wanden van het toestel adiathermaan zijn, en het warmte-transport in de kolom alleen plaats heeft door den damp die zich naar een hooger pan begeeft en de vloeistof die naar een lager pan afvloeit. Tusschen twee willekeurige doorsneden der kolom is dan de vermeerdering der enthalpie per tijdseenheid gelijk aan het verschil der enthalpiën van de hoeveelheden stof, die per tijdseenheid deze doorsneden passeeren. Als doorsneden kunnen we desgewenscht ook nemen een doorsnede vlak onder de benedenste pan en een tweede vlak boven de hoogste pan.

Is gedurende *geheel den tijd der rectificatie* de enthalpie-toename tusschen twee willekeurige doorsneden practisch nul en de verdampings-

warmte practisch onafhankelijk van samenstelling en temperatuur, dan zijn ook gedurende al dien tijd de hoeveelheden damp (en vloeistof) die twee willekeurige doorsneden passeeren practisch gelijk. Deze practisch constante hoeveelheid damp geven we aan door de letter  $r$ . Genoemde voorwaarden betreffende de verdampingswarmte en de toename der enthalpie kunnen nooit exact vervuld zijn. Ze zijn het echter bij isotopen bijna steeds in goede benadering. Voor we overgaan tot de theoretische behandeling der rectificatie willen we dit in de volgende § nog nader bezien, en aantonen dat  $r$  practisch constant is.

Wanneer van elke pan een hoeveelheid damp  $r$  opstijgt en boven een hoeveelheid 1 (mol b.v.) onttrokken wordt, moet van elke pan een hoeveelheid  $r - 1$  mol vloeistof naar beneden stroomen (verondersteld wordt, dat het molaire volume der vloeistof niet afhangt van de concentratieveranderingen die tijdens de discontinue rectificatie optreden).

Het quotient van de hoeveelheid, die per tijdseenheid van den condensator naar de bovenste pan terugvloeit en de hoeveelheid die als destillaat onttrokken wordt, wordt *terugloopverhouding* genoemd.

#### § 16. *Verskil in verdampingswarmte der isotopen*

De verdampingswarmte van een binair mengsel, waarvan de kookpunten slechts weinig verschillen, kan in vele gevallen voorgesteld worden door de empirische formule:

$$\lambda_x = \lambda_2 x + \lambda_1 (1 - x) = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) x;$$

index 1 heeft weer op de meest vluchtige component betrekking. We gaan er van uit, dat deze formule ook geldt bij een mengsel van isotopen voor temperaturen in de buurt van het tripelpunt. Is de 2e term in het laatste lid zeer klein, dan zal de verdampingswarmte dus practisch van  $x$  onafhankelijk zijn.

Volgens vergelijking (3) is  $\lambda$  als we de correctietermen weglaten <sup>1)</sup>:

$$\lambda = U_0' + \frac{5}{2} RT - U'''_{v=v_0}.$$

<sup>1)</sup> Berekend wordt eigenlijk het verschil in sublimatiewarte bij het tripelpunt, om daaruit het verschil in verdampingswarmte te verkrijgen moeten we er nog het verschil in smeltwarmte aftrekken. De beteekenis dezer correctie is gering; de smeltwarmte is voor Ne 3.7 cal/gr, voor H<sub>2</sub> 14 cal/gr.



Laten we de voetindex  $v = v_0$  weg, dan kunnen we schrijven:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = U_{01}' - U_{02}' - (U_1''' - U_2''').$$

We veronderstellen, dat bij isotopen  $U_0'$  een zelfde waarde heeft, zoodat dan, als we ook nog het drievoudig accent weglaten, geschreven kan worden:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = -(U_1 - U_2).$$

Het verschil in energie kunnen we uitgaande van (6a) berekenen:

$$U = 9 R \theta \int_0^1 x^3 \left( \frac{1}{e^{\frac{\theta x}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) dx. \quad (6a)$$

Stel  $\frac{\theta}{T} = \mu$ .

$$U = 9 R \theta \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^{\mu x} - 1} + \frac{9}{8} R \theta.$$

De integraal komt ook in § 7 voor; met behulp der daar uitgevoerde berekening kunnen we direct opschrijven, dat:

$$U = 9 R \theta \left( \frac{1}{3\mu} + \frac{B_1}{2!5} \mu - \frac{B_2}{4!7} \mu^3 \dots \right).$$

$$U = 3 RT + \frac{3 R}{20} \cdot \frac{\theta^2}{T} - \frac{R}{560} \cdot \frac{\theta^4}{T^3} \dots \quad (6b)$$

$$U_1 - U_2 = \frac{3 R}{20 T} (\theta_1^2 - \theta_2^2) - \frac{R}{560 T^3} (\theta_1^4 - \theta_2^4) \dots$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 = - \frac{3 R \theta_1^2}{20 T} \left( 1 - \frac{m_1}{m_2} \right) + \frac{R \theta_1^4}{560 T^3} \left( 1 - \frac{m_1^2}{m_2^2} \right) \dots$$

$R = 2$  caloriën.

In het algemeen is  $\lambda_1 - \lambda_2$  maar een gering aantal caloriën. Berekenen we  $\lambda_1 - \lambda_2$  voor Ne met  $\theta = 63$ ;  $T = 24.6$ ;  $m_1 = 20$  en  $m_2 = 22$ , dan vinden we:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = -4.40 + 0.66 = -3.74 \text{ cal. per mol.}$$

Bedenken we nu dat de verdampingswarmte voor Ne bij  $24.6^\circ \text{K}$ . 444 cal bedraagt, dan zien we dat de verandering van  $\lambda_x$ , wanneer  $x$  van 0 tot 1 toeneemt, nog geen 1% bedraagt. We kunnen deze variatie



dus gerust buiten beschouwing laten, evenals trouwens de variatie van  $\lambda$  met de temperatuur, daar ook deze volgens berekening uit experimentele gegevens zeer gering is<sup>1)</sup>.

Voor  $H_2$  is het verschil tusschen  $\lambda_1$  en  $\lambda_2$  grooter; we kunnen niet meer dezelfde ontwikkeling toepassen als bij Ne, daar  $\frac{\theta}{T_s}$  daarvoor te groot is.

Voor de berekening gaan we weer van vergelijking (6a) uit, splitsen de nulpuntsenergie af en substitueeren  $\frac{\theta}{T} x = y$ .

$$U = \frac{9}{8} R\theta + \frac{9 RT^3}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}. \quad (6c)$$

Breiden we de integraal in plaats van tot  $\frac{\theta}{T}$  tot  $\infty$  uit dan maken we voor hooge waarden van  $\frac{\theta}{T}$  geen groote fout. De waarde der integraal is dan nagenoeg 6.5.

$$U_1 - U_2 = \frac{9 \times 91 \times R}{8} \left( 1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \right) + \frac{9 R \times 14 \times 6.5}{(6.5)^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{m_2^3}{m_1^3}} \right).$$

$$\theta_1 = 91; T_s = 14; m_1 = 2; m_2 = 3.$$

$$U_1 - U_2 = 37.7 - 5 = 33 \text{ cal.}$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 = -33 \text{ cal.}$$

De verdampingswarmte voor  $H_2$  bedraagt bij het tripelpunt 218 caloriën<sup>2)</sup>. Zoolang  $x$  kleiner is dan 0.06, zal  $x(\lambda_2 - \lambda_1) < 1\%$  en behoeven we ook voor de rectificatie van  $H_2$  geen bezwaar te maken om  $\lambda$  constant te nemen.

In de buurt van 14° K is de verdampingswarmte van  $H_2$  ook weinig afhankelijk van de temperatuur. Overigens zijn de temperatuurverschillen die bij de rectificatie optreden gering.

De hoeveelheid vloeistof, die een kolom bevat, is in het algemeen

<sup>1)</sup> J. E. VERSCHAFFELT, Rapports et Communications au Vme Congrès International du Froid, Rome 1928, blz. 91.

<sup>2)</sup> F. SIMON en F. LANGE, Zs. f. Phys. 15, 312, 1923.

veel grooter dan de hoeveelheid damp, die ze bevat. De enthalpie-toename tusschen twee willekeurige doorsneden der kolom is daarom in hoofdzaak enthalpie-toename der vloeistof, terwijl deze zelf weer in hoofdzaak energie-toename is. Deze energie-toename is tijdens geheel den duur der rectificatie gering, daar de optredende temperatuursverschillen en temperatuursveranderingen klein zijn, en de verandering der energie met  $x$  blijktens het bovenstaande in de beschouwde gevallen onbeteekenend is. Nemen we als doorsneden de twee uiterste en verwaarloozen we de enthalpie-toename tusschen deze doorsneden, dan moet de enthalpie van de hoeveelheid stof, die de benedenste doorsnee per tijdseenheid passeert, gelijk zijn aan de enthalpie van de hoeveelheid, die de bovenste doorsnee in denzelfden tijd passeert. Geven we de benedenste doorsnee aan met behulp van een voetindex 1, de bovenste met behulp van een index  $n + 1$ , de grootheden die betrekking hebben op de vloeistof der kookflesch met een voetindex 0, degenen die betrekking hebben op de vloeistof der eerste pan met een voetindex 1, enz., dan kunnen we schrijven:

$$r_1 (W_0'' + \lambda_0) - (r_1 - 1) W_1'' = r_{n+1} (W_n'' + \lambda_n) - (r_{n+1} - 1) W''_{n+1},$$

als we weer aannemen, dat de damp die uit de vloeistof opstijgt daarmee in evenwicht is, en we de enthalpie der vloeistof  $W''$  stellen. Bovenstaande betrekking kunnen we ook schrijven:

$$r_1 (\lambda_0 + W_0'' - W_1'') - r_{n+1} (\lambda_n + W''_n - W''_{n+1}) = W''_{n+1} - W_1''.$$

$W_0'' - W_1''$  en  $W''_n - W''_{n+1}$  zijn verdwijnend klein t. o. v.  $\lambda$ ,  $W''_{n+1} - W_1''$  is ongeveer gelijk  $c_s \Delta T$ , als we het totale temperatuursverval langs de kolom  $\Delta T$  stellen, bedraagt bij de optredende temperatuursverschillen hoogstens een paar caloricën, en is zeer klein vergeleken bij de producten  $r_1 \lambda_0$  en  $r_{n+1} \lambda_n$ , zoodat:

$$\frac{r_1}{r_{n+1}} \approx \frac{\lambda_n}{\lambda_0}.$$

Wanneer dus  $\frac{\lambda_n}{\lambda_0}$  nagenoeg gelijk 1 is, is ook  $\frac{r_1}{r_{n+1}}$  nagenoeg gelijk 1.

Verder is  $r$  over de geheele kolom practisch constant, daar we in plaats der bovenste doorsnede even goed een andere hadden kunnen nemen.

Wanneer de aan de kookflesch toegevoerde energie constant blijft,

verandert  $r$  ook gedurende de rectificatie niet, daar  $\lambda_0$  practisch onafhankelijk is van de optredende temperatuurs- en concentratieveranderingen.

§ 17. *Theoretische behandeling van de rectificatie met gesloten kolom voor het geval dat tusschen de samenstelling der coëxisterende fasen een lineaire betrekking bestaat.*

In § 15 hebben we reeds aangegeven onder welke voorwaarden we het discontinue rectificatieproces willen beschouwen. We nemen aan dat die voorwaarden ook bij de rectificatie met gesloten kolom vervuld zijn. Evenals vroeger gebruiken we het dubbele accent om de vloeistof, het enkele om den damp aan te wijzen. De plaats in het toestel geven we met een index aan. Index 0 zal op de vloeistof in de kookflesch betrekking hebben, index 1 op de vloeistof, die van de 1e pan naar de kookflesch gaat, en op den damp, die naar de 1e pan opstijgt. Evenzoo geven we de vloeistof, die van de  $\nu$ de naar de  $\nu - 1$ ste pan afloopt, en den damp, die van de  $\nu - 1$ ste naar de  $\nu$ de pan opstijgt, aan door den index  $\nu$ . Het aantal pannen zij  $n$ . De damp boven de  $n$ de pan heeft dan de samenstelling  $x'_{n+1}$ , de vloeistof die van den condensator terugvloeit  $x''_{n+1}$ . We zullen afzien van de ontmengende werking van den condensator en stellen  $x''_{n+1} = x'_{n+1}$ .

Aan onze berekeningen zullen we tenslotte nog de veronderstelling ten grondslag leggen, dat tijdens den duur van elke rectificatie tusschen de samenstelling der vloeistof op een pan en die der damp, die daaruit opstijgt, voor alle pannen eenzelfde lineair verband bestaat.

Bij ideale rectificatie is dat verband tusschen de coëxisterende fasen. Volgens vergelijking (10) is dat verband eigenlijk quadratisch. Toch is het zeer nabij lineair zoolang  $x$  zeer klein is, of wanneer bij een waarde van  $\frac{p_2}{p_1}$  die slechts zeer weinig van 1 afwijkt  $x$  tijdens de rectificatie weinig verandert. Dit zijn juist de 2 gevallen waarmee we bij de rectificatie van Ne en H<sub>2</sub> in de eerste plaats te doen hebben. We schrijven het genoemde lineaire verband in den vorm:

$$x''_{\nu-1} - x'_{\nu} = kx''_{\nu-1} + b \quad (16)$$

$k$  en  $b$  zijn constanten.

Deze betrekking geldt voor  $\nu = 1$  tot  $\nu = n + 1$ .

*Rectificatie met gesloten kolom.* Bij deze rectificatie treedt, zooals we reeds zagen, op den duur een stationaire toestand in.

De verandering van de samenstelling op de  $v$ de pan is op elk moment bepaald door de differentiaalvergelijking:

$$\frac{dx_v''}{dt} = r(x''_{v+1} - x'_{v+1}) - r(x''_v - x'_v), \quad (17)$$

waarbij  $v$  alle geheele waarden van 1 tot  $n-1$  aanneemt.

Voor de  $n$ de pan verandert de samenstelling slechts van beneden af en is dus:

$$\frac{dx_n''}{dt} = -r(x_n'' - x_n'). \quad (18)$$

De verandering van de samenstelling in de kookflesch wordt bepaald door:

$$\frac{dqlx_0''}{dt} = r(x_1'' - x_1'). \quad (19)$$

Door het stelsel vergelijkingen (17), (18) en (19) is tezamen met vergelijking (16) en de beginvoorwaarde, het probleem wiskundig bepaald. De oplossing van de vergelijkingen in dezen vorm is, als  $n$  een eenigszins belangrijke waarde heeft, zeer omslachtig, zoodat we beter een anderen weg kunnen inslaan.

We vervangen het boven beschreven probleem, waarbij  $v$  slechts  $n$  discrete waarden kan aannemen, door een ander, dat er zeer nabij mee overeenstemt, en waarbij  $v$  continu van 0 tot  $n$  verandert. In plaats van een stelsel van  $n+1$  simultane differentiaalvergelijkingen van de 1e orde, treedt daarbij een partiële differentiaalvergelijking van de 2e orde met grensvoorwaarden.

Elke pan vervangen we door  $\frac{1}{\Delta v}$  pannen. De hoeveelheid vloeistof verdeelen we gelijkelijk over deze pannen, zoodat elk een hoeveelheid  $\Delta v l$  verkrijgt. Het verschil in samenstelling der coëxisterende fasen maken we  $\Delta v$  maal zoo klein. De otmengingsstroom (circulatie  $r$ ) vervangen we door een andere die  $\frac{1}{\Delta v}$  maal zoo groot is, opdat ze even werkzaam zal zijn als bij het oorspronkelijke probleem.



De differentiaalvergelijking (17) gaat, daar in plaats van  $\nu + 1$ ,  $\nu + \Delta\nu$  treedt en in plaats van  $\frac{l}{r}$ ,  $(\Delta\nu)^2 \frac{l}{r}$ , over in:

$$(\Delta\nu)^2 \frac{l}{r} \frac{dx''_{\nu}}{dt} = (x''_{\nu+\Delta\nu} - x'_{\nu+\Delta\nu}) - (x''_{\nu} - x'_{\nu}).$$

Ontwikkeling volgens TAYLOR:

$$(\Delta\nu)^2 \frac{l}{r} \frac{dx''_{\nu}}{dt} = \Delta\nu \frac{d(x''_{\nu} - x'_{\nu})}{d\nu} + \frac{(\Delta\nu)^2}{2!} \frac{d^2(x''_{\nu} - x'_{\nu})}{d\nu^2} + \dots$$

$$\text{Stel } \frac{rl}{l} = \theta.$$

$$(\Delta\nu)^2 \frac{dx''_{\nu}}{d\theta} = \Delta\nu \frac{d(x''_{\nu} - x'_{\nu})}{d\nu} + \frac{(\Delta\nu)^2}{2!} \frac{d^2(x''_{\nu} - x'_{\nu})}{d\nu^2} + \dots \quad (20)$$

De waarde van  $x''_{\nu} - x'_{\nu}$  kunnen we bepalen met behulp van vergelijking (16) door te bedenken dat de samenstellingsverschillen nu  $\Delta\nu$  maal zoo klein zijn.

$$x''_{\nu-\Delta\nu} - x'_{\nu-\Delta\nu} = \Delta\nu (k x''_{\nu-\Delta\nu} + b).$$

$$x''_{\nu} - x'_{\nu} = \Delta\nu \left( \frac{dx''_{\nu}}{d\nu} + k x''_{\nu} + b \right) - \frac{(\Delta\nu)^2}{2!} \left( \frac{d^2 x''_{\nu}}{d\nu^2} + 2k \frac{dx''_{\nu}}{d\nu} \right) + \dots \quad (21)$$

derhalve is:

$$\Delta\nu \frac{d(x''_{\nu} - x'_{\nu})}{d\nu} = (\Delta\nu)^2 \left( \frac{d^2 x''_{\nu}}{d\nu^2} + k \frac{dx''_{\nu}}{d\nu} \right) - \frac{(\Delta\nu)^3}{2!} \left( \dots \right) + \dots$$

$$(\Delta\nu)^2 \frac{d^2(x''_{\nu} - x'_{\nu})}{d\nu^2} = (\Delta\nu)^3 \left( \dots \right) \dots \dots$$

Substitutie dezer waarden in (20) geeft, na deeling door  $(\Delta\nu)^2$  en overgang tot  $\lim. \Delta\nu \rightarrow 0$ :

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} = k \frac{\partial x}{\partial \nu} + \frac{\partial^2 x}{\partial \nu^2}.$$

In plaats van vergelijking (18) treedt:

$$(\Delta\nu)^2 \frac{dx''_n}{d\theta} = -(x''_n - x'_n).$$



Volgens vergelijking (21) wordt dit:

$$(\Delta v)^2 \frac{dx_n''}{d\theta} = -(\Delta v) \left( \frac{dx_n''}{dn} + kx_n'' + b \right) + \frac{(\Delta v)^2}{2!} \left( \frac{d^2x_n''}{dv^2} + 2k \frac{dx_n''}{dv} \right) \dots;$$

deelen we eerst door  $\Delta v$  en laten daarna  $\Delta v$  tot nul naderen, dan krijgen we de grensvoorwaarde:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial \theta} \right)_{v=n} + kx_n + b = 0, \quad (22)$$

voor elke willekeurige waarde van  $\theta$ , uitgezonderd  $\theta = 0$ , omdat dan alle afgeleiden naar  $v$  nul zijn;  $\left( \frac{\partial x}{\partial \theta} \right)_{v=n}$  is dan  $\infty$ .

Vergelijking (19) moet worden vervangen door:

$$\Delta v \frac{dqx_0''}{d\theta} = (\Delta v) \left( \frac{dx_0''}{dv} + kx_0'' + b \right) - \frac{(\Delta v)^2}{2!} (\dots) \dots$$

In plaats van  $lq$  treedt nu niet  $(\Delta v)lq$  omdat de hoeveelheid in de kookflesch  $lq$  blijft. Limietovergang geeft:

$$\frac{\partial qx_0}{\partial \theta} = \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_{v=0} + kx_0 + b. \quad (23)$$

Voegen we aan de 2 voorwaarden nog de beginvoorwaarde toe, dan is het probleem wiskundig weer volkomen bepaald. Als beginvoorwaarde stellen we, dat voor  $\theta = 0$   $x$  onafhankelijk van  $v$  en gelijk  $x_n$  zal zijn.

We kunnen aan de voorwaarden ter vereenvoudiging van de berekeningen nog de twee volgende, die dan natuurlijk van de vorige gegevens omtrent het probleem niet onafhankelijk zijn, maar die naar den aard van het probleem direct gegeven zijn, toevoegen:

1e zal  $\frac{\partial x}{\partial \theta}$  voor  $\theta = \infty$  en voor willekeurige waarde van  $v$  nul zijn, en

2e moet  $qx_0 + \int_0^n x_v dv = qx_n + nx_n$ , omdat de totale hoeveelheid

zware component niet kan veranderen. We kunnen deze laatste voorwaarde ook schrijven in den vorm:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left( qx_0 + \int_0^n x_v dv \right) = 0,$$

en ze direct uit de differentiaalvergelijking met behulp van de grensvoorwaarden (22) en (23), door integratie naar  $\nu$  afleiden.

Stellen we  $x - x_{\theta} = \infty = v$ , dan nemen differentiaalvergelijking en voorwaarden den volgenden vorm aan:

$$\begin{aligned} \text{A.} \quad & \frac{\partial v}{\partial \theta} = k \frac{\partial v}{\partial \nu} + \frac{\partial^2 v}{\partial \nu^2}. \\ \text{I.} \quad & \left. \begin{array}{l} \theta = \infty \\ \nu = \text{willek.} \end{array} \right\} v = 0. \\ \text{II.} \quad & \left. \begin{array}{l} \theta = \text{willek.} \\ \nu = 0 \end{array} \right\} \frac{\partial qv}{\partial \theta} = \frac{\partial v}{\partial \nu} + kv. \\ \text{III.} \quad & \left. \begin{array}{l} \theta = \text{willek.} \\ \nu = n \end{array} \right\} \frac{\partial v}{\partial \nu} + kv = 0. \\ \text{IV.} \quad & \left. \begin{array}{l} \theta = 0 \\ \nu = \text{willek.} \end{array} \right\} v = v_a(\nu). \end{aligned}$$

$v_a(\nu) = x_a - x_\infty$ ; daar  $x_a$  constant is en  $x_\infty$  enkel van  $\nu$  afhangt, is  $v_a$  ook enkel een functie van  $\nu$ .

Oplossing van vergelijking A<sup>1)</sup>.

Stel  $v = N \Theta$ , waarin  $N$  een functie van  $\nu$  en  $\Theta$  een functie enkel van  $\theta$  voorstelt.

$$N\Theta' = k\Theta N' + \Theta N''.$$

$$\frac{\Theta'}{\Theta} = \frac{kN' + N''}{N}.$$

deze 2 vormen zullen alleen voor willekeurige waarden van  $\theta$  en  $\nu$  gelijk zijn als elk van beide gelijk is aan eenzelfde constante. We zullen veronderstellen, dat deze constante reëel en negatief is, n.l.  $= -\alpha$ <sup>2)</sup>.

$\Theta = C e^{-\alpha \theta}$ ; daar voor  $\theta = \infty$   $v = 0$  moet zijn, laten we slechts negatieve waarden van den coëfficiënt in den component toe.

<sup>1)</sup> De hier gevolgde methode van oplossen kan ook nog toegepast worden in het geval dat op de bovenste pan zich een grooter hoeveelheid vloeistof bevindt dan op de overige pannen. We hebben dan dus 2 reservoirs verbonden door een kolom. Vergelijking III krijgt een aan II analogen vorm. De  $C$ 's zijn ook in dit geval door integratie van 0 tot  $n$  te vinden.

<sup>2)</sup> Was  $\alpha$  niet reëel, dan bleven de coëfficiënten van  $\theta$  niet reëel en was  $\Theta$  een complexe functie.

$N'' + kN' + \alpha N = 0$  geeft als oplossing voor  $N$ :

$$N = C_1 e^{-\frac{kv}{2} + \sqrt{\frac{k^2}{4} - \alpha} \cdot v} + C_2 e^{-\frac{kv}{2} - \sqrt{\frac{k^2}{4} - \alpha} \cdot v}.$$

$$v = N\Theta = (C_1' e^{-\frac{kv}{2} + i \sqrt{\frac{k^2}{4} - \alpha} \cdot v} + C_2' e^{-\frac{kv}{2} - i \sqrt{\frac{k^2}{4} - \alpha} \cdot v}) e^{-\alpha \delta}. \quad (24)$$

(24) is een bijzondere oplossing van vergelijking A. De algemeene oplossing kunnen we opbouwen uit een som van termen, die alle dezelfde gedaante (24) hebben, maar waarbij  $\alpha$  zeer verschillende waarden kan aannemen. De waarde der  $\alpha$ 's en  $C$ 's kunnen we zoo kiezen, dat aan de grensvoorwaarden voldaan wordt.

We kiezen voor (24) nog een andere speciale vorm en zoeken een oplossing, die aan alle voorwaarden voldoet, in de gedaante:

$$v = \sum_1^{\infty} C_h e^{-\frac{kv}{2}} \sin \left( \sqrt{\alpha_h^2 - \frac{k^2}{4}} \cdot v - \varphi_h \right) \cdot e^{-\alpha_h \delta} \quad 1)$$

1) Voeren we nog niet meteen de sin in dan vinden we:

$$v = \sum_1^{\infty} (C'_{1h} e^{i w_h v} + C'_{2h} e^{-i w_h v}) e^{-\frac{kv}{2} - \alpha_h \delta}.$$

$$\left( \frac{\partial v}{\partial v} \right)_{v=n} + kv_n = \sum_1^{\infty} h (i C'_{1h} w_h e^{i w_h n} - i C'_{2h} w_h e^{-i w_h n}) e^{-\frac{kn}{2} - \alpha_h \delta} + \frac{k}{2} v_n$$

voor willekeurige  $\delta$ ; dus:

$$C'_{1h} \left( \frac{k}{2} + i w_h \right) e^{i w_h n} + C'_{2h} \left( \frac{k}{2} - i w_h \right) e^{-i w_h n} = 0. \quad (26a)$$

$$\frac{\partial q v}{\partial \delta} = \frac{\partial v}{\partial v} + kv \text{ voor } v=0 \text{ bij willekeurige } \delta:$$

$$-\sum_1^{\infty} h \alpha_h q (C'_{1h} + C'_{2h}) \cdot e^{-\alpha_h \delta} = \sum_1^{\infty} h i (C'_{1h} w_h - C'_{2h} w_h) e^{-\alpha_h \delta} + \frac{k}{2} \sum_1^{\infty} h (C'_{1h} + C'_{2h}) e^{-\alpha_h \delta}.$$

$$-\left( \alpha_h q + \frac{k}{2} + i w_h \right) C'_{1h} = \left( \alpha_h q + \frac{k}{2} - i w_h \right) C'_{2h}. \quad (27a)$$

Stel  $\alpha_h q + \frac{k}{2} + i w_h = r e^{i \varphi_h}$ , dan is  $\alpha_h q + \frac{k}{2} - i w_h = r e^{-i \varphi_h}$  en

$$-C'_{1h} e^{i \varphi_h} = C'_{2h} e^{-i \varphi_h}.$$

Stel ter vereenvoudiging  $\sqrt{\frac{z_h - \frac{k^2}{4}}{z_h}} = w_h$ .

$$v = \sum_1^{\infty} C_h \sin(w_h v - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{kv}{2} - \alpha_h v} \quad (25)$$

Bijna steeds zal  $w$  reëel zijn; het kan echter als  $\frac{k^2}{4} > \alpha_h$  gebeuren dat  $w_h$  zuiver imaginair is. Is  $w_h$  reëel, dan nemen we voor  $w_h$  de posi-

$$\varphi_h = \text{bgtg} \frac{w_h}{\alpha_h q + \frac{k}{2}} \quad (\text{scherpe } \angle). \quad (27)$$

$$\frac{C'_{1h}}{e^{-i\varphi_h}} = \frac{-C'_{2h}}{e^{i\varphi_h}} = \frac{C_h}{2i}.$$

Zoodat:

$$v = \sum_1^{\infty} h \frac{C_h}{2i} \left\{ e^{i(w_h v - \varphi_h)} - e^{-i(w_h v - \varphi_h)} \right\} e^{-\frac{kv}{2} - \alpha_h v} \quad (25a)$$

$$\left(\alpha_h q + \frac{k}{2} - iw_h\right) \left(\frac{k}{2} + iw_h\right) e^{i w_h n} - \left(\frac{k}{2} - iw_h\right) \left(\alpha_h q + \frac{k}{2} + iw_h\right) e^{-i w_h n} = 0 \text{ naar (26a).}$$

$$\left\{ \alpha_h q \left(\frac{k}{2} + iw_h\right) + \frac{k^2}{4} + w_h^2 \right\} e^{i w_h n} - \left\{ \alpha_h q \left(\frac{k}{2} - iw_h\right) + \frac{k^2}{4} + w_h^2 \right\} e^{-i w_h n} = 0.$$

$$\frac{k^2}{4} + w_h^2 = \alpha_h.$$

$$\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{q} + iw_h\right) e^{i w_h n} - \left(\frac{k}{2} + \frac{1}{q} - iw_h\right) e^{-i w_h n} = 0.$$

$$\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{q}\right) (e^{i w_h n} - e^{-i w_h n}) = -i w_h (e^{i w_h n} + e^{-i w_h n}).$$

$$\frac{1}{i w_h} \cdot \frac{e^{i w_h n} - e^{-i w_h n}}{e^{i w_h n} + e^{-i w_h n}} = -\frac{1}{\frac{k}{2} + \frac{1}{q}} \quad (28a)$$

$$\frac{\text{tg } w_h n}{w_h} = -\frac{1}{\frac{k}{2} + \frac{1}{q}} \quad (28)$$

We moeten de positieve wortels nemen, daar we met  $w_h$  een positieve grootheid bedoelen. Bij elke waarde van  $w_h$  (en  $\alpha_h$ ) vinden we een  $\varphi_h$ .

tieve wortel, is  $w_h$  imaginair, dan stellen we  $\sqrt{\alpha_h - \frac{k^2}{4}} = -i\beta_h$  en nemen  $\beta_h$  positief<sup>1)</sup>.

Met behulp van de voorwaarden II en III kunnen  $w_h$  en  $\varphi_h$  bepaald worden.

$$\frac{\partial v}{\partial \nu} = \sum_1^{\infty} C_h w_h \cos(w_h \nu - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \delta} - \frac{k}{2} v.$$

Volgens III is dan voor  $\nu = n$  voor iedere willekeurige  $\theta$ :

$$\sum_1^{\infty} C_h w_h \cos(w_h n - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \delta} + \frac{k}{2} v = 0;$$

derhalve moet ook:

$$w_h \cos(w_h n - \varphi_h) + \frac{k}{2} \sin(w_h n - \varphi_h) = 0. \quad (26)$$

Volgens voorwaarde II is voor  $\nu = 0$ , daar  $q$  constant is:

$$\sum_1^{\infty} C_h - \alpha_h q C_h \sin(w_h \nu - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \delta} =$$

$$\sum_1^{\infty} C_h w_h \cos(w_h \nu - \varphi_h) e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \delta} + \frac{k}{2} v$$

of

$$\sum_1^{\infty} C_h w_h \cos(w_h \nu - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \delta} + \left(\frac{k}{2} + \alpha_h q\right) v = 0$$

voor willekeurige  $\theta$ ; dus:

<sup>1)</sup> Verder is dan:  $v = \sum_1^{\infty} (C'_{1h} e^{\beta_h \nu} + C'_{2h} e^{-\beta_h \nu}) e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \delta}$ , waarbij  $\beta_h$

bepaald wordt door vergelijking (28a) en de verhouding der  $C$ 's door (27a), na substitutie van  $w_h = -i\beta_h$ .

De substitutie geeft in plaats van (28):

$$\frac{e^{\beta_h n} - e^{-\beta_h n}}{e^{\beta_h n} + e^{-\beta_h n}} = -\frac{\beta_h n}{\frac{kn}{2} + \frac{n}{q}}. \quad (28b)$$

Deze vergelijking heeft hoogstens een reële positieve wortel.



$$w_h \cos \varphi_h - \left( \frac{k}{2} + z_h q \right) \sin \varphi_h = 0.$$

$$\operatorname{tg} \varphi_h = \frac{w_h}{\frac{k}{2} + z_h q} = \frac{\sqrt{z_h - \frac{k^2}{4}}}{\frac{k}{2} + z_h q}. \quad (27)$$

Hiermee kan  $\varphi_h$  berekend worden zoodra  $\alpha_h$  bekend is.

Combinatie van (26) en (27) geeft:

$$w_h (\cos w_h n \cos \varphi_h + \sin w_h n \sin \varphi_h) + \frac{k}{2} (\sin w_h n \cos \varphi_h - \cos w_h n \sin \varphi_h) = 0.$$

$$w_h \cos w_h n + \sin w_h n \times \frac{w_h^2}{\frac{k}{2} + z_h q} + \frac{k}{2} \sin w_h n - \frac{k}{2} \cdot \frac{w_h}{\frac{k}{2} + z_h q} \cos w_h n = 0.$$

$$w_h z_h q \cos w_h n + \left( \frac{k^2}{4} + \frac{k}{2} z_h q + z_h - \frac{k^2}{4} \right) \sin w_h n = 0.$$

$$w_h \cos w_h n + \left( \frac{k}{2} + \frac{1}{q} \right) \sin w_h n = 0.$$

$$\frac{\operatorname{tg} w_h n}{w_h} = - \frac{1}{\frac{k}{2} + \frac{1}{q}}. \quad (28)$$

Hiermee is  $w_h$  en dus ook  $\alpha_h$  bepaald. Ze heeft discrete waarden.  $w_h$  kan grafisch bepaald worden. We vinden oneindig veel reële wortels en 0 of 1 zuiver imaginaire wortel.

Stellen we  $w_h n = \eta$  dan vinden we de wortels als snijpunten der krommen  $y = \operatorname{tg} \eta$  en der rechte  $y = - \frac{\eta}{\frac{kn}{2} + \frac{1}{q}}$ . Voor groote waarden

van  $\eta$  wordt het verschil der wortels nagenoeg  $\pi$ . Voor het eerste snijpunt is  $\eta$  steeds belangrijk kleiner dan voor het tweede.

Een eventueele imaginaire wortel kunnen we vinden door in (28a) te substitueeren  $w_h = -i\beta_h$ ; ze gaat dan over in vergelijking (28b). Deze vergelijking kunnen we weer grafisch onderzoeken door na te gaan

of de kromme  $y = \frac{e^{+\beta hn} - e^{-\beta hn}}{e^{+\beta hn} + e^{-\beta hn}}$  en de rechte  $y = -\frac{\beta hn}{\frac{kn}{2} + \frac{n}{q}}$  een reëel van nul verschillend snijpunt hebben.

Stellen we  $\beta hn = \xi$ ,  $y = \frac{e^{+\xi} - e^{-\xi}}{e^{+\xi} + e^{-\xi}}$ ; voor  $\xi = 0$  is  $y = 0$ ,  
voor  $\xi = \infty$  is  $y = 1$ ,

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{(e^{+\xi} + e^{-\xi})^2 - (e^{+\xi} - e^{-\xi})^2}{(e^{+\xi} + e^{-\xi})^2} = 1 - \left( \frac{e^{+\xi} - e^{-\xi}}{e^{+\xi} + e^{-\xi}} \right)^2; \text{ voor } \xi = 0 \text{ is } \frac{dy}{d\xi} = 1,$$

voor  $\xi = \infty$  is  $\frac{dy}{d\xi} = 0$ .

Alleen voor negatieve  $k$  vinden we als  $-\frac{kn}{2} - \frac{n}{q} > 1$  een reëel snijpunt. Dit geval kan zich voordoen bij de berekening van den instel-tijd voor het samengestelde diffusie-proces van HERTZ<sup>1)</sup>.

Als  $w_h$  en  $\varphi_h$  bepaald zijn kan met behulp van voorwaarde IV ook  $C_h$  gevonden worden. Voor  $\theta = 0$  zal n.l.:

$$v_a e^{\frac{k\nu}{2}} = \sum_1^h C_h \sin(w_h \nu - \varphi_h).$$

Vermenigvuldigen we beide leden met  $\sin(w_l \nu - \varphi_l)$  en integreeren van 0 tot  $n$  dan verkrijgen we  $C_l$ .

Berekenen we eerst:

$$I = \int_0^n \sin(w_h \nu - \varphi_h) \sin(w_l \nu - \varphi_l) d\nu.$$

$$\begin{aligned} 2I &= - \int_0^n \cos\{(w_h + w_l)\nu - (\varphi_h + \varphi_l)\} d\nu + \int_0^n \cos\{(w_h - w_l)\nu - (\varphi_h - \varphi_l)\} d\nu. \\ &= \frac{1}{w_h^2 - w_l^2} \cdot [-(w_h - w_l) \sin\{(w_h + w_l)\nu - (\varphi_h + \varphi_l)\} + \\ &\quad (w_h + w_l) \sin\{(w_h - w_l)\nu - (\varphi_h - \varphi_l)\}]_0^n. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Litteratuur over dit diffusieproces wordt vermeld in hoofdstuk V, blz. 82, noot 3.

$$= \frac{2}{w_h^2 - w_l^2} \cdot [w_l \sin (w_h \nu - \varphi_h) \cos (w_l \nu - \varphi_l) - w_h \sin (w_l \nu - \varphi_l) \cos (w_h \nu - \varphi_h)]_0^n.$$

$$I = \frac{1}{w_h^2 - w_l^2} [\sin (w_h n - \varphi_h) \sin (w_l n - \varphi_l) \{ w_l \cotg (w_l n - \varphi_l) - w_h \cotg (w_h n - \varphi_h) \} + \sin \varphi_h \sin \varphi_l \{ w_l \cotg \varphi_l - w_h \cotg \varphi_h \}].$$

Als  $h \neq l$  is volgens (26) de eerste vorm tusschen  $\{ \}$  nul en volgens (27) de tweede gelijk  $-(\alpha_h - \alpha_l)q$ ; daar verder  $w_h^2 - w_l^2 = \alpha_h - \alpha_l$  is

$$I_{h \neq l} = -q \sin \varphi_h \sin \varphi_l. \quad (29)$$

$$I_{h=l} = \int_0^n \sin^2 (w_h \nu - \varphi_h) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^n \{ 1 - \cos 2 (w_h \nu - \varphi_h) \} d\nu.$$

$$I_{h=l} = \frac{n}{2} - \frac{\sin 2 (w_h n - \varphi_h)}{4 w_h} - \frac{\sin 2 \varphi_h}{4 w_h}. \quad (30)$$

We kunnen deze vergelijking met behulp van (26) en (27) ook nog een anderen eenvoudigen vorm geven:

$$\begin{aligned} I_{h=l} &= \frac{n}{2} - \frac{\sin (w_h n - \varphi_h) \cos (w_h n - \varphi_h)}{2 w_h} - \frac{\sin^2 \varphi_h \cotg \varphi_h \cdot w_h}{2 w_h^2}; \\ &= \frac{n}{2} + \frac{\cos^2 (w_h n - \varphi_h)}{k} - \left( \frac{k}{2} + \alpha_h q \right) \frac{\sin^2 \varphi_h}{2 w_h^2}. \end{aligned}$$

of ook:

$$\begin{aligned} &= \frac{n}{2} + \frac{k \sin^2 (w_h n - \varphi_h)}{2 \left( \alpha_h - \frac{k^2}{4} \right)} - \frac{\left( \frac{k}{2} + \alpha_h q \right) \sin^2 \varphi_h}{2 \left( \alpha_h - \frac{k^2}{4} \right)}; \\ &= \frac{n}{2} + \frac{\cos^2 (w_h n - \varphi_h)}{k} - \frac{\cos^2 \varphi_h}{k + 2 \alpha_h q}. \end{aligned}$$

$$\int_0^n v_a e^{\frac{k\nu}{2}} \sin (w_l \nu - \varphi_l) d\nu = +q v_a(0) \sin \varphi_l + C_h (I_{h=l} + q \sin^2 \varphi_h).$$

$$-q v_a(0) \sin \varphi_l + \int_0^n v_a e^{\frac{k\nu}{2}} \sin (w_l \nu - \varphi_l) d\nu = C_l (I_{h=l} + q \sin^2 \varphi_l) \quad (31)$$

Ter nadere bepaling van  $C_l$  is nog de berekening van  $v_a$  vereischt.

Volgens (29) is  $q \sin \varphi_h \cdot \sin \varphi_l + I_h \neq l = 0$ ;  $q \sin \varphi_h \sin \varphi_l$  is echter gelijk aan  $q$  maal de integrand van  $I_h \neq l$  voor  $v = 0$ . We kunnen ons dus ook voorstellen dat we in plaats van een term toe te voegen, de integratie uitstrekken over een gebied waarvoor eerst  $v$  over een afstand  $q$  constant blijft en daarna van  $v_0$  tot  $v_n$  verandert.

Bepaling van  $v_a$ .

$v_a = x_a - x_z$ . Hierin is  $x_a$  een vast getal.  $x_z$  kan bepaald worden uit de oorspronkelijke differentiaalvergelijking. Daar voor  $\theta = \infty \frac{\partial x_v}{\partial \theta}$  voor willekeurige  $v$  nul moet zijn, zal voor  $\theta = \infty$  ook  $k \frac{\partial x_v}{\partial v} + \frac{\partial^2 x_v}{\partial v^2} = 0$  zijn, en is:

$$x_z = -(A' + B e^{-kv}). \quad \text{Stel } x_a + A' = A.$$

$$v_a = x_a - x_z = A + B e^{-kv}.$$

$$v_a e^{\frac{kv}{2}} = A e^{\frac{kv}{2}} + B e^{-\frac{kv}{2}}.$$

Om  $C_h$  te berekenen, moeten we nog de waarde van de twee volgende integralen bepalen:

$$J_1 = \int_0^n e^{\frac{kv}{2}} \sin(w_h v - \varphi_h) dv \quad \text{en} \quad J_2 = \int_0^n e^{-\frac{kv}{2}} \sin(w_h v - \varphi_h) dv.$$

De onbepaalde integraal:

$$\int e^{ax} \sin(bx+c) dx = \frac{a}{a^2+b^2} \cdot e^{ax} \sin(bx+c) - \frac{b}{a^2+b^2} \cdot e^{ax} \cos(bx+c).$$

We moeten dit nemen tusschen de grenzen 0 en  $n$ .

$$\text{Voor } J_1 \text{ is } a = \frac{k}{2}, \text{ voor } J_2 \text{ is } a = -\frac{k}{2};$$

$$a^2 + b^2 \text{ is in beide gevallen } \frac{k^2}{4} + \sqrt{\left(\alpha_h - \frac{k^2}{4}\right)^2} = \alpha_h.$$

$$J_1 = \frac{1}{\alpha_h} \left\{ e^{\frac{kn}{2}} \left[ \frac{k}{2} \sin (w_h n - \varphi_h) - w_h \cos (w_h n - \varphi_h) \right] + \frac{k}{2} \sin \varphi_h + w_h \cos \varphi_h \right\}.$$

$$J_2 = \frac{1}{\alpha_h} \left\{ e^{-\frac{kn}{2}} \left[ -\frac{k}{2} \sin (w_h n - \varphi_h) - w_h \cos (w_h n - \varphi_h) \right] - \frac{k}{2} \sin \varphi_h + w_h \cos \varphi_h \right\}.$$

Met behulp van (26) en (27) laat  $J_2$  zich reduceeren tot:

$$J_2 = \frac{1}{\alpha_h} \left\{ q \alpha_h \sin \varphi_h \right\} = q \sin \varphi_h.$$

Voor  $J_1$  kunnen we schrijven:

$$J_1 = \frac{1}{\alpha_h} \left\{ k e^{\frac{kn}{2}} (\sin w_h n - \varphi_h) + k \sin \varphi_h + \alpha_h q \sin \varphi_h \right\}.$$

Substitutie van de gevonden waarden in (31) geeft:

$$-q(A+B) \sin \varphi_h + \frac{A}{\alpha_h} \left\{ k e^{\frac{kn}{2}} \sin (w_h n - \varphi_h) + (k + \alpha_h q) \sin \varphi_h \right\} +$$

$$Bq \sin \varphi_h = \frac{A}{\alpha_h} \left\{ k e^{\frac{kn}{2}} \sin (w_h n - \varphi_h) + k \sin \varphi_h \right\} = C_h (I_{h=l} + q \sin^2 \varphi_h).$$

$$C_h = \frac{\frac{A}{\alpha_h} \left\{ k e^{\frac{kn}{2}} \sin (w_h n - \varphi_h) + k \sin \varphi_h \right\}}{\frac{n}{2} - \frac{\sin 2(w_h n - \varphi_h)}{4 w_h} - \frac{\sin 2 \varphi_h}{4 w_h} + q \sin^2 \varphi_h}$$

Berekening van  $x_x$ .

$$x_x = - (A' + B e^{-kx}).$$

voor  $x=0$  is  $x_x = x_{0x}$  dus  $-(A' + B) = x_{0x}$ .

voor  $x=0$  moet  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_{y=x} = -(k x_{0x} + b)$  zijn, volgens vergelij-

king (23).



$$kB = -(kx_{0x} + b), \quad B = -\frac{kx_{0x} + b}{k}.$$

$$A' = -B - x_{0x} = \frac{b}{k}.$$

$$x_{\nu x} = -\frac{b}{k} + \frac{kx_{0x} + b}{k} \cdot e^{-k\nu} = x_{0x} e^{-k\nu} - \frac{b}{k} (1 - e^{-k\nu}). \quad (33)$$

$$A = x_a + A' = x_a + \frac{b}{k}.$$

De samenhang tusschen  $x_a$  en  $x_0$  wordt daardoor bepaald, dat

$$\int_0^n x_x d\nu + q x_{0x} = n x_a + q x_a \text{ moet zijn, daar de kolom gesloten blijft.}$$

$$\int_0^n x_x d\nu = x_{0x} \int_0^n e^{-k\nu} d\nu - \frac{b}{k} \int_0^n (1 - e^{-k\nu}) d\nu;$$

$$= -\frac{x_{0x}}{k} (e^{-kn} - 1) - \frac{bn}{k} - \frac{b}{k^2} (e^{-kn} - 1).$$

$$q x_{0x} - \frac{x_{0x}}{k} (e^{-kn} - 1) - \frac{bn}{k} - \frac{b}{k^2} (e^{-kn} - 1) = (n + q) x_a, \quad (34)$$

Hieruit is  $x_{0x}$  direct te vinden; door substitutie in (33) wordt  $x_x$  in  $x_a$  uitgedrukt.

$$v = \sum_1^{\infty} C_h \sin (w_h \nu - \varphi_h) e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \beta}.$$

Daar  $v = x - x_x$  is:

$$x = x_x + \sum_1^{\infty} C_h \sin (w_h \nu - \varphi_h) e^{-\frac{k\nu}{2} - \alpha_h \beta}, \quad (35)$$

waarin:

$$C_h = \frac{4(kx_a + b) \left\{ e^{\frac{kn}{2}} \sin (w_h n - \varphi_h) + \sin \varphi_h \right\} w_h}{\left\{ 2nw_h - \sin 2(w_h n - \varphi_h) - \sin 2\varphi_h + 4qw_h \sin^2 \varphi_h \right\} \alpha_h}. \quad (32a)$$

Als maat voor den graad waartoe de stationaire eindtoestand be-

naderd is, kunnen we  $\frac{x_\nu - x_{\nu x}}{x_{0x} - x_{\nu x}}$  beschouwen.

We interesseeren ons in de eerste plaats voor het geval, dat  $\nu = n$ .

$\frac{x_n - x_{nx}}{x_{0x} - x_{nx}}$  kunnen we met behulp van (33), (34) en (35) berekenen.

Uit (33) volgt direct dat:

$$\begin{aligned}(kx_{nx} + b) &= e^{-kn} (kx_{0x} + b); \\ (kx_{0x} + b) - (kx_{nx} + b) &= (1 - e^{-kn}) (kx_{0x} + b); \\ x_{0x} - x_{nx} &= \frac{1}{k} (1 - e^{-kn}) (kx_{0x} + b).\end{aligned}\quad (36)$$

Uit (34) volgt dat:

$$\begin{aligned}qx_{0x} - qx_a &= \frac{1}{k^2} (kx_{0x} + b) (e^{-kn} - 1) + \frac{n}{k} (kx_a + b); \\ q(kx_{0x} + b) - q(kx_a + b) &= -\frac{1}{k} (1 - e^{-kn}) (kx_{0x} + b) + n(kx_a + b); \\ \left\{ q + \frac{1}{k} (1 - e^{-kn}) \right\} (kx_{0x} + b) &= (q + n) (kx_a + b).\end{aligned}\quad (34a)$$

Combinatie met (36) geeft:

$$x_{0x} - x_{nx} = \frac{(q + n) (1 - e^{-kn})}{k \left\{ q + \frac{1}{k} (1 - e^{-kn}) \right\}} \cdot (kx_a + b).\quad (36a)$$

Stellen we nu in  $\frac{C_h}{kx_a + b} = K_h$ , dan is volgens (35) en (32a):

$$\frac{x_n - x_{nx}}{x_{0x} - x_{nx}} = \left\{ \frac{q}{q + n} \cdot \frac{k}{(1 - e^{-kn})} + \frac{1}{q + n} \right\} \sum_1^{\infty} K_h \sin(w_h n - \varphi_h) \cdot e^{-\frac{kn}{2} - \alpha_h \delta}.\quad (37)$$

De waarde van  $b$  doet voor deze betrekking niet ter zake.

### § 18. Bijzondere gevallen.

a. Stel  $k = 0$ .

De differentiaalvergelijking  $A$  en de grensvoorwaarden II en III worden eenvoudiger. Aansluitend aan de gebruikte wijze van oplossen krijgen we nu:

$$v = \sum_1^{\infty} C_h \sin(w_h \nu - \varphi_h) \cdot e^{-\alpha_h \delta}, \text{ waarin } w_h = \sqrt{\alpha_h} \text{ (positief getal).}$$

In plaats van (26) treedt:

$$\cos(\sqrt{\alpha_h} n - \varphi_h) = 0.\quad (26b)$$

In plaats van (27)

$$\operatorname{tg} \varphi_h = \frac{1}{q \sqrt{\alpha_h}} \text{ (scherpe pos. } \angle).$$

In plaats van (28):

$$\frac{\operatorname{tg} \sqrt{\alpha_h} \cdot n}{\sqrt{\alpha_h}} = -q.$$

(29) blijft onveranderd:

$$I_{h \neq l} = -q \sin \varphi_h \sin \varphi_l.$$

De 2e term van (30) vervalt wegens (26b); dus:

$$I_{h=l} = \frac{n}{2} - \frac{\sin 2\varphi_h}{4w_h}.$$

Bepaling van  $C_h$  voor  $\theta = 0$ .

$$v_a = \sum_1^{\infty} C_h \sin(w_h \nu - \varphi_h).$$

$$\int_0^n v_a \sin(w_l \nu - \varphi_l) d\nu = \sum_1^{\infty} C_h \int_0^n \sin(w_h \nu - \varphi_h) \sin(w_l \nu - \varphi_l) d\nu.$$

$$v_a = x_a - x_x.$$

Voor

$$x_x \text{ is } \frac{\partial^2 x}{\partial \nu^2} = 0; \quad \left(\frac{\partial x}{\partial \nu}\right)_{\nu=0} = -b; \quad x_x = x_{0x} - b\nu.$$

$$v_a = x_a - x_{0x} + b\nu = v_a(0) + b\nu.$$

$$-\frac{v_a(0)}{w_l} \cos(w_l \nu - \varphi_l) \Big|_0^n - \frac{b\nu}{w_l} \cdot \cos(w_l \nu - \varphi_l) \Big|_0^n + \frac{b}{w_l^2} \sin(w_l \nu - \varphi_l) \Big|_0^n = \sum_1^{\infty} C_h \int_0^n (\dots) d\nu.$$

$$\frac{v_a(0)}{\sqrt{\alpha_l}} \cos \varphi_l + \frac{b}{\alpha_l} \sin(\sqrt{\alpha_l} \cdot n - \varphi_l) + \frac{b}{\alpha_l} \sin \varphi_l = -q \sum_1^{\infty} C_h \sin \varphi_h \sin \varphi_l + C_l \left( \frac{n}{2} - \frac{\sin 2\varphi_l}{4\sqrt{\alpha_l}} \right) + q C_h \sin^2 \varphi_l.$$

$$\frac{\cos \varphi_l}{\sqrt{\alpha_l}} = q \sin \varphi_l; \quad l = h.$$

$$qv_a(0) \sin \varphi_h + \frac{b}{\alpha_h} \{ \sin(\sqrt{\alpha_h} \cdot n - \varphi_h) + \sin \varphi_h \} = q \cdot v_a(0) \cdot \sin \varphi_h + + C_h \left( \frac{n}{2} - \frac{\sin 2\varphi_h}{4\sqrt{\alpha_h}} + q \sin^2 \varphi_h \right).$$

$$C_h = \frac{b}{\alpha_h} \cdot \frac{\sin(\sqrt{\alpha_h} \cdot n - \varphi_h) + \sin \varphi_h}{\frac{n}{2} - \frac{\sin 2\varphi_h}{4\sqrt{\alpha_h}} + q \sin^2 \varphi_h}$$

$$\frac{\sin 2\varphi_h}{4\sqrt{\alpha_h}} = \frac{2 \sin \varphi_h \cos \varphi_h}{4\sqrt{\alpha_h}} = \frac{q \sin^2 \varphi_h}{2} \text{ daer } \frac{\cos \varphi_h}{\sqrt{\alpha_h}} = q \sin \varphi_h.$$

$$C_h = \frac{b}{\alpha_h} \cdot \frac{\sin(\sqrt{\alpha_h} \cdot n - \varphi_h) + \sin \varphi_h}{\frac{n}{2} + \frac{q}{2} \sin^2 \varphi_h}$$

Daar  $\cos(\sqrt{\alpha_h} \cdot n - \varphi_h) = 0$  is  $\sqrt{\alpha_h} \cdot n - \varphi_h = (2h-1) \frac{\pi}{2}$   $h=1, 2, 3, \dots$

$$\sin(\sqrt{\alpha_h} \cdot n - \varphi_h) = (-1)^{h+1}.$$

$$\sin^2 \varphi_h = \frac{\sin^2 \varphi_h}{\sin^2 \varphi_h + \cos^2 \varphi_h} = \frac{1}{1 + \cot^2 \varphi_h} = \frac{1}{1 + q^2 \alpha_h}$$

$$\sin \varphi_h = \frac{1}{\sqrt{1 + q^2 \alpha_h}} \quad (\text{positieve wortel}).$$

$$C_h = \frac{b}{\alpha_h} \cdot \frac{(-1)^{h+1} + \frac{1}{\sqrt{1 + q^2 \alpha_h}}}{\frac{n}{2} + \frac{q}{2} \cdot \frac{1}{1 + q^2 \alpha_h}}$$

$$v = x - x_\infty = \sum_1^{\infty} C_h \sin(\sqrt{\alpha_h} \cdot v - \varphi_h) \cdot e^{-\alpha_h v};$$

$$x_\infty = x_{0x} - bv.$$

$$x = x_{0x} - bv + \sum_1^{\infty} C_h \sin(\sqrt{\alpha_h} \cdot v - \varphi_h) \cdot e^{-\alpha_h v}.$$

Voor  $v = n$ :

$$x_n = x_{0x} - bn + \sum_1^{\infty} (-1)^{h+1} \cdot \frac{2b}{\alpha_h} \cdot \frac{(-1)^{h+1} + \frac{1}{\sqrt{1 + q^2 \alpha_h}}}{n + \frac{q}{1 + q^2 \alpha_h}} \cdot e^{-\alpha_h n}.$$

Als  $q = \infty$  is  $\sqrt{\alpha_h} = (2h-1) \frac{\pi}{2n}$ , zoodat dan:

$$x_n = x_{0x} - bn + \sum_1^{\infty} \frac{2b}{n} \cdot \frac{1}{\alpha_h} \cdot e^{-\alpha_h n} \quad h = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Terwijl als  $q=0$ ,  $V_{z_k} = \frac{h\pi}{n}$ ,

$$x_n = x_{0x} - bn + \frac{2b}{n} \cdot \sum_1^{\infty} k (-1)^{k+1} \cdot \{ (-1)^{k+1} + 1 \} \cdot \frac{e^{-z_k \theta}}{z_k} \quad h = 1, 2, 3, \dots$$

De termen met oneven  $h$  worden verdubbeld, de termen met even  $h$  vallen weg:

$x_{0x} - bn = x_{nx}$ ; derhalve is  
voor  $q = \infty$ .

$$x_n - x_{nx} = \frac{8bn}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{4n^2}\theta} + \frac{1}{9} \frac{8bn}{\pi^2} e^{-9\frac{\pi^2}{4n^2}\theta} + \frac{1}{25} \frac{8bn}{\pi^2} e^{-25\frac{\pi^2}{4n^2}\theta} + \dots; \quad 1)$$

voor  $q=0$

$$x_n - x_{nx} = \frac{4bn}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{n^2}\theta} + \frac{1}{9} \frac{4bn}{\pi^2} e^{-9\frac{\pi^2}{n^2}\theta} + \frac{1}{25} \frac{4bn}{\pi^2} e^{-25\frac{\pi^2}{n^2}\theta} + \dots;$$

$$= \frac{8b\left(\frac{n}{2}\right)}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{4\left(\frac{n}{2}\right)^2}\theta} + \frac{1}{9} \frac{8b\left(\frac{n}{2}\right)}{\pi^2} e^{-9\frac{\pi^2}{4\left(\frac{n}{2}\right)^2}\theta} + \dots$$

Voor  $q=0$  gaat de instelling 4 maal zoo snel als voor  $q=\infty$ . Dit behoort ook zoo te zijn daar voor  $q=0$  in het midden der kolom de samenstelling niet verandert, wat op hetzelfde neerkomt als een reservoir met oneindige hoeveelheid vloeistof in het midden, en berekening van den insteltijd voor de bovenste helft der kolom.

In elk der beide gevallen bepaalt de eerste term in hoofdzaak de verandering van  $x$  (wanneer  $\theta$  niet te klein is).

Nemen we ook in het meer algemeene geval, dat  $q$  eindig is, alleen dezen term ter bepaling van dezen insteltijd, dan hebben we:

$$x_n - x_{nx} = \frac{2b}{z} \cdot \frac{1 + \frac{1}{\sqrt{1+q^2z}}}{n + \frac{q}{1+q^2z}} \cdot e^{-z\theta}; \quad \begin{matrix} \frac{\pi^2}{4n^2} < z < \frac{\pi^2}{n^2} \\ \frac{\pi^2}{4} < zn^2 < \pi^2 \end{matrix}$$

$$\operatorname{tg} \sqrt{z} \cdot n = -\frac{q}{n} \cdot \sqrt{z} \cdot n.$$

<sup>1)</sup> De berekening van den insteltijd voor het geval dat  $k=0$  en  $q=\infty$ , werd in samenwerking met Prof. KEESOM eerder uitgevoerd dan de algemeene berekening, en gepubliceerd in Suppl. N<sup>o</sup>. 71c der Comm. van het KAMERLINGH ONNES Laboratorium.



Van  $\frac{q}{n} = \infty$  zijn we practisch meestal ver af. Bezien we b.v. eens  $\frac{q}{n} = 0.1; 0.3; 0.5; 1; 2; 3; 4$ .

Met behulp van een grafiek (fig. 2), waarin  $y$  is uitgezet tegen

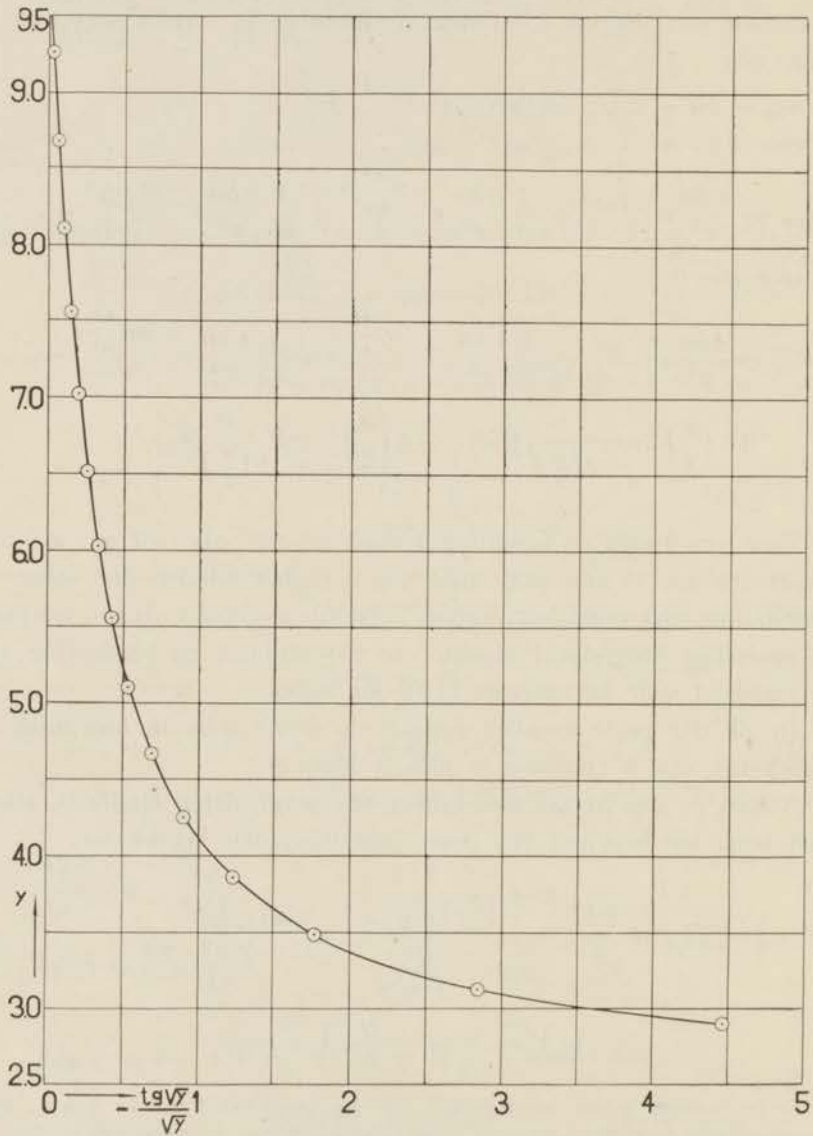


Fig. 2.

$-\frac{\operatorname{tg} \sqrt{y}}{\sqrt{y}}$  kunnen we direct de waarde van  $n^2\alpha$  aangeven; daarmee

kunnen we dan ook den cofactor van  $\frac{2b}{n\alpha}$  d.w.z. 
$$1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{q}{n}\right)^2 n^2\alpha}}$$
 berekenen.

berekenen.

Als maat voor den graad waartoe de stationaire eindtoestand benaderd is, nemen we:

$$\frac{x_n - x_{n\infty}}{bn} = \frac{x_n - x_{0\infty} + bn}{bn},$$

daar  $bn = x_{0\infty} - x_{n\infty}$ . De coëfficiënt der eerste  $e$ -macht wordt dan:

$$\frac{2}{n^2\alpha} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + q^2\alpha}}{\frac{q}{n} + 1 + \frac{q^2\alpha}{n}}$$

We zullen dit den genormaliseerden coëfficiënt noemen en hem aanduiden met de letter  $D$ .

In plaats van  $\theta$  voeren we nog in  $\frac{\theta}{n^2} = \mathfrak{S}$ . We stellen  $n^2\alpha = \gamma$  en

$$\frac{x_n - x_{n\infty}}{bn} = \frac{1}{\mu}.$$

$$\frac{1}{\mu} = D e^{-\gamma\mathfrak{S}}.$$

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{\gamma} e^{\log D\mu}.$$

$$\text{Of, daar } \mathfrak{S} = \frac{\theta}{n^2} = \frac{r}{n^2l} t,$$

$$t = \frac{n^2l}{\gamma r} e^{\log D\mu^1}.$$

<sup>1)</sup> Als  $q = \infty$  is  $\gamma = \frac{\pi^2}{4}$  en  $D = \frac{8}{\pi^2}$ , zoodat dan

$$t = \frac{4n^2l}{\pi^2 r} e^{\log \frac{8}{\pi^2} \mu}.$$

Deze formule komt overeen met formule (10) uit Suppl. N<sup>o</sup>. 71c.

TABEL III.

Opgave van den genormaliseerden coëfficiënt der eerste  $e$ -macht:  $D$ .

$\frac{q}{n}$	$n^2x = \gamma$	$1 + \frac{1}{\sqrt{1 + n^2x \left(\frac{q}{n}\right)^2}}$	$D$
		$1 + \frac{\frac{q}{n}}{1 + n^2x \left(\frac{q}{n}\right)^2}$	
0	$9.87 = \pi^2$	2	0.405
0.1	8.20	1.79	0.436
0.3	6.25	1.51	0.483
0.5	5.22	1.36	0.521
1	4.12	1.205	0.585
2	3.37	1.11	0.659
3	3.086	1.07	0.699
4	2.935	1.06	0.723
$\infty$	$2.467 = \frac{\pi^2}{4}$	1	0.810

Met deze formule kunnen we den insteltijd berekenen in het geval dat we mogen aannemen, dat gedurende een rectificatie het samenstellingsverschil der coëxisterende fasen voor alle pannen constant en gelijk aan  $b$  is.

Voor de beteekenis van  $l$ ,  $r$ ,  $n$  en  $q$  verwijzen we naar § 3.  $\gamma$  en  $D$  kunnen aan tabel III worden ontleend.  $bn$  is het grootst mogelijke verschil in samenstelling, dat tusschen de vloeistof in de kookflesch en die op de bovenste pan bereikt kan worden.  $x_n$  is de samenstelling der vloeistof op de bovenste pan, nadat gedurende een tijd  $t$  met gesloten kolom is gerectificeerd,  $x_{n\infty}$  is de samenstelling, die daar na een tijd  $t = \infty$  zou worden bereikt.

Ter illustratie maken we nog een voorloopige berekening van den insteltijd voor de neon-rectificatie in Sept. 1933 uitgevoerd met het glazen toestel, dat in fig. 5, blz. 96 is afgebeeld.

Stellen we  $\frac{q}{n} = 3$  en  $\mu = 5$ .

$$\mathcal{S} = \frac{1}{\gamma} ({}^e \log \mu + {}^e \log D).$$

$\gamma = 3.1$ ;  ${}^e \log \mu = 1.61$ ;  ${}^e \log D = -0.36$ .

$$\mathcal{S} = \frac{1}{3.1} (1.61 - 0.36) = 0.40.$$

De invloed van  $D$  op de waarde van  $\mathcal{S}$  is voor de gekozen waarde van  $\mu$  blijkbaar reeds betrekkelijk gering.

Daar  $\gamma \mathcal{S} = 1.25$  kon met de eerste term der reeksontwikkeling zeer wel volstaan worden.

$$t = 0.40 \frac{n^2 l}{r}.$$

$n^2 l$  is evenredig met de hoeveelheid zware component die voor  $q = \infty$  aan de kolom moet onttrokken worden.  $r$  is de hoeveelheid die per tijds-eenheid circuleert.

De rectificatiekolom had 60 pannen, waarvan de bovenste 30 elk een inhoud  $l = 2 \text{ cm}^3$  hadden en de benedenste 30 elk een inhoud  $l = 1 \text{ cm}^3$ . Er moest dus een hoeveelheid evenredig met  $2 \times 60^2 - 30^2 = 6300$  afgevoerd worden. Voor  $r = 3 \text{ cm}^3$  per min. krijgen we dan:

$$t = 2100 \times 0.40 = 840 \text{ min. of } 14 \text{ uur.}$$

Bij de rectificatie met het glazen toestel waarop deze berekening betrekking heeft was de stroom 0.4 amp. De weerstand der stookspiraal bij  $25^\circ \text{ K}$  was  $\pm 35 \Omega$ .

$$A i^2 r = 0.24 \times 0.16 \times 3.5 = 1.4 \text{ cal/sec of } 84 \text{ cal per min.}$$

Verdampst wordt dan bijna 4 gram of iets meer dan  $3 \text{ cm}^3$  neon per min. (verdampingswarmte  $22 \text{ cal/gr}$ ).

Als insteltijd werd een periode van 18 uur gebruikt,  $\mu$  kan hiernaar dus nog wat grooter dan 5 geworden zijn. Dit is natuurlijk slechts een voorloopige opgaaf omtrent  $\mu$ . Nauwkeuriger berekening brengt aan den dag, dat  $\mu$  voor 18 uur iets kleiner is dan 5.

b. Stellen we nu  $k \neq 0$ , maar

1e.  $q = \infty$ .

Dan is voor  $\nu = 0$   $v = 0$ , dus moet  $\varphi_n = 0$  zijn.

(26) gaat over in:

$$w_h \cos w_h n = -\frac{k}{2} \sin w_h n.$$

In de oplossing komen nu geen termen met  $q$  meer voor, daar voorwaarde II overging in de bovenstaande meer eenvoudige voorwaarde. Voor  $v_n$  krijgen we:

$$v_n = \sum_1^{\infty} \frac{4(kx_a + b) \sin^2 w_h n}{\left(2n - \frac{\sin 2w_h n}{w_h}\right) \alpha_h} \cdot e^{-\alpha_h n}$$

$$\text{Daar nu } 2 \cos w_h n = -\frac{k}{w_h} \sin w_h n:$$

$$v_n = \sum_1^{\infty} \frac{4(kx_a + b) \sin^2 w_h n}{\left(2n + k \frac{\sin^2 w_h n}{w_h^2}\right) \alpha_h} \cdot e^{-\alpha_h n}$$

$$w_h^2 \cos^2 w_h n = \frac{k^2}{4} \sin^2 w_h n$$

$$w_h^2 (1 - \sin^2 w_h n) = \frac{k^2}{4} \sin^2 w_h n$$

$$w_h^2 = \left(\frac{k^2}{4} + w_h^2\right) \sin^2 w_h n$$

$$w_h^2 = \alpha_h - \frac{k^2}{4}$$

$$\frac{\sin^2 w_h n}{w_h^2} = \frac{1}{\alpha_h}$$

$$v_n = \sum_1^{\infty} \frac{4(kx_a + b) w_h^2}{\left(2n + \frac{k}{\alpha_h}\right) \alpha_h^2} \cdot e^{-\alpha_h n}$$

$$v_n = x_n - x_{n\infty} = \sum_1^{\infty} \frac{4(kx_a + b) \left(\alpha_h - \frac{k^2}{4}\right)}{\alpha_h^2 \left(2n + \frac{k}{\alpha_h}\right)} \cdot e^{-\alpha_h n}$$

Waarbij  $\alpha_h$  bepaald moet worden met behulp van (28) uit:

$$\frac{\operatorname{tg} \sqrt{\alpha_h - \frac{k^2}{4}} \cdot n}{\sqrt{\alpha_h - \frac{k^2}{4}} \cdot n} = -\frac{2}{kn} \quad \text{Wat weer grafisch is uit te voeren.}$$



2e.  $q = 0$ .

De termen met  $q$  verdwijnen; (26) blijft:

$$w_k \cos(w_k n - \varphi_k) = -\frac{k}{2} \sin(w_k n - \varphi_k); \quad (27) \text{ wordt:}$$

$$\operatorname{tg} \varphi_k = \frac{2w_k}{k} \text{ of } w_k \cos \varphi_k = \frac{k}{2} \sin \varphi_k.$$

Volgt:

$$\begin{aligned} w_k \cos w_k n \cos \varphi_k + w_k \sin w_k n \sin \varphi_k = \\ -\frac{k}{2} \sin w_k n \cos \varphi_k + \frac{k}{2} \cos w_k n \sin \varphi_k; \end{aligned}$$

dus:

$$\sin w_k n = 0 \quad \text{en} \quad \sin(w_k n - \varphi_k) = -\cos w_k n \sin \varphi_k.$$

Invulling dezer waarde in den cofactor van  $e^{-\alpha_k n}$  bij  $v_n$  geeft:

$$\begin{aligned} -4 \left( -e^{\frac{kn}{2}} \cos w_k n + 1 \right) w_k \cdot \sin^2 \varphi_k \cdot \cos w_k n (kx_a + b) \cdot e^{-\frac{kn}{2}}; \\ \left\{ 2nw_k + 2 \cos w_k n \sin \varphi_k \cos(w_k n - \varphi_k) - \sin 2\varphi_k \right\} \alpha_k; \\ -4 \left( -\cos w_k n + e^{-\frac{kn}{2}} \right) w_k \cdot \sin^2 \varphi_k \cdot \cos w_k n \cdot (kx_a + b) \\ \left\{ 2nw_k + \frac{k}{w_k} \cos^2 w_k n \sin^2 \varphi_k - \frac{k}{w_k} \sin^2 \varphi_k \right\} \alpha_k, \end{aligned}$$

daar  $\sin w_k n = 0$  is  $\cos^2 w_k n = 1$ . De noemer wordt dus  $2nw_k \alpha_k$ .

$$v_n = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4(kx_a + b) (\cos w_k n - e^{-\frac{kn}{2}}) \sin^2 \varphi_k \cos w_k n}{2n\alpha_k} \cdot e^{-\alpha_k n}.$$

$$\cos w_k n = (-1)^k.$$

$$w_k^2 (1 - \sin^2 \varphi_k) = \frac{k^2}{4} \sin^2 \varphi_k.$$

$$w_k^2 = \left( w_k^2 + \frac{k^2}{4} \right) \sin^2 \varphi_k = \alpha_k \sin^2 \varphi_k.$$

$$v_n = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4(kx_a + b) \{(-1)^{k+1} + e^{\frac{kn}{2}}\} \left( \alpha_k - \frac{k^2}{4} \right)}{\alpha_k^2 2n} \cdot e^{-\alpha_k n - \frac{kn}{2}}.$$

$z_h$  wordt nu bepaald door:

$$\sin \sqrt{z_h - \frac{k^2}{4}} \cdot n = 0 \quad \text{dus} \quad \sqrt{z_h - \frac{k^2}{4}} \cdot n = h\pi \quad h = 1, 2, 3, \dots$$

$$z_h = \frac{h^2\pi^2}{n^2} + \frac{k^2}{4}.$$

De bovenste en benedenste grens van den insteltijd kunnen we blijkbaar nog wel betrekkelijk eenvoudig becijferen.

§ 19a. *Berekening van een bovenste grens voor den insteltijd ten behoeve der  $H_2$ -rectificatie.*

De rectificatie werd uitgevoerd met het toestel dat afgebeeld is in fig. 6 op blz. 106.

$n = 11$ . We stellen  $k = \frac{1}{4}$ ,  $b = 0$  en vragen voor welke waarde van  $\theta$   $\frac{x_n - x_{n\infty}}{x_{0\infty} - x_{n\infty}} = \frac{1}{5}$ , als  $q = \infty$ .

$x_0$  is dan constant; dus  $x_0 = x_{0\infty} = x_\infty$ .

$$v_n = x_n - x_{n\infty} = \frac{x_0 \left( \alpha - \frac{k^2}{4} \right)}{\alpha^2 \left( 2n + \frac{k}{\alpha} \right)} \cdot e^{-\alpha^2}.$$

$\alpha$  is de coëfficiënt der eerste  $e$ -macht; de volgende  $e$ -machten verwaarloozen we.

$$\frac{\operatorname{tg} \sqrt{z - \frac{k^2}{4}} \cdot n}{\sqrt{z - \frac{k^2}{4}} \cdot n} = -\frac{2}{kn} \quad \text{wordt} \quad \frac{\operatorname{tg} \sqrt{z - \frac{1}{64}} \cdot 11}{\sqrt{z - \frac{1}{64}} \cdot 11} = -\frac{8}{11} = -0.73.$$

Met behulp van de grafiek fig. 2 vinden we  $121 \left( \alpha - \frac{1}{64} \right) = 4.58$ .

Volgt  $\alpha - \frac{1}{64} = 0.0379$ ;  $\alpha = 0.0535$ ;  $\alpha^2 = 0.00286$ .

$$x_n - x_{n\infty} = x_0 \frac{0.0379}{0.00286 \times 26.67} \cdot e^{-0.0535^2} = 0.467 x_0 e^{-0.0535^2}.$$

Volgens vergelijking (33) is:

$$x_{n\infty} = x_{0x} e^{-kn} = x_0 e^{-2.75} ; x_{n\infty} = 0.064 x_{0x} .$$

$$\frac{x_n - x_{n\infty}}{x_{0x} - x_{n\infty}} = \frac{0.467}{0.936} \cdot e^{-0.0535 \theta} = 0.499 e^{-0.0535 \theta} = \frac{1}{5} .$$

$$\theta = \frac{1}{0.0535} (\log 5 + \log 0.499) = 17.2 .$$

$$t = 17.2 \frac{l}{r} \text{ min.}$$

Voor  $r=3$   $l$  dus nog geen 6 min.

Bij de met  $H_2$  uitgevoerde rectificatie was  $q \sim 50$ ;  $\frac{l}{r}$  tusschen 3 en 1

Als insteltijd werd ruim een kwartier genomen, wat volgens het bovenstaande voldoende lang kan geacht worden.

§ 19b. *Berekening van den insteltijd voor de neon-rectificatie van Sept. 1933 met behulp der algemeene formules.*

Bij deze rectificatie werd eerst 18 uur met gesloten kolom gerectificeerd.

Aan de berekening leggen we de volgende waarden der constanten ten grondslag:  $n=60$ ;  $k=0.01961$ ;  $b=0.000082$ ;  $l=2$ ;  $r=3$ ;  $q=90$ .

De waarde van  $k$  en  $b$  bepalen we als volgt:

Volgens betrekking (10) wordt het verband tusschen de coëxisterende fasen bepaald door  $\frac{x'}{1-x'} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{x''}{1-x''}$ . Naar tabel I is

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{1.043} .$$

In overeenstemming met het resultaat bij de rectificatie in Oct. 1931 bereikt, stellen we de pannen 53 % efficiënt en nemen in plaats van  $\frac{1}{1.043}$  daarom  $\frac{1}{1.023}$ .

Daar de rectificatie met gesloten kolom betrekking had op een gebied van  $x''$ , dat ten naastenbij begrensd was door  $x''=0.10$  en  $x''=0.03$ , berekenen we eerst de waarden van  $x'$  die hier bij behooren. Gevonden wordt:  $x'=0.09797$  en  $x'=0.02934^3$ , gemiddeld  $x'=0.06366$ . Berekenen

we ook nog  $x'$  voor  $x'' = 0.065$ , dan vinden we 0.06363. We trekken nu eerst een lijn door de twee eerste punten en geven ze daarna nog een evenwijdige verplaatsing in de richting der  $x'$ -as gelijk aan  $\frac{1}{2}(0.06363 - 0.06366)$ ; de zoo verkregen lijn heeft als vergelijking:

$$\begin{aligned}x' &= 0.98039 x'' - 0.000082, \text{ volgt:} \\x'' - x' &= 0.01961 x'' + 0.000082 = kx'' + b.\end{aligned}$$

De verandering van  $x$  tijdens de rectificatie met gesloten kolom wordt door (35) bepaald. Volgens (28) is:

$$\frac{\text{tg } w_k n}{w_k n} = - \frac{1}{\frac{kn}{2} + \frac{n}{q}} = - \frac{1}{0.5883 + 0.6667} = - 0.7988.$$

Met behulp van grafiek fig. 2 vinden we:

$$w^2 n^2 = 4.44; \quad wn = 2.11 \text{ voor } h = 1;$$

de termen waarvoor  $h > 1$  is, laten we weg.

$$\text{tg } wn = -1.681; \quad wn = 120^\circ 40'; \quad 2 wn = -118^\circ 40'.$$

Daar  $w = \sqrt{\alpha - \frac{k^2}{4}}$  is:

$$\alpha = \frac{k^2}{4} + \frac{4.44}{3600} = 0.000096 + 0.001233 = 0.001329.$$

$$w = 0.03512.$$

$$\text{tg } \varphi = \frac{w}{\frac{k}{2} + \alpha q} = \frac{0.03512}{0.009805 + 0.11961} = 0.2714; \quad \varphi = 15^\circ 10';$$

$$\sin \varphi = 0.2616.$$

$$wn - \varphi = 105^\circ 30'; \quad \sin (wn - \varphi) = 0.9636.$$

$$2 wn - 2 \varphi = 211^\circ; \quad \sin (2 wn - 2 \varphi) = -\sin 31^\circ = -0.5150.$$

$$\sin 2 \varphi = 0.5050.$$

$$4 qw \sin^2 \varphi = 6 nw \sin^2 \varphi = 12.66 \times 0.06843 = 0.8663.$$

We hebben nu alle gegevens bijeen om  $C_1$  te berekenen

De vorm tusschen  $\{ \}$  in den noemer van (32a):

$$\begin{aligned}2 nw - \sin 2 (wn - \varphi) - \sin 2 \varphi + 4 qw \sin^2 \varphi &= \\ &= 4.22 + 0.5150 - 0.5050 + 0.8663 = 5.10.\end{aligned}$$

$$C_1 = \frac{4(kx_a + b) (e^{+0.5883} \cdot 0.9636 + 0.2616) \times 2.11}{5.10 \times 0.07947} = 41.65 (kx_a + b).$$

$$x_n = x_{nx} + C_1 \sin (wn - \varphi) \cdot e^{-\frac{kn}{2} - \alpha \theta}.$$

$$\frac{x_n - x_{nx}}{x_{0x} - x_{nx}} = \frac{41.65 (kx_a + b) \times 0.9639}{1.800 (x_{0x} - x_{nx})} \cdot e^{-0.001329 \theta}; \theta = \frac{l}{r} t = \frac{2}{3} t.$$

$$= 22.3 \cdot \frac{kx_a + b}{x_{0x} - x_{nx}} \cdot e^{-0.000886 t}.$$

Volgens (36a) is:

$$\frac{kx_a + b}{x_{0x} - x_{nx}} = \frac{q}{q+n} \cdot \frac{k}{(1 - e^{-kn})} + \frac{1}{q+n}.$$

In ons geval wordt dit:

$$= 0.6 \cdot \frac{0.01961}{1 - e^{-1.176}} + \frac{1}{150} = 0.01703 + 0.00667 = 0.0237.$$

$$\frac{x_n - x_{nx}}{x_{0x} - x_{nx}} = 22.3 \times 0.0237 \cdot e^{-0.000886 t} = 0.550 e^{-0.000886 t}.$$

Wenschen we, dat  $\frac{x_n - x_{nx}}{x_{0x} - x_{nx}} = \frac{1}{5}$  zal zijn, dan moet

$$e^{-0.000886 t} = \frac{1}{2.75} \text{ en } t = 1140 \text{ min.} = 19 \text{ uur zijn.}$$

Voor  $t = 18 \text{ uur} = 1080 \text{ min.}$  is:

$$\frac{x_n - x_{nx}}{x_{0x} - x_{nx}} = 0.550 e^{-0.9569} = \frac{1}{4.74}.$$

Na 18 uur is de eindtoestand wat  $x_n$  betreft reeds bijna tot op  $\frac{1}{5}$  benaderd. Voor  $x_0$  is dat anders:

$$x_0 = x_{0x} + C_1 \sin -\varphi \cdot e^{-\alpha \theta} \text{ (voor } \theta \text{ groot genoeg).}$$

$$\frac{x_{0x} - x_0}{x_n - x_{nx}} = \frac{\sin \varphi}{e^{-\frac{kn}{2}} \cdot \sin (nw - \varphi)} = \frac{0.2616 \times 1.80}{0.9636} = \frac{1}{2.05}.$$

Deze laatste waarde is voor het practische geval te groot. De bovengenoemde veronderstellingen t. o. v.  $q$  en  $n$  zijn ter berekening van  $x_0$



niet geschikt. We moeten dan, als we  $n = 60$  houden,  $q$  liever 135 nemen.

Sin  $\varphi$  zal ongeveer 0.17 worden en  $\frac{x_{0x} - x_0}{x_n - x_{nx}} \sim \frac{1}{3}$ .

§ 20. *Berekening van de veranderingen in samenstelling van de vloeistof in de kookflesch bij discontinue rectificatie, voor het geval dat tusschen de samenstellingen der coëxisterende fasen een lineair verband bestaat.*

De verandering der samenstellingen van de vloeistof op de verschillende pannen en in de kookflesch wordt bij discontinue rectificatie, zooals deze in fig. 1 (blz. 30) wordt voorgesteld, bepaald door de volgende  $n + 1$  simultane differentiaalvergelijkingen:

$$l \frac{dx''_{\nu}}{dt} = (r - 1) (x''_{\nu+1} - x''_{\nu}) - r (x'_{\nu+1} - x'_{\nu}); \quad (38)$$

voor alle geheele waarden van  $\nu$  van 1 tot en met  $n$ , en

$$l \frac{dqx_0''}{dt} = (r - 1) x_1'' - r x_1'. \quad (39)$$

We zien hierbij af van de verandering der dampphase in het toestel.  $x''_{\nu-1}$  en  $x'_{\nu}$  beschouwen we als coëxisterende fasen. Het verband tusschen de coëxisterende fasen zij volgens (16) bepaald door:

$$x''_{\nu-1} - x'_{\nu} = k x''_{\nu-1} + b \text{ of } x'_{\nu} = (1 - k) x''_{\nu-1} - b.$$

Substitutie dezer waarde in (38) en (39) geeft, als we daarna de dubbelaccenten weglaten:

$$l \frac{dx_{\nu}}{dt} = (r - 1) (x_{\nu+1} - x_{\nu}) - r (1 - k) (x_{\nu} - x_{\nu-1}); \quad (38a)$$

$\nu = 1$  tot en met  $\nu = n$ .

$$l \frac{dqx_0}{dt} = (r - 1) x_1 - r (1 - k) x_0 + rb. \quad (39a)$$

Sommatie van al de vergelijkingen van (38a) en (39a) geeft:

$$l \frac{d}{dt} \left( \sum_1^n x_{\nu} + qx_0 \right) = (r - 1) x_{n+1} - r (1 - k) x_n + rb,$$

of

$$l \frac{d}{dt} \left( \sum_1^n x_{\nu} + qx_0 \right) = - (1 - k) x_n + b, \quad (40)$$

als we  $x_{n+1} = (1-k)x_n - b$  stellen, en dus de ontmengende werking van den condensator buiten beschouwing laten.

Sommatie van de  $n$  vergelijkingen (38a):

$$l \frac{d}{dt} \sum_1^n x_\nu = (r-1)(x_{n+1} - x_1) - r(1-k)(x_n - x_0). \quad (41)$$

Wilden we nu  $x_0$  als functie van  $t$  uit (38a) en (39a) met behulp der beginvoorwaarden en de bekend veronderstelde afhankelijkheid van  $q$  van  $t$  exact berekenen, dan zouden we een stelsel van  $n+1$  simultane differentiaalvergelijkingen hebben op te lossen, waarin niet alleen  $\frac{dx_\nu}{dt}$  en  $x_\nu$  maar ook  $t$  expliciet voorkomt (daar  $q$  van  $t$  afhankelijk is). Het geheele stelsel is te herleiden tot een enkele differentiaalvergelijking van de  $n+1$  orde voor  $x_0$ . De cofactoren der afgeleiden in deze vergelijking zijn afhankelijk van  $t$ , echter onafhankelijk van  $x$ . In het eenvoudigste geval, als  $q$  lineair van  $t$  afhangt, krijgt de vergelijking den vorm van de differentiaalvergelijking van LAPLACE. Hoewel theoretisch de weg ter oplossing van de vergelijking kan aangegeven worden, wordt de integratie toch practisch onuitvoerbaar, temeer daar men voor elke waarde van  $r$  opnieuw zeer omslachtige berekeningen zou moeten uitvoeren.

We zouden ook weer in plaats van het stelsel simultane differentiaalvergelijkingen een partiële differentiaalvergelijking van de 2e orde kunnen stellen, zooals we dat bij de berekening van den insteltijd deden. De coëfficiënten der afgeleiden zijn dan zoolang (16) geldt, nog wel constant, maar een der grensvoorwaarden (n.l. die voor  $\nu = 0$ ) bevat  $t$  expliciet, waardoor bij de oplossing een meer algemeene methode zal vereischt zijn dan bij de berekening der insteltijden. Een diepgaande analyse en uitvoerige berekeningen waren ongetwijfeld onvermijdelijk. Om deze moeilijkheden te ontgaan slaan we een anderen weg in en stellen ons tevreden met een oplossing die in bepaalde gevallen als een goede benadering moet beschouwd worden en in andere tenminste een globaal beeld van het verloop van het proces geeft.

We gaan uit van vergelijking (40):

$$l \frac{d}{dt} \left( \sum_1^n x_\nu + qx_0 \right) = -(1-k)x_n + b,$$

en zoeken  $x_v$  (en  $x_n$ ) op zoodanige wijze bij benadering in  $x_0$  uit te drukken, dat we kunnen integreeren. In het algemeen hangt  $x_v$  behalve van  $x_0$  ook van  $q$  af, dus expliciet van  $t$ . Slechts wanneer een stationaire toestand in de kolom verwezenlijkt was, zou dit niet het geval zijn. In de kolom kan op twee wijzen een stationaire toestand ontstaan:

- 1e. door niets te onttrekken;  $r$  is dan  $\infty$ .
- 2e. door te zorgen, dat als  $x_0'$  damp van onveranderlijke samenstelling wordt aangevoerd en bovenaan een constant blijvende hoeveelheid wordt afgetrokken; deze toestand treedt in als  $q = \infty$ .

Ook in het eerste geval is in den stationairen toestand het verband tusschen  $x_v$  en  $x_0$  onafhankelijk van  $q$  (natuurlijk hangt wel  $x_0$  van  $q$  af).

Hebben we den stationairen toestand voor het tweede geval berekend, dan kunnen we het functioneele verband, dat het eerste karakteriseert, daaruit verkrijgen door  $r = \infty$  te nemen. We kiezen nu als verband tusschen  $x_v$  en  $x_0$  het verband, dat er bij den tweeden stationairen toestand bestaat. We hebben dan het voordeel, dat we, zoolang  $q$  groot is, kunnen zorgen, dat het zeer nabij gerealiseerd is, en dat we, ook wanneer  $q$  niet meer groot is, toch een goede overeenstemming met de werkelijkheid mogen verwachten, als we zorgen dat  $r$  groot is.

In stationairen toestand is  $\frac{dx_v}{dt} = 0$ , dus volgens (38a):

$$x_{v+1} - x_v = \frac{r(1-k)}{r-1}(x_v - x_{v-1}), \quad (42)$$

terwijl (41) doet vermoeden, dat in dat geval  $x_0 - x_n$  kleiner is dan bij het werkelijke proces en we nu dus waarden van  $x_0$  zullen berekenen, die kleiner zijn dan de juiste waarden. Dat dit werkelijk zoo is, kunnen we bewijzen door (38a) en (42) te vergelijken, als we aannemen, dat  $\frac{dx_v}{dt}$  steeds positief is, wat, wanneer we van een nagenoeg stationaire verdeling als begintoestand uitgaan, in elk geval zeer plausibel is; ook bij de uitgevoerde rectificaties, waarbij de kolom eerst langen tijd gesloten wordt gehouden, was vrij zeker aan deze voorwaarde voldaan. Voor beide processen heeft  $x_n - x_{n+1}$  dezelfde waarde, daar  $x_{n+1}$  coëxis-

teerende phase van  $x_n$  is;  $x_{n-1} - x_n$  is dan bij het stationaire proces kleiner; als echter  $x_{n-1} - x_n$  kleiner is, is ook  $x_{n-2} - x_{n-1}$  kleiner; enz.

De som der verschillen moet dan ook kleiner zijn q. e. d.

Voor we nu het verband tussehen  $x_n$  en  $x_0$  en  $\Sigma x_v$  en  $x_0$  berekenen, willen we nog de grafische methode ter bepaling van dit verband beziën.

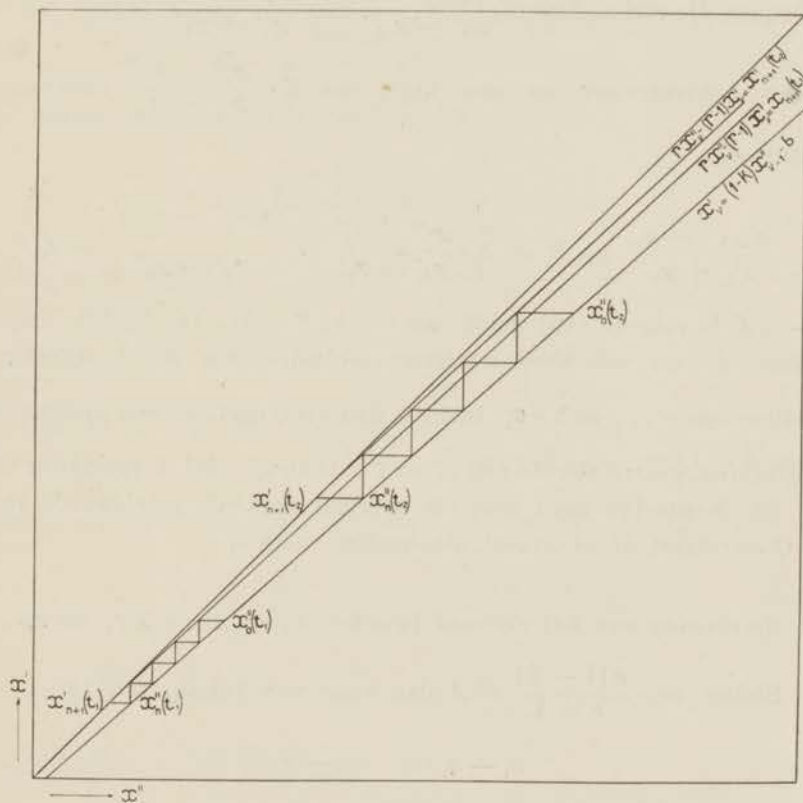


Fig. 3.

$x''_{n+1}$  is bij stationairen toestand constant en gelijk aan  $rx''_v - (r-1)x'_v$ . Tusschen  $x''_v$  en  $x'_v$  bestaat dus een lineair verband. De punten met verschillende  $v$  liggen in het  $x''x'$ -diagram alle op een rechte. Ook tusschen  $x''_{v-1}$  en  $x'_v$  bestaat een lineair verband, n.l. (16). Zie fig. 3.

Hebben we een bepaalde  $x''_{n+1}$  en een bepaald aantal pannen, dan kunnen we in het diagram de samenstellingen op de verschillende pannen



door constructie gemakkelijk aangeven. Hebben we later een andere  $x'_{n+1}$  bij hetzelfde aantal pannen en dezelfde  $r$ , dan krijgen we een figuur die met de eerste gelijkvormig is. Het snijpunt van de  $x_v'', x_v'$  lijn met de diagonaal verplaatste zich, maar de richting der lijn bleef onveranderd. De nieuwe trapfiguur kunnen we door vermenigvuldiging uit de oude

verkrijgen. De verhoudingen  $\frac{x'_{n+1} - x_0''}{x_1' - x_0''}$  en  $\frac{x_v'' - x_0''}{x_1' - x_0''}$  blijven bij deze operatie onveranderd en dan blijft ook  $\sum_1^n \frac{x_v'' - x_0''}{x_1' - x_0''}$  onveranderd.

Stellen we

$$\frac{x'_{n+1} - x_0''}{x_1' - x_0''} = P \text{ en } \sum_1^n \frac{x_v'' - x_0''}{x_1' - x_0''} = \frac{\sum_1^n x_v'' - nx_0''}{x_1' - x_0''} = Q.$$

$x_1' - x_0''$  is volgens (16) gelijk aan  $-(kx_0'' + b)$ . De dubbele accenten kunnen we nu wel weer weglaten. Substitueeren we de aangegeven waarden van  $x'_{n+1}$  en  $\sum_1^n x_v$  in (40) dan verkrijgen we een differentiaalvergelijking waarin slechts nog  $x_0$  en  $t$  optreden — n.l. vergelijking (40a) blz. 70. Natuurlijk moet voor elk speciaal geval de getalwaarde van  $P$  en  $Q$  berekend of eventueel uitgemeten worden.

*Berekening van het verband tusschen  $x_n$  en  $x_0$  en  $\sum x_v$  en  $x_0$ .*

Stellen we  $\frac{r(1-k)}{r-1} = A$  dan volgt met behulp van (42):

$$\begin{aligned} x_1 - x_0 &= x_1 - x_0 \\ x_2 - x_1 &= A(x_1 - x_0) \\ &\dots \dots \dots \\ x_v - x_{v-1} &= A^{v-1}(x_1 - x_0) \\ &\dots \dots \dots \\ x_n - x_{n-1} &= A^{n-1}(x_1 - x_0) + \\ x_n - x_0 &= \frac{1 - A^n}{1 - A}(x_1 - x_0). \end{aligned}$$



Zoo ook:

$$x_v - x_0 = \frac{1 - A^v}{1 - A} (x_1 - x_0).$$

Sommatie over  $v$  geeft:

$$\sum_1^n x_v = nx_0 + \left\{ \frac{n}{1 - A} - \frac{A(1 - A^n)}{1 - A^2} \right\} (x_1 - x_0).$$

Stellen we  $\frac{1 - A^v}{1 - A} = S_v$  dan is dus:

$$x_n - x_0 = S_n (x_1 - x_0); \quad (43)$$

$$\sum_1^n x_v = nx_0 + \sum_1^n S_v (x_1 - x_0) = nx_0 + \left( \frac{n}{1 - A} - \frac{A}{1 - A} S_n \right) (x_1 - x_0). \quad (44)$$

Volgens (41) is voor den stationairen toestand:

$$(r - 1) (x_{n+1} - x_1) = r(1 - k) (x_n - x_0);$$

terwijl  $x_{n+1} = (1 - k)x_n - b.$

$$\text{Dus } (r - 1)(1 - k)x_n - b(r - 1) - (r - 1)x_1 = r(1 - k)x_n - r(1 - k)x_0;$$

$$x_1 = \frac{r(1 - k)}{r - 1} x_0 - b - \frac{1 - k}{r - 1} \cdot x_n;$$

$$x_1 - x_0 = -kx_0 - b - \frac{1 - k}{r - 1} (x_n - x_0).$$

Combinatie met (43) geeft:

$$x_1 - x_0 = -kx_0 - b - \frac{1 - k}{r - 1} S_n (x_1 - x_0);$$

$$\left( 1 + \frac{1 - k}{r - 1} S_n \right) (x_1 - x_0) = -kx_0 - b.$$

$$\text{Stel } 1 + S_n \frac{1 - k}{r - 1} = 1 + \frac{A}{r} S_n = \frac{1}{T}, \text{ dan is:}$$

$$(x_1 - x_0) = -T(kx_0 + b).$$

Substitutie in (44) geeft:

$$\sum_1^n x_v = nx_0 - T(kx_0 + b) \cdot \sum_1^n S_v. \quad (44a)$$

Substitutie in (43):

$$x_n - x_0 = -TS_n(kx_0 + b). \quad (43a)$$

Volgens (40) moeten we  $-(1-k)x_n + b$  in  $x_0$  uitdrukken:

$$\begin{aligned} -(1-k)x_n + b &= -(1-k) \{x_0 - TS_n(kx_0 + b)\} + b; \\ &= -x_0 + \{1 + TS_n(1-k)\} (kx_0 + b). \end{aligned} \quad (45)$$

Stellen we de cofactoren van  $kx_0 + b$  in (44a) en (45) resp.  $Q$  en  $P$ , dan gaat (40) over in:

$$l \frac{d}{dt} \{ (q+n)x_0 - Q(kx_0 + b) \} = -x_0 + P(kx_0 + b). \quad (40a)$$

Stel  $l(q+n) = m$ , d.i. de hoeveelheid vloeistof op tijd  $t$  in het toestel aanwezig. Noemen we die hoeveelheid voor  $t=0$   $M$ . De hoeveelheid die per tijdseenheid onttrokken wordt nemen we als eenheid. Dan is dus:

$$m = M - t \quad \text{en} \quad dt = -dm.$$

$$\frac{d}{dm} \{ mx_0 - lQ(kx_0 + b) \} = x_0 - P(kx_0 + b).$$

$$(m - lkQ) \frac{dx_0}{dm} = -P(kx_0 + b);$$

$$\frac{dx_0}{kP \left( x_0 + \frac{b}{k} \right)} = - \frac{dm}{m - lkQ}.$$

$$\log \frac{x_0 + \frac{b}{k}}{x_b + \frac{b}{k}} = -kP \log \frac{m - lkQ}{M - lkQ};$$

$$x_0 + \frac{b}{k} = \left( \frac{M - lkQ}{m - lkQ} \right)^{kP} \left( x_b + \frac{b}{k} \right). \quad (46)$$

$x_b$  is samenstelling in de kookflesch voor  $t=0$ .

$$P = 1 + (1 - k) S_n T; \quad T = \frac{1}{1 + \frac{A}{r} S_n}$$

$$P = \frac{1 + \frac{A}{r} S_n + \frac{r-1}{r} A S_n}{1 + \frac{A}{r} S_n} = \frac{1 + A S_n}{1 + \frac{A}{r} S_n}$$

$$Q = \frac{n - A S_n}{1 - A} \cdot T = \frac{n - A S_n}{(1 - A) \left(1 + \frac{A}{r} S_n\right)}$$

$$S_n = \frac{1 - A^n}{1 - A}; \quad A = \frac{(1 - k)r}{r - 1} = \frac{1 - k}{1 - \frac{1}{r}}$$

§ 21. Grensgevallen.

Voor  $r = \infty$  is  $A = 1 - k$ ;  $S_n = \frac{1 - (1 - k)^n}{k}$ ;

$$P_{r=\infty} = 1 + (1 - k) \cdot \frac{1 - (1 - k)^n}{k} = \frac{1 - (1 - k)^{n+1}}{k}$$

$$\begin{aligned} Q_{r=\infty} &= \lim_{r=\infty} \sum_{v=1}^n S_v = \frac{n}{k} - (1 - k) \cdot \frac{1 - (1 - k)^n}{k^2} = \\ &= \frac{nk - (1 - k) + (1 - k)^{n+1}}{k^2} = \frac{n + 1 - P_{r=\infty}}{k} \end{aligned}$$

Is  $k$  zeer klein en  $n$  niet al te groot, dan is  $P \sim n + 1$ . Bij de berekening van  $Q$  moeten we dan nauwkeuriger te werk gaan; we krijgen:

$$\begin{aligned} A S_n &\rightarrow (1 - k) \cdot \frac{1 - (1 - k)^n}{k} = \\ &= \frac{1 - k}{k} \left\{ nk - \frac{n(n-1)}{2!} k^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} k^3 \dots \right\} \\ Q &\rightarrow \frac{n - (1 - k) \left\{ n - \frac{n(n-1)}{2} k - \frac{n(n-1)(n-1)}{6} k^2 \dots \right\}}{k} = \\ &= \frac{nk + \frac{n(n-1)}{2} k(1 - k) - \frac{n(n-1)(n-2)}{6} k^2(1 - k)}{k} \rightarrow \frac{n(n+1)}{2} \end{aligned}$$

Voor  $n=0$  is  $S_n=0$  dus  $P=1$  en  $Q=0$ ; (46) gaat over in:

$$x_0 + \frac{b}{k} = \left(\frac{M}{m}\right)^k \left(x_b + \frac{b}{k}\right) \quad (47)$$

de vergelijking voor eenvoudige destillatie voor het geval dat  $x_0' = x_0''(1-k) - b$ .

Vergelijken we (46) en (47), dan kunnen we opmerken, dat  $P$  naar (45) aangeeft hoeveel maal het verschil in samenstelling van den damp die onttrokken wordt en de vloeistof in de kookflesch grooter is dan het verschil in samenstelling der coëxisterende fasen voor de vloeistof in de kookflesch.  $(m - lkQ_0)x_0$  is dat deel van den zwaren component in het toestel dat tijdens het proces aan verandering onderhevig is (als we ook van een stationaire toestand als begintoestand uitgaan), immers de waarde van  $blQ$  is onafhankelijk van  $x_0$  en dus van  $t$ .

### § 22. Berekening van $x_b$ .

We moeten nog aangeven waaraan  $x_b$  gelijk is. Daartoe stellen we voor een oogenblik, dat we op  $t = -\infty$  met  $\infty$  groote hoeveelheid in de kookflesch beginnen. Voor  $t=0$  zal de hoeveelheid  $lq$  geworden zijn, terwijl we de gemiddelde samenstelling  $x_d$  van alle vloeistof in het toestel voor  $t=0$   $x_d$  zullen noemen. We kunnen dan het verband tusschen  $x_0$  en  $x_d$  voor elke eindige waarde van  $t$  aangeven (zoolang  $q$  positief is) met behulp van (44a):

$$\sum_1^n x_v = nx_0 - Q(kx_0 + b);$$

immers steeds is:

$$l(q+n)x_d = lqx_0 + l \sum_1^n x_v = l(q+n)x_0 - lQ(kx_0 + b) \quad (48)$$

$$\left\{ (q+n) - kQ \right\} (kx_0 + b) = (kx_d + b)(q+n)$$

$$(kx_0 + b) = \frac{q+n}{q+n-kQ} \cdot (kx_d + b).$$

Voor  $t=0$ :

$$(kx_b + b) = \frac{q+n}{q+n-kQ} \cdot (kx_d + b). \quad (49)$$

De lim. hiervan voor  $r = \infty$  moet overeenstemmen met (34a);  $x_b$  komt overeen met  $x_{0\infty}$  uit (34a):

$$\begin{aligned} n - kQ_{r=\infty} &= n - n - 1 + P_{r=\infty} = -1 + \frac{1 - (1 - k)^{n+1}}{k} = \frac{1 - k - (1 - k)^{n+1}}{k}; \\ &= \frac{1 - k - 1 + (n + 1)k - \frac{(n + 1) \cdot n}{1 \cdot 2} k^2 + \dots}{k}; \\ &= n - \frac{(n + 1)n}{1 \cdot 2} k + \frac{(n + 1)n(n - 1)}{3!} k^2 \dots \end{aligned}$$

Dit moet vergeleken worden met:

$$\frac{1 - e^{-kn}}{k} = n - \frac{n^2 k}{2!} + \frac{n^3 k^2}{3!} \dots$$

Voor groote  $n$  vinden we dus inderdaad goede overeenstemming.

$$(kx_b + b)_{r=\infty} = \frac{q + n}{q + \frac{(1 - k) - (1 - k)^{n+1}}{k}} (kx_a + b).$$

§ 23. *Berekening van samenstellingen voor de rectificatie van neon uitgevoerd in September 1933.*

We zullen bij deze rectificatie, die in het geheel 92 uur achtereen werd voortgezet, drie perioden onderscheiden:

1e periode. Gedurende 18 uur wordt met gesloten kolom gerectificeerd.

2e periode. Gedurende 64 uur daaraanvolgend wordt gerectificeerd met (gem.)  $r = 57.6$ .

3e periode. Gedurende 10 uur wordt wederom met gesloten kolom gerectificeerd.

a. Berekening van de samenstellingen aan de uiteinden der kolom aan het einde der 1e periode.

Voor  $k$  en  $b$  zullen we de reeds bij de berekening van den instel-tijd gebruikte waarden nemen. We zouden van formules (34a) en (36) gebruik kunnen maken, om  $x_{0\infty}$  en  $x_{n\infty}$  te bepalen, en dan met (35) de bereikte waarden van  $x_0$  en  $x_n$  kunnen berekenen. Tegen de toepassing van (34a) bestaat hier echter een bezwaar. De omstandigheden



waren bij deze rectificatie nog eenigszins anders dan bij het in de afleiding van (34a) en (49) veronderstelde geval. De 60 pannen hadden n.l. niet alle denzelfden inhoud. De bovenste 30 pannen hebben naar schatting elk een inhoud van 2 cm<sup>3</sup>, de benedenste 30 van 1 cm<sup>3</sup>. De totale hoeveelheid vloeistof in het toestel bedroeg rond 300 cm<sup>3</sup>. In plaats van (34a) nemen we het analogon van (49). In dit geval treedt dan in plaats van vergelijking (44a) en (48), als we het aantal pannen weer  $n$  stellen en  $l = 1$  cm<sup>3</sup> nemen:

$$2 \sum_1^n x_\nu - \sum_1^{n/2} x_\nu = 2 n x_0 - 2 Q_{60} (kx_0 + b) - \frac{n}{2} x_0 + Q_{30} (kx_0 + b), \quad (44b)$$

en

$$\begin{aligned} \left( q + \frac{3}{2} n \right) x_d &= q x_0 + 2 \sum_1^n x_\nu - \sum_1^{n/2} x_\nu; \\ &= \left( q + \frac{3}{2} n \right) x_0 + 2 Q_{60} (kx_0 + b) + Q_{30} (kx_0 + b); \end{aligned}$$

$$\left( q + \frac{3}{2} n \right) (kx_d + b) = \left\{ \left( q + \frac{3}{2} n \right) - k(2 Q_{60} - Q_{30}) \right\} (kx_0 + b) \quad (49a)$$

$$q + \frac{3}{2} n = 300 \quad k = 0.01961 \quad b = 0.000082.$$

Voor  $r = \infty$ :

$$kQ_{r=\infty} = n + 1 - P_{r=\infty}; \quad P_{r=\infty} = \frac{1 - (1 - k)^{61}}{k} = 35.76;$$

$$2 kQ_{r=\infty} = 122 - 71.52 = 50.48.$$

$$P_{r=\infty} = \frac{1 - (1 - k)^{34}}{k} = 23.40;$$

$$kQ_{30} = 31 - 23.40 = 7.60.$$

Voor  $r = \infty$ ;  $t = 0^1$ ) is  $x_d = x_a$ ;  $x_0 = x_b$ .

$$300 (kx_a + b) = 257.12 (kx_b + b).$$

Stel  $x_a = 0.09$ ;  $b$  is te klein om rekening mee te houden.

$$x_b = \frac{300}{257.12} x_a = 1.168 x_a = 0.1051.$$

<sup>1)</sup> Het begin der rectificatie is n.l. volgens de gebruikte terminologie bij  $t = -\infty$  gelegen.

Volgens (45) is  $x_0 - x_{n+1} = P(kx_0 + b)$ .

Voor  $t=0$ ,  $r=\infty$ ,  $n=60$ :

$$\begin{aligned} x_b - x_{61} &= 35.76 (0.01961 x_b + b); \text{ voor } x_b = 0.1051 \\ &= 0.70123 \times 0.1051 + 35.76 \times 0.000082 = 0.0766. \\ x_{61} &= 0.1051 - 0.0766 = 0.0285. \end{aligned}$$

Als de stationaire toestand benaderd is tot op  $\frac{1}{4.74}$ , zal de samenstelling der lichte fractie

$$0.0285 + \frac{0.0766}{4.74} = 0.0447$$

moeten zijn.

De door weging bepaalde samenstelling bedroeg 0.045. De aangegeven waarde van  $k$ , die berekend werd in de veronderstelling, dat de pannen evenals bij de rectificatie van October 1930 voor 53 % efficient waren, geeft ook hier de juiste waarde voor de samenstelling der lichte fractie.

Ook  $x_b$  had aan het einde der 1e periode de stationaire toestand nog niet bereikt, maar is daarvan naar schatting (zie blz. 64) nog  $\frac{1}{3}(x_n - x_{n\infty}) = 0.0054$  verwijderd. We vinden dus voor de  $x$  der kookflesch aan het eind der 1e periode  $x_b = 0.100$ . D. i. tevens de samenstelling aan het begin van de 2e periode. Berekenen we dezelfde  $x$  met behulp van (49a) in de veronderstelling, dat we van een quasi-stationaire toestand uitgaan, terwijl we  $x_a = 0.090$ ,  $k = 0.01586$ ;  $b = 0.000442$  nemen,  $r = 57.6$  stellen en de waarden van  $n$  en  $q$  op 60 en 210 laten, dan vinden we, zooals we meteen zullen zien, dezelfde waarde voor  $x_b$ .

b. Berekening van de verandering van de samenstelling in de kookflesch gedurende de 2e periode.

Het rectificatieproces speelt zich gedurende het latere gedeelte van de 2e periode en gedurende de 3e periode, in een ander interval van samenstellingen af, dan gedurende de 1e periode.

Daar de samenstelling der lichtste fractie volgens weging 0.045, die der zwaarste fractie 0.287 bedroeg, leggen we de rechte, die de even-

wichtskromme in het  $x'', x'$  diagram vervangt, door de punten waarvoor  $x'' = 0.1$  en  $x'' = 0.2$ , waarbij  $x'$  bepaald wordt door

$$\frac{x'}{1-x'} = \frac{1}{1.023} \cdot \frac{x''}{1-x''}$$

Substitutie van  $x'' = 0.1$  geeft  $x' = 0.097972$ , van  $x'' = 0.2$   $x' = 0.196386$ . De vergelijking der evenwichtslijn is dan:

$$x' = 0.98414 x'' - 0.000442.$$

$$x'' - x' = 0.01586 x'' + 0.000442 = kx'' + b.$$

$$\frac{b}{k} = 0.02819.$$

We zullen nu beginnen met volgens vergelijking (49a) te berekenen welke waarde  $x_b$  voor de boven aangegeven waarden van  $k$  en  $b$  moet hebben. Daarbij moeten we  $x_d = 0.090$  nemen. We stellen  $r = 57.6$ . Daarna passen we vergelijking (46) toe.

$$P = \frac{1 + AS_n}{1 + \frac{AS_n}{r}}; \quad A = \frac{(1-k)r}{r-1} = \frac{0.98414 \times 57.6}{56.6} = 1.00152.$$

Voor  $n = 60$ :

$$S_n = \frac{1 - A^n}{1 - A} = 62.77; \quad AS_n = 62.86^5; \quad \frac{AS_n}{r} = 1.0914;$$

$$P = \frac{63.865}{2.0914} = 30.537; \quad kP = 0.4843.$$

$$Q = \frac{n - AS_n}{(1-A)\left(1 + \frac{AS_n}{r}\right)} = \frac{2.865}{0.00152 \times 2.0914} = 901.26; \quad kQ = 14.294.$$

Voor  $n = 30$ :

$$S_n = 30.671; \quad AS_n = 30.718; \quad \frac{AS_n}{r} = 0.5333.$$

$$Q = \frac{0.718}{0.00152 \times 1.533} = 309.$$

$$(2Q_{60} - Q_{30}) = 1802 - 309 = 1493;$$

$$k(2Q_{60} - Q_{30}) = 0.01586 \times 1493 = 23.70.$$

Volgens (49a) is:

$$\left(q + \frac{3}{2}\right) (kx_d + b) = \left\{ q + \frac{3}{2} n - k(2Q_{60} - Q_{30}) \right\} (kx_0 + b).$$

$$q + \frac{3}{2} n = 300; \quad x_d = x_a = 0.090; \quad x_0 = x_b.$$

$$300 \left(x_a + \frac{b}{k}\right) = (300 - 23.70) \left(x_b + \frac{b}{k}\right).$$

$$x_b = \frac{300}{276.3} \times 0.090 + \frac{23.7}{276.3} \times 0.0282 = 0.100.$$

Deze waarde stemt overeen met de op blz. 75 berekende. We hebben in de berekening dus goede aansluiting tusschen de twee eerste perioden van het rectificatieproces. Passen we nu (46) toe, daarbij in plaats van enkel  $Q$  echter  $2Q_{60} - Q_{30}$  nemend, om met de bijzondere constructie der kolom rekening te houden. ( $l=1$ ,  $M=300$ ,  $m=90$ ).

$$x_0 + \frac{b}{k} = \left(\frac{300 - 23.70}{90 - 23.70}\right)^{0.4843} \left(x_b + \frac{b}{k}\right);$$

$$x_0 + 0.0282 = \left(\frac{276.30}{66.30}\right)^{0.4843} (x_b + 0.0282);$$

$$x_0 = 1.996 x_b + 0.0282.$$

$$x_b = 0.100.$$

$$x_0 = 0.228.$$

De concentratie in de kookflesch aan het eind der 2e periode is dus 0.228. Voor we nu de samenstelling aan het eind der 3e periode berekenen, willen we nog nagaan, wat de maximale waarde van  $x_0$  is. Deze zou bereikt zijn, als we in de 1e en 2e periode  $r = \infty$  hadden kunnen nemen.

$$kP_{r=\infty} = 1 - (1 - k)^{61} = 1 - (0.98414)^{61} = 0.6229;$$

$$\frac{kP}{kP_{r=\infty}} = \frac{0.4843}{0.6229} = 0.777,$$

$kP$  was dus gedurende de 2e periode 22% van de grenswaarde voor  $r = \infty$  verwijderd.

$$kQ_{r=\infty} = n + 1 - P_{\infty} = 61 - \frac{0.6229}{0.01586} = 61 - 39.26 = 21.74.$$

$$kQ_{r=\infty} = 31 - \frac{0.39079}{0.01586} = 31 - 24.64 = 6.36.$$



$$\left( 2kQ_{60} - kQ_{30} \right)_{r=\infty} = 43.48 - 6.36 = 37.12.$$

$2kQ_{60} - kQ_{30}$  is nagenoeg evenredig met de hoeveelheid zware component, die de kolom minder bevat dan bij vulling met vloeistof van gemiddelde samenstelling. Voor  $r = \infty$  is deze hoeveelheid ruim 1.5 maal zoo groot als voor  $r = 57.6$ . Dit stemt behoorlijk overeen met de eerder gemaakte schatting (blz. 63), dat na de 1e periode de  $x$  der kookflesch zijn eindwaarde voor stationairen toestand tot op  $\sim \frac{1}{3}$  zou hebben bereikt.

Berekenen we de maximale waarde van  $x_0$ .

De insteltijd is dan oneindig lang.  $x_b = 0.1051$  (zie blz. 74).

$$x_0 + \frac{b}{k} = \left( \frac{300 - 37.12}{90 - 37.12} \right)^{0.6229} \left( x_b + \frac{b}{k} \right);$$

$$x_0 + 0.0282 = \left( \frac{262.88}{52.88} \right)^{0.6229} (0.1051 + 0.0282);$$

$$x_0 + 0.0282 = 2.71 \times 0.1333 = 0.361;$$

$$x_0 = 0.333.$$

c. Berekening van de verandering der samenstelling in de kookflesch gedurende de 3e periode der rectificatie.

Met behulp van de door ons gemaakte veronderstelling zijn aan het einde van de 2e periode  $x_0$  en de verdeling van den zwaren component over de kolom geheel gedefinieerd. We kunnen met behulp van (49a) de gemiddelde  $x$   $x_d$  berekenen, en ook nagaan welke waarde  $x_0$  zal aannemen, wanneer we, door voortgezette rectificatie van de bestaande verdeling overgaan op de stationaire verdeling voor  $r = \infty$ .

We veronderstellen, wat ook inderdaad het geval was, dat de kookflesch aan het begin der 3e periode reeds practisch leeg was.

$$\left( q + \frac{3}{2} n \right) (kx_d + b) = \left\{ q + \frac{3}{2} n - k(2Q_{60} - Q_{30}) \right\} (kx_0 + b).$$

$q = 0$ ; als  $x_d$  gelijk blijft, blijft natuurlijk ook  $kx_d + b$  gelijk.  $x_0$  aan het begin der 3e periode stellen we  $x_{01}$ .

$x_0$  voor  $r = \infty$  en  $t = \infty$  zij  $x_{02}$ .

$$(kx_{02} + b) \left\{ \frac{3}{2} n - k \left( 2Q_{60} - Q_{30} \right) \right\}_{r=\infty} = (kx_{01} + b) \left\{ \frac{3}{2} n - k \left( 2Q_{60} - Q_{30} \right) \right\}_{r=57.6};$$



$$(kx_{02} + b) (90 - 37.12) = (kx_{01} + b) (90 - 23.70);$$

$$52.88 (x_{02} + 0.0282) = 66.30 (x_{01} + 0.0282);$$

$$x_{02} = \frac{66.30}{52.88} x_{01} + \frac{13.42 \times 0.0282}{52.88} = 1.254 x_{01} + 0.0072.$$

Stel  $x_{01} = 0.228$  (zie blz. ??).

$$x_{02} = 0.294.$$

Tenslotte moeten we nu nog nagaan in hoeverre de stationaire toestand na 10 uur rectificeeren met gesloten kolom benaderd kan zijn.

Daartoe maken we gebruik van vergelijking (35) voor het bijzondere geval dat  $q = 0$  en  $\nu = 0$  (zie blz. 49 en 59). Vergelijking (35) gaat dan in 1e benadering over in de vergelijking:

$$x_{0x} - x_0 = C_1 \sin \varphi_1 e^{-\alpha_1 t}; \quad z_1 = \frac{\pi^2}{n^2} + \frac{k^2}{4} \text{ (zie blz. 60).}$$

$$n = 60; \quad k = 0.01586; \quad \alpha_1 = 0.00280^5.$$

$$\theta = \frac{r}{l} t \text{ min.}; \quad r = 3; \quad l = 1.5 \text{ (gem. waarde)}^1).$$

$$x_{0x} - x_0 = C_1 \sin \varphi_1 \cdot e^{-0.00561 t}.$$

10 uur later is

$$x_{0x} - x_0 (t + 600) = C_1 \sin \varphi_1 \cdot e^{-0.00561 t} \cdot e^{-3.37}.$$

$$\frac{x_{0x} - x_0 (t)}{x_{0x} - x_0 (t + 600)} = \frac{1}{e^{3.37}} = \frac{1}{29}.$$

Het verschil tusschen  $x_{0x}$  en  $x_0$  dat 0.066 bedroeg is tot op  $\frac{1}{29}$  ingekrompen. De eindtoestand is practisch bereikt. De  $x$  der zware fractie moet 0.29 zijn.

Het resultaat stemt met wat door weging gevonden werd, n.l.  $x = 0.287$ , eigenlijk boven verwachting goed overeen. Is echter aan den eenen kant het theoretisch proces voor de 2e periode (zie blz. 66) wat

<sup>1)</sup> Deze waarde van  $l$  is iets te gunstig, nemen we  $l = 2$  dan is ze zeker te ongunstig. We vinden dan:

$$\frac{x_{0x} - x_0 (t)}{x_{0x} - x_0 (t + 600)} = \frac{1}{e^{2.52}} = \frac{1}{12.4}$$

Het resultaat blijft voor de samenstelling der zware fractie practisch hetzelfde.

te ongunstig genomen, aan den anderen kant zijn de theoretische condities nooit geheel verwezenlijkt, inzonderheid is het drukverschil aan de uiteinden der kolom niet geheel constant en varieert dientengevolge de hoeveelheid in pannen en kookflesch een weinig, wat de rectificatie natuurlijk ongunstig moet beïnvloeden.

De concentratieverbetering t. o. v. normaal neon, waar de rectificatie mee werd aangevangen, bedraagt  $0.290 - 0.090 = 0.200$ ; terwijl de theoretische maximale (zie blz. 78)  $0.333 - 0.090 = 0.243$  bedraagt.

De bereikte scheiding bedraagt  $0.287 - 0.045^5 = 0.241^5$ . De theoretische maximale (bij een efficiëntie van 53 % voor elke pan)  $0.333 - 0.0285 = 0.304^5$  (zie blz. 75). Er werd dus 80 % van de theoretisch maximale scheiding bereikt.

## C. PROEFONDERVINDELIJK GEDEELTE.

### HOOFDSTUK V.

#### Gedeeltelijke scheiding van neonisotopen door rectificatie.

§ 24. *Beteekenis der gevolgde methode van scheiding in het bijzonder voor Ne en H<sub>2</sub>.*

Reeds in hoofdstuk I is gebleken, dat in vergelijking met andere stoffen, de omstandigheden voor gedeeltelijke scheiding door destillatie of rectificatie bij neon bijzonder gunstig zijn, daar de smelttemperatuur belangrijk kleiner is dan de karakteristieke temperatuur ( $\theta$ ), de verhouding van de massa's der afzonderlijke isotopen 0.1 van de eenheid afwijkt en de natuurlijke mengverhouding der isotopen 1:10, dus niet al te klein is. Prof. Dr. O. STERN had ten behoeve van dit onderzoek een schatting gemaakt van het dampspanningsverschil der isotopen Ne<sup>20</sup> en Ne<sup>22</sup>, en aangetoond, dat dit voor de temperatuur van het tripelpunt (24.6° K.), bij aanwezigheid van nulpuntsenergie, 3 à 4 % kon bedragen, en bij afwezigheid daarvan zelfs 8 à 9 %<sup>1)</sup>. Toen dit onderzoek werd aangevangen, kon men met vertrouwen zeggen, dat voor Ne de omstandigheden het gunstigst waren, daar nog geen H<sub>2</sub>-isotoop bekend was, en het zelfs door het onderzoek van STERN en VOLMER zeer waarschijnlijk was geworden, dat, indien er al een H<sub>2</sub>-isotoop bestond, de concentratie daarvan zeer gering moest zijn<sup>2)</sup>. Thans, nu het tamelijk wel vaststaat, dat de verhouding der isotopen H<sup>2</sup>:H<sup>1</sup> in gewoon water nagenoeg 1:5000 bedraagt<sup>3)</sup>, heeft Ne, al is dan ook het dampspanningsverschil der isotopen veel kleiner, nog het voor rectificatie zeer belangrijke voordeel, dat de natuurlijke mengverhouding der isotopen veel gunstiger is.

<sup>1)</sup> Daarbij nam STERN  $\delta = 52$ , naar een schatting met behulp van de smeltpuntsformule van LINDEMANN, waardoor zijn gegevens niet geheel in overeenstemming zijn met de in Tabel I, § 8 vermelde waarden van  $p_1 : p_2$ .

<sup>2)</sup> O. STERN en M. VOLMER, *Ann. d. Phys.* (4) 59, 225, 1919.

<sup>3)</sup> W. BLEAKNEY en A. J. GOULD, *Phys. Rev.* 44, 265, 1933.

Dat, ondanks het feit dat voor en na ook zeer zorgvuldige rectificaties aan andere stoffen en verbindingen dan Ne en  $H_2$  uitgevoerd, geen positief resultaat opleverden<sup>1)</sup>, rectificatie in vergelijking tot andere methoden toch een zeer belangrijk middel kan zijn tot gedeeltelijke ontmenging van isotopen, is te verwachten volgens theoretische beschouwingen, zooals in de hoofdstukken I en II is beschreven, en bewijzen de door ons bereikte resultaten. De oorzaak van mislukking in andere gevallen ligt in eerste instantie naar alle waarschijnlijkheid daarin, dat de dampspanningsverschillen der isotope stoffen te klein waren, zooals meer nauwkeurige analyse met behulp van formule (10) in hoofdstuk I kan doen blijken.

Voor Ne en  $H_2$  is rectificatie een ontmengingsmethode die in effectiviteit met elke andere kan wedijveren. Brengt zij niet aanstonds een nagenoeg volkomen scheiding tot stand, zooals de methode der massaspectrografische analyse<sup>2)</sup>, en voerde zij aanvankelijk nog niet zoo snel tot belangrijke ontmengingen als de methode van samengestelde diffusie, die door HERTZ en zijn medewerkers is ontwikkeld<sup>3)</sup>, de opbrengst is bij rectificatie veel grooter. Alleen scheiding door electrolyse overtreft — in het geval van  $H_2$  — voor geringe concentraties de rectificatie, daar ze met eenvoudiger hulpmiddelen kan worden uitgevoerd.

De eerste rectificatie van Ne werd door ons uitgevoerd in Mei 1930. Reeds aanstonds werd het waarschijnlijk, dat hier langs dezen weg resultaat te bereiken viel. Intusschen bestond omtrent de zuiverheid der verkregen proefmonsters van verschillende dichtheid niet voldoende zekerheid.

Toen echter bij herhaling der rectificatie in October 1930 grooter samenstellingsverschillen in denzelfden zin werden bereikt, en ook omtrent de zuiverheid van het gas en de betrouwbaarheid der gasdichtheidsbepalingen zekerheid was verkregen, kwam de bruikbaarheid der gevolgde methode vast te staan.

<sup>1)</sup> Bijzonder vermeldenswaard is in dit opzicht het werk van GRIMM en BRAUN: H. G. GRIMM, *Zs. f. phys. Chem.* B 2, 181, 1929.

H. G. GRIMM en L. BRAUN, *Zs. f. phys. Chem.* B 2, 200, 1929.

<sup>2)</sup> K. P. JAKOWLEW, *Zs. f. Phys.* 63, 114, 1929; 64, 378, 1930.

M. L. OLIPHANT, E. S. SHRE en B. M. CROWTHER, *Nature*, 133, 377, 1934.

<sup>3)</sup> G. HERTZ, *Naturwiss.* 26, 493, 1932; *Zs. f. Phys.* 79, 108, 1932.

H. HARMSSEN, *Zs. f. Phys.* 82, 589, 1933.



§ 25. Het eerste rectificatie-toestel, gebruikt bij de rectificaties in 1930.

Dit toestel, afgebeeld in fig. 4, is ontworpen door G. J. FLIM, bedrijfschef van het cryogeen laboratorium.

Het bestaat in hoofddeelen uit een toren  $C$  met 19 pannen van eenvoudige constructie, een condensator  $R_H$  met verdampingsspiraal  $S_p$ , waarin vloeibare  $H_2$  verdampt werd, en een kookflesch  $B$ , tegen wier bodem een stookspiraal  $S_2$  was gelegd. Het geheele toestel was geplaatst in een vacuumglas van bijna 90 cm diepte, met een inwendigen diameter van bijna 90 mm.

Het neon wordt in gasvorm toegevoerd door  $I_{Ne}$ , condenseert tegen den wand van  $R_H$ , druppelt op de bovenste pan, en vloeit van deze door de overlooppijpjes naar de lagere pannen en tenslotte in de kookflesch. Als het geheele toestel gevuld is, bevat het  $\sim 700 \text{ cm}^3$  vloeistof; elk der pannen heeft een inhoud van  $5 \text{ cm}^3$ . Gedurende de rectificatie wordt met behulp der stookspiraal  $S_2$  vloeistof in  $B$  verdampt. De damp gaat onder de klok door en stijgt door de vloeistof der 1e pan omhoog, is daar in uitwisseling met de vloeistof, waarbij ze een gedeelte van de minder vluchtige component afgeeft, en stijgt dan op naar de volgende pan. Daar herhaalt zich hetzelfde proces. De damp die van de bovenste pan opstijgt condenseert tegen  $R_H$  en vloeit terug. Van elke pan beweegt zich de vloeistof naar de daaronder liggende pan door het overlooppijpje. De rectificatie vindt zooveel mogelijk in de buurt

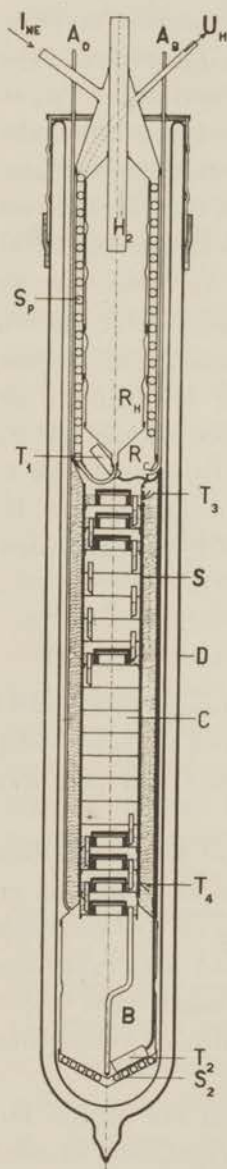


Fig. 4.

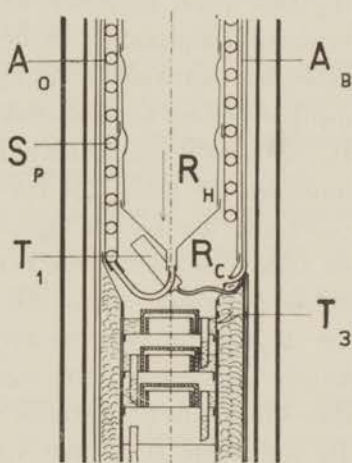


Fig. 4a.



van het tripelpunt plaats (bij  $24.6^\circ \text{K}$ ), teneinde van een zoo groot mogelijk samenstellingsverschil tussehen de coëxisterende fasen te profiteeren. De druk in de condensatieruimte  $R_C$  wordt via  $I_{Ne}$  gemeten. Het drukverschil is met een oliemanometer doorlopend te controleeren.  $A_0$  en  $A_B$  doen dienst als boven- en benedenaftap. Tegen het benedeneinde der verdampingsspiraal  $S_p$ , en in de kookflesch, zijn heliumthermometers aangebracht, voornamelijk om bij de vulling van dienst te zijn. De bovenste dient tevens om te voorkomen, dat, bij eventueele aanwezigheid van He of  $\text{H}_2$  in de condensatieruimte  $R_C$ , zich vast neon tegen  $R_H$  vormt. Aan de uiteinden der kolom zijn thermo-elementen  $T_3$  en  $T_4$  aangebracht, om den voortgang der koeling tijdens de vulling beter te kunnen controleeren, en tijdens de rectificatie het temperatuurverschil aan de uiteinden der kolom te kunnen meten. De kolom is omgeven door een stookspiraal  $S_1$ , om de vloeistof erin, na het beëindigen der rectificatie, afzonderlijk te kunnen verdampen. De condensator wordt, door indruppelen van  $\text{H}_2$  door de buis in het centrum van den kop van het toestel, koud gehouden. De verdampte  $\text{H}_2$  verlaat via  $S_p$  door  $U_H$  het toestel<sup>1)</sup>.

### § 26. Zuivering van het gebruikte gas.

Al het door ons gebruikte gas werd ons ter beschikking gesteld door de firma PHILIPS te Eindhoven. Wij zijn de firma en haar hoofd-ingenieur chem. docts. H. FILIPPO ten zeerste dankbaar voor deze zeer gewaardeerde schenking.

Zullen rectificaties succes kunnen hebben, dan moet het te gebruiken gas van te voren zorgvuldig gezuiverd zijn. Bij Ne moet er speciaal op gelet worden dat het gas eenerzijds slechts weinig  $\text{N}_2$  en Ar, anderzijds slechts weinig He en  $\text{H}_2$  bevat. De eerste twee kunnen licht aanleiding geven tot verstopping der nauwe overlooppijpjes. De laatste twee hoopen zich op in de condensatorruimte  $R_C$  en belemmeren dan de voortzetting der vulling.

Behalve zuivering is natuurlijk ook zuiver bewaren van het gas van groot belang. Gashouders afgesloten door olie zijn daarvoor, zelfs wanneer het gas slechts enkele weken behoeft te staan, ongeschikt. Daarom bewaren wij het gas zooveel mogelijk in bussen.

<sup>1)</sup> Voor nadere gegevens omtrent materiaal zie Comm. Leiden N<sup>o</sup>. 213a, § 3.

We ontvingen ons gas als Ne-He mengsel met (hoofdzakelijk)  $N_2$  als verontreiniging. Het werd gezuiverd door het in tegenstroom langs een met vloeibare  $H_2$  gekoelde spiraal te voeren. Ne en  $N_2$  vrozen daarbij uit, een He-Ne mengsel (met nog eenige  $H_2$ ) stroomde door. Deze zuivering werd herhaald en voortgezet, totdat het gas minder dan 1%  $N_2$ , en slechts zeer weinig He en  $H_2$  meer bevatte.

De 1e rectificatie werd uitgevoerd eenige dagen na de laatste zuivering, op 13 Mei 1930. Wij zullen van deze 1e rectificatie, hoewel de resultaten er van niet geheel bevredigend waren, wegens onvoldoende zekerheid omtrent de zuiverheid der voor gasdichtheidsbepaling gebruikte gasmonsters, een meer nauwkeurige beschrijving geven, omdat daarbij een goed beeld van het rectificatieproces, en van de typische moeilijkheden in dit bijzonder geval, wordt verkregen.

#### § 27. Neonrectificatie op 13 Mei 1930.

Het rectificatietoestel was daags te voren gekoeld geworden, door vloeibare lucht in de  $H_2$ -ruimte ( $R_H$ ) te laten verdampen. Daarmee werd na 3 uur koeling bereikt, dat de temperatuur der kolom tot op  $-100^\circ C$  verlaagd werd. Dinsdagmorgen was de temperatuur aan de kolom nog  $-30^\circ C$ . Deze werd, voordat met  $H_2$  gekoeld kon worden, nog weer verlaagd. Gedurende de koeling stond de neonruimte in directe verbinding met een der gashouders met neon. De ruimte tusschen het eigenlijke toestel en het vacuumglas was tevoren met neon gevuld geworden en afgesloten.

Dinsdag 9<sup>h</sup>30 begon de koeling van het toestel met vloeibare  $H_2$ . De gasthermometer, die tegen het onderste gedeelte van de verdampings-spiraal der  $H_2$ -ruimte gelegd is, wees zeer spoedig de temperatuur van het kookpunt van neon ( $-245.9^\circ C$ ) aan. De gasthermometer in de kookflesch (op den bodem gelegen) bleef nog langen tijd bijna constant. Van de 2 thermo-elementen begon het bovenste vrij spoedig de temperatuur van vloeibaar neon van 1 atm. aan te wijzen. Het benedenste gaf eerst een vrij langzame, dan na ongeveer 2 uur een snelle daling der temperatuur aan. De pannen waren toen gevuld, en de vloeistof begon op den bodem der kookflesch te druppelen, zooals bleek uit de aanwijzing van den gasthermometer daar ter plaatse. Tot op dat oogenblik was in het afkoelings- en condensatieproces  $\pm 300$  l Ne betrokken

geworden. De resteerende 600 à 700 l kon nu snel tot condenseeren gebracht worden. Tegen 12 uur was alle gas in het toestel getrokken.

Voor de koeling van het toestel en de condensatie van het neon waren 14 l vloeibare  $H_2$  noodig geweest. Tijdens de vulling behoefde geen He uit de condensatieruimte gepompt te worden. Ook verschilde aan het eind der vulling de temperatuur, die de bovenste gashermometer aanwees, weinig van  $-246^\circ C$ . Veel He was dus zeker niet meer aanwezig. Eerst werd nu langzaam 8 l gas afgepompt. Daar de ruimte boven de bovenste pan, waar de condensatie plaats heeft en het He zich moet verzamelen, naar schatting een volume heeft van 150 à 200  $cm^3$ , kan het He dan wel al goeddeels verwijderd zijn. Toch werd daarna, na eenigen tijd doorkoken, nog een 20 l gas in een der gashouders teruggetrokken, en deze hoeveelheid door middel van een kwikventiel van het gas in het toestel gescheiden gehouden.

De eigenlijke rectificatie duurde van 14<sup>h</sup> tot 17<sup>h</sup>30. Daarbij werd er naar gestreefd de temperatuur van het neon in de buurt van  $-248.4^\circ C$  te houden, door zooveel  $H_2$  te laten doorstroomen, dat de dampspanning van het neon in den condensator ongeveer 36 cm bleef. Door de stookspiraal aan den bodem der kookflesch lieten we aanvankelijk een stroom van bijna 0.3 amp. gaan (de weerstand ervan bedraagt bij  $-248^\circ C$  nagenoeg 30  $\Omega$ ). De stroom werd echter al spoedig verminderd tot 0.15 amp., en dan telkens tijdelijk verhoogd als de temperatuur boven opliep, om het drukverschil aan de uiteinden der kolom zooveel mogelijk constant te houden. Dit hielp echter weinig. Het drukverschil werd met een oliemanometer gemeten, en bedroeg gemiddeld naar schatting 8 à 9 cm olie (s.g. olie 0.95).

Ook door regeling van de doorgevoerde hoeveelheid  $H_2$  kon, met de gebezigde hulpmiddelen, een constant drukverschil niet naar bevrediging verwezenlijkt worden. Bij het aankoppelen van een nieuwe bol met vloeibare  $H_2$  kon niet vermeden worden, dat de temperaturen opliepen, en de druk in de condensatorruimte bij tussenpoozen hooger was dan in de kookflesch. Dit bezwaar werd bij de eerstvolgende rectificaties goeddeels ondervangen door het tussenplaatsen van een hulpbol met vlotter, die dan voortdurend met het toestel verbonden bleef, en op geregelde tijden zelf bijgevuld werd; of ook door het gebruiken van groote  $H_2$ -reservoirs met een inhoud van 15 l.



Een eerste neon-proefmonster ( $\pm 500 \text{ cm}^3$ ) werd te 14<sup>h</sup> afgetapt door  $A_B$ . Het neon stroomde daarbij langzaam in de gasdichtheidsballon 2. De rectificatie met gesloten kolom werd daarna voortgezet tot 17<sup>h</sup>30. Dan wordt opnieuw een hoeveelheid neon door  $A_B$  onttrokken en ditmaal in een 4 l bol geborgen. De  $H_2$ -koeling wordt stopgezet. Eerst wordt de kolom leeg gestookt met behulp van een stroom van 0.8 amp. door  $S_1$  ( $30 \Omega$ ). Dit gas wordt als lichte fractie in een afzonderlijk reservoir geborgen (hoeveelheid  $\pm 130 \text{ l}$ ). Het oogenblik dat de temperatuur beneden aan de kolom (met het thermo-element gemeten) hooger dan  $-246^\circ \text{C}$  werd, was ook aan den bovensten gasthermometer goed waar te nemen, daar deze toen een sterke stijging vertoonde. De verdamping wordt, als de kolom leeg is, voortgezet door zowel door  $S_1$  als  $S_2$  een stroom van 0.8 amp. te zenden. Nadat nog ongeveer 500 l verdampt was, werd een laatste (zwaar) proefmonster afgezonderd in een 4 l bol. De kookflesch was toen nog goeddeels met vloeistof gevuld. De geheele verdamping duurde  $1\frac{1}{2}$  uur.

Met de achtereenvolgens genomen proefmonsters werden resp. de gasdichtheidsballons 2, II en I gevuld. Ballon 2 onmiddellijk uit het rectificatietoestel, ballon II en I met de middelste fracties verkregen bij gefractioneerde verdamping, na condensatie van de betreffende proefmonsters. Als vloeistof bevatte de minst vluchtige fractie nog eenige vlokken ( $N_2$ ), terwijl de dampspanning boven het vaste neon bij  $20^\circ \text{K}$  in beide gevallen iets (1 à 2 mm) te hoog was; wat echter zonder meer nog geen aanwijzing voor aanwezigheid van vluchtiger gas is.

De dichtheid van het gas (bij  $0^\circ \text{C}$  en 1 atm.) in de verschillende ballons werd bepaald <sup>1)</sup>:

ballon 2	.....	$S_{0,2} = 0.0008945$
ballon II	.....	$S_{0,II} = 0.0008982$
ballon I	.....	$S_{0,I} = 0.0009023.$

We zien uit het bovenstaande, dat het gas in ballon 2 ongeveer 0.7% te licht is, daar het, als het zuiver geweest was, op weinig na de dichtheid van normaal neon (n.l.  $S_{0,n} = 0.00089990$ ) zou moeten gehad hebben.

<sup>1)</sup> Voor nadere gegevens omtrent de gasdichtheidsbepaling zie blz. 92 en 93.

Het verschil in dichtheid van de vullingen van II en I is 0.0000041, het relatieve dichtheidsverschil  $\frac{S_{0,I} - S_{0,II}}{S_{0,n}} = 0.0046$ , bijna een half procent. Daar het gewicht van elk der vullingen ongeveer 600 mgr bedraagt, komt het overeen met een gewichtsverschil van 3 mgr. Het is niet waarschijnlijk, dat een dergelijk bedrag aan het niet constant blijven van het gewicht der ballons zou te wijten zijn. Ook kunnen achtergebleven verontreinigingen moeilijk zoo'n verschil te weeg brengen. In de spectra van de beide fracties was n.l. van verontreiniging door He en N<sub>2</sub> niets te bespeuren. Wel vertoonden zich de H<sub>2</sub>-lijnen, maar bij de condensatie met vloeibare H<sub>2</sub> was de druk boven het vaste neon slechts enkele mm te hoog. Ook wanneer dit zijn oorzaak had gehad in de aanwezigheid van H<sub>2</sub>, zou de H<sub>2</sub> aan het begin toch slechts tot een bedrag van eenige ‰ (3 hoogstens) aanwezig kunnen geweest zijn. Na het verwijderen van het gas boven het vaste neon, en het aftrekken der 1e fractie, moet de zuiverheid der middenfractie, waarmee ballon II gevuld werd, aanmerkelijk beter zijn geweest.

Het gas dat uit de rectificatiekolom verdampt werd (de 130 l), en waarvan verwacht mocht worden, dat het een lager soortelijk gewicht zou hebben dan normaal neon, werd later (Jan. 1931) onderzocht. Een klein deel der 130 l werd, door herhaalde condensatie en gefractioneerde verdamping, zorgvuldig gezuiverd en daarna gewogen. Voor de dichtheid werd gevonden  $S_0 = 0.00089939$ . Aangezien de nauwkeurigheid enkele eenheden in de laatste decimaal bedraagt, is het beslist lichter dan normaal neon.

#### § 28. De 2e neonrectificatie.

Deze had plaats op 20 Juni 1930. Het neongas was tusschentijds in gashouders bewaard gebleven. Tijdens de rectificatie bleek, dat het daardoor onzuiver was geworden. Verstopping trad in, zoodat de rectificatie niet tot een bevredigend einde kon worden gebracht, en ontijdig moest worden afgebroken. Wel konden nog een lichter en een zwaarder proefmonster worden afgezonderd, echter geen proefmonster uit de kookflesch. De afgetapte monsters hadden de navolgende dichtheden:

zwaar monster .....	$S_0 = 0.0009009$
lichter monster .....	$S_0 = 0.0009003$ .



Het lichter monster moest de dichtheid hebben van het gas dat grectificeerd werd. Dit gas was iets zwaarder dan normaal neon, daar de 130 l lichte fractie, uit de kolom verzameld op 13 Mei, afzonderlijk was gehouden.

Na het terug verdampen van het gas in de gashouders werd de zuiverheid daarvan bepaald. Het bevatte ongeveer 3 %  $N_2$ . Behalve voor  $N_2$  moet men zich bij gas, dat in gashouders bewaard is, zorgvuldig voor waterdamp, die steeds weer uit de olie vrijkomt, wachten.

§ 29. *De proefrectificatie op 15 October 1930.*

Alvorens nu opnieuw grectificeerd werd met het doel om zoo mogelijk belangrijker verschillen in dichtheid te verkrijgen dan bij de rectificatie in Mei 1930, en aldus de voorloopige resultaten te bevestigen, werd een proefrectificatie uitgevoerd, die ten doel had de werking van het toestel, bij verschillende stookstroomen door de spiraal aan de kookflesch, te controleeren, en na te gaan wat het  $H_2$ -verbruik daarbij zou zijn. De resultaten dezer rectificatie zijn in de volgende tabel samengevat.

TABEL IV.

Efficientie der  $H_2$ -koeling.

Stookstroom amp.	Ontwikkelde warmte cal/nur.	$H_2$ verbruik als gas van $16^\circ$ gemeten liter/nur.	Meerverbruik tengevolge der ontwikkelde warmte.	Meerverbruik voor elke 260 cal. ontwikkelde warmte.
0.00	0	3300		
0.30	2340	3584	284	32
0.50	6500	4038	738	29.5
0.60	9340	4552	1250	35

Bij een stookstroom van 0.1 amp. worden 260 cal/nur ontwikkeld. Deze warmte moet weer door den condensator onttrokken worden, daarvoor is de verdampingswarmte noodig van minstens 2.3 gr, d.i. 27 l  $H_2$  in gasvorm van kamertemperatuur; dus iets minder dan het bedrag in de 5e kolom. Het  $H_2$ -verbruik zonder dat er gestookt wordt, is zeer groot. Ook bij de grootste stookstroom is het nuttig effect zeer gering.

De warmte-isolatie van het toestel laat derhalve nog heel wat te wenschen over. Ook is het verlies bij het overtappen der vloeistof niet onaanzienlijk. Laten we dit laatste verlies buiten beschouwing, dan kunnen we het volgende omtrent het warmtetransport opmerken. Als niet gestookt wordt, moeten om het toestel koud te houden 250000 cal/uur afgevoerd worden. Er verdampt n.l., als niet gestookt wordt, nagenoeg 280 gr  $H_2$ , terwijl de enthalpie voor  $H_2$  van  $16^\circ C$  920 cal/gr bedraagt<sup>1)</sup>. Stellen we het temperatuurverschil tusschen condensatieruimte en kamer op  $250^\circ C$ , dan waren gemiddeld noodig 1000 cal/uur per 1 graad temperatuurverschil, of 0.28 cal/sec. De afstand van condensatieruimte en kop van het toestel is ongeveer 20 cm. Per cm lengte vindt dus voor 1 graad temperatuurverschil een warmtetransport van ruim 5 cal per sec plaats. Het geleidingsvermogen van rood koper is bij  $-252^\circ C$  4 à 5 cal/sec, bij kamertemperatuur 0.90 cal/sec. 5 cal per sec is zeker meer dan bij het gebruikte toestel, dat in hoofdzaak uit nieuwzilver-blik en buis gemaakt is, verwacht mag worden. Het is daarom zeer waarschijnlijk, dat de condensatie niet enkel beneden aan den condensator plaats heeft, maar grootendeels tegen de spiraal, waarin de vloeibare  $H_2$  door de ontwijkende dampstroom wordt meegevoerd, zoodat boven in het toestel een sterke temperatuurgradient ontstaat. Bovendien kan het dan nog gebeuren, dat de spiraal beneden te koud wordt, zoodat er zich een laagje vast neon op gaat afzetten, waardoor dat gedeelte min of meer geïsoleerd wordt.

Als resultaat der proefrectificatie werd verder nog vastgesteld, dat het niet gewenscht is bij dit toestel meer dan 0.5 amp. stroom te gebruiken. De rectificatie wordt dan onregelmatig en het drukverschil aan de uiteinden der kolom belangrijk grooter dan het hydrostatisch drukverschil voor alle pannen samen, wat tengevolge heeft dat de kolom vol loopt.

### § 30. *Rectificaties van 22 en 28 October 1930.*

De rectificatie had ditmaal ten doel, door rectificatie met gesloten kolom een lichte, en daarna door discontinue rectificatie een zoo zwaar mogelijke fractie te verkrijgen. Ze werd in twee perioden elk van

<sup>1)</sup> Comm. Leiden, Suppl. N°. 65d.

14 uur (ongerekend de voorperiode der vulling en de naperiode der berging) ingedeeld, om het risico van verstopping, tegen het eind der rectificatie, zoo gering mogelijk te maken. Het einde van de eerste rectificatie doet daarbij als zuivering ten behoeve van de tweede dienst.

Gedurende de rectificatie ging door  $S_2$  voortdurend een stookstroom van 0.4 amp. 22 October werden 700 l neon in het toestel gecondenseerd. Gedurende het begin der rectificatie werd als Ne-He fractie een 20 l afgezonderd; daarna werd gedurende 6 uur met gesloten kolom gerectificeerd. Aan het eind dezer periode werd uit den condensator 4 l gas als licht proefmonster afgezonderd. Daarop werd gedurende 8 uur 250 l aan den condensator onttrokken. De resterende 430 l werden in een enkelen gashouder verdampt (uitgezonderd een laatste Ne-N<sub>2</sub> rest).

28 October werd de zware fractie der vorige rectificatie ( $\pm 400$  l) opnieuw gerectificeerd. De beginperiode van rectificatie met gesloten kolom duurde thans 3½ uur. Daarna werd gedurende 5 uur 180 l gas onttrokken. Tenslotte werd weer 5 uur met gesloten kolom gerectificeerd, waarna een proefmonster van 6 l aan de kookflesch ontnomen werd. Aan het eind der rectificatie bevatte het toestel nog 230 l gas; ongeveer de helft dezer vloeistof bevond zich in de kolom. Het was echter niet mogelijk geweest de rectificatie met minder gas te onderhouden, daar dan de kookflesch tusschen beide geheel ledig werd. De vloeistof moet zich dan in de kolom, daar direct boven, of ook ten deele als vaste stof aan de verdampingsspiraal, opgehoopt hebben.

Voor de beide rectificaties was in het geheel 200 l vloeibare H<sub>2</sub> noodig geweest.

### § 31. *Zuivering der proefmonsters.*

De verkregen lichte en zware proefmonsters werden, na elk 3 maal gezuiverd te zijn met behulp van condensatie gevolgd door gefractioneerde verdamping, in gasdichtheidsballons gewogen. De lichte fractie was in de ballon toegelaten na een buis, gevuld met in lucht gekoelde chabasiet, gepasseerd te zijn, om ze van de laatste sporen H<sub>2</sub> te bevrijden. De H<sub>2</sub>-verontreiniging was naar schatting kleiner dan  $\frac{1}{30000}$  vol.deelen. H<sub>2</sub> was in het spectrum dezer fractie nauwelijks zichtbaar en verdween na korten tijd door absorptie in de spectraalbuis.



§ 32. *Gasdichtheidsbepalingen.*

De gasdichtheidsbepalingen werden uitgevoerd door weging in ballons. Deze ballons gemerkt 2, I en II hebben bij 0° C een inwendig volume resp. van:

$$V_{0,2} = 283.79 \text{ cm}^3$$

$$V_{0,I} = 759.39 \text{ cm}^3$$

$$V_{0,II} = 760.45 \text{ cm}^3.$$

Om de gewichtsverandering bij verandering van vulling te bepalen werden tegenwichtballons gebruikt; ballon 1 en III. Het uitwendig volume van balon 1 is 3.9 cm<sup>3</sup> grooter dan dat van 2. Het verschil in uitwendig volume van ballon I en II met III is:

$$\text{uitwendig volume I—III} = 1.51 \text{ cm}^3$$

$$\text{uitwendig volume II—III} = 1.35 \text{ cm}^3.$$

Ballon 1 en 2 zijn uit Thüringer glas vervaardigd. Ballon I, II en III uit hardglas.

Het eigen gewicht der laatste ballons is ten naastebij 46 gr. De gewichten van I en II zijn onderling tot op 10 à 20 mgr gelijk. De wegingen werden tot op  $\frac{1}{50}$  mgr nauwkeurig uitgevoerd; in de balanskast was een inrichting voor ophangen en afnemen der ballons aangebracht, zoodat zij tijdens de wegingen gesloten kon blijven. De tegenwichtballons hingen steeds links. III kon beurtelings met I en II vergeleken worden. De balans is zeer goed gelijkarmig. Voor bepaling van de gewichtsverschillen werden platina hanggewichtjes tot 1 gr gebruikt. Deze waren geijkt tot op  $\frac{1}{50}$  mgr. De kleinste ruiters van 2 en 5 mgr waren van messing.

De bepaling van het gewichtsverschil der ballons met hun tegenwichtballons, en van het inwendig volume van 2, I en II, geschiedde door weging van de ballons 2, I en II eenmaal gevuld met O<sub>2</sub> en een andere maal met H<sub>2</sub>. De weging met H<sub>2</sub>-vulling wordt meermalen herhaald, daar het verschil in gewicht tusschen ballon en tegenwichtballon niet constant blijft en de kranen tusschen beide hervet moeten worden.

De weging der ballons gevuld met H<sub>2</sub> vervangt de weging van de ballons luchtledig. Daar nu de gasvullingen steeds een druk van nagenoeg 1 atm. hebben, behoeft geen correctie voor contractie te worden aangebracht. Voor kleine drukveranderingen van eenige cm Hg is ze voor

de gebruikte ballons onbeteekenend. De dichtheden van  $O_2$  en  $H_2$  werden bekend verondersteld:

$$O_2: S_0 = 0.0014290$$

$$H_2: S_0 = 0.0000899.$$

Zuurstof werd uit kaliumpermanganaat bereid, en 3 maal met vloeibare lucht gedestilleerd. Voor waterstof wordt direct aan den liquefactor onttrokken  $H_2$  gebruikt, die daarna nog 2 à 3 maal gedestilleerd wordt. Bij evacueering en vulling der ballons zijn ze tegen kwikdamp beschermd door koeling van een deel der leiding met vloeibare lucht. De ballons worden tijdens de vulling in een dubbelwandige kast gesloten. De temperaturen worden tot op 0.01 graad, de drukken tot op 0.01 mm afgelezen.

### § 33. *Gasdichtheden der proefmonsters.*

Het gezuiverde lichte proefmonster werd gewogen in ballon I, het zware in de ballons II en 2. De op grond van deze wegingen berekende normale gasdichtheden (bij  $0^\circ C$  en 1 atm.) bedroegen:

dichtheid van het lichte monster .....	$S_{0,1} = 0.00089830$
„ „ „ zware „ in II	$S_{0,II} = 0.00090211$
„ „ „ „ „ in 2	$S_{0,2} = 0.00090218.$

De dichtheid van normaal neon is 0.00089990; het atoomgewicht 20.183. At.gew. zwaar monster 20.23. At.gew. licht monster 20.14.

### § 34. *Belangrijkste theoretische gevolgtrekkingen uit de verkregen resultaten.*

a. Met betrekking tot de theorie van de dampspanningen en de nulpuntsenergie:

De lichte isotoop heeft in vloeistofoestand bij  $24.7^\circ K$  grootere dampspanning dan de zware, daar de meest vluchtige fractie tevens lichte, en de minst vluchtige fractie tevens zware fractie was. Zeer waarschijnlijk is dan ook voor den vasten toestand  $p_{20} > p_{22}$ . Dit is volgens de theorie slechts te verwachten, als men nulpuntsenergie aanneemt.

b. Met betrekking tot de theorie der rectificatie:

Het verschil in atoomgewicht tusschen het neon in de kookflesch,



na beëindiging der rectificatie met gesloten kolom, en het lichte proefmonster bedraagt 0.19 %. Volgens de theorie kon het bij ideale werkzaamheid der pannen 0.36 geweest zijn. We kunnen hieruit, als we de berekende dampspanningsverschillen voor juist houden, besluiten tot een efficiëntie van 53 % voor de pannen. Voor berekeningen kunnen we omgekeerd aannemen, dat de pannen ideaal werken, maar het dampspanningsverschil 53 % van het theoretische verschil bedraagt, zooals we ook steeds gedaan hebben. Natuurlijk geldt dit a priori slechts voor dit toestel. Het is echter gebleken, dat ook voor het hierna te beschrijven glazen toestel met dezelfde efficiëntie gerekend kan worden.

§ 35. *Gevolgtrekkingen voor de practijk der verdere rectificaties.*

a. Hoewel bij de twee laatste rectificaties met zekerheid gezegd kan worden, dat door rectificatie een niet onbelangrijke scheiding te weeg gebracht werd, is het duidelijk, dat, om groote verschillen in concentratie te verkrijgen, zooals met het oog op eventueele onderzoekingen aan neonfracties van verschillende concentratie natuurlijk zeer gewenscht is, met dit toestel zeer vele rectificaties zouden noodig zijn. Zoo werd berekend, dat, om met de ons ter beschikking staande hoeveelheid gas en de gebruikte apparatuur een concentratie voor de zware fractie van 0.24 te bereiken, minstens 12, om een concentratie van 0.34 te bereiken een 55-tal rectificaties zouden moeten worden uitgevoerd.

b. Het  $H_2$ -gebruik is onmatig groot, de efficiëntie gering, zoowel tengevolge van de constructie van den condensator, als ook wegens de noodzakelijkheid van het voortdurende overtappen van vloeibare  $H_2$ .

c. Het drukverschil aan de uiteinden der kolom is moeilijk constant te houden; bij het aankoppelen van een nieuwe bol zelfs heelemaal niet. Dit moet de ontmenging ongunstig beïnvloeden, daar het tengevolge heeft, dat de hoeveelheid vloeistof op de pannen niet constant blijft.

d. Vooral tegen het einde der rectificatie bleek, dat hoogst waarschijnlijk tijdelijke vloeistofophooping in of boven de kolom plaats vonden, zelfs bij matige warmtetoevoer aan de kookflesch. Zooals later bij proefrectificaties met aether in een aparte kolom, en bij de rectificatie van  $H_2$  bleek, kan dit veroorzaakt worden door onvoldoende isolatie der kolom. De aan de bovenste pannen toegevoerde warmte wordt dan belangrijk grooter dan de door de stookstroom in de kookflesch ontwikkelde

warmte; de stroomsnelheden worden er te groot, het hydrostatisch drukverschil der overlooppijpjes wordt grootendeels gecompenseerd, vloeistof hoopt zich op.

e. De hoeveelheid vloeistof, die aan het eind der rectificatie in het toestel moest blijven om de rectificatie te kunnen onderhouden, is ten opzichte van de hoeveelheid, die het geheele toestel kan bevatten, onmatig groot. Het gevolg daarvan is natuurlijk dat men in één rectificatie slechts betrekkelijk geringe veranderingen in dichtheid kan verkrijgen.

### § 36. *Desiderata.*

Om genoemde bezwaren zooveel mogelijk uit den weg te ruimen was het gewenscht:

a. Een kolom te bouwen met zooveel mogelijk pannen van goede efficiëntie.

b. Een andere wijze van  $H_2$ -koeling en vulling toe te passen, waarbij de  $H_2$  economischer gebruikt wordt.

c. De kolom tegen warmte-invloeden van buiten beter te beschermen.

d. Het volume van elk der pannen zooveel mogelijk te verkleinen.

e. Tenslotte was het niet ongewenscht de bediening van het toestel en de contrôle van het rectificatieproces te vereenvoudigen.

### § 37. *Het glazen rectificatietoestel.*

Aan deze wenschen werd in ruime mate tegemoet gekomen door de constructie van een dubbelwandige hardglazen rectificatiezuil met 60 pannen, en van een eveneens dubbelwandigen condensator, waaraan niet meer voortdurend  $H_2$  behoeft toegevoerd te worden, die steeds gedeeltelijk gevuld kan blijven, en waarin de hoeveelheid der tot het condensatie-oppervlak toegelaten  $H_2$  geregeld kan worden met een ventiel.

Het toestel, voorgesteld in fig. 5, is vervaardigd door H. KUIPERS, chef-glasblazer, en is op zichzelf een kunststuk van glasblazersarbeid.

De afzonderlijke pannen of cellen der kolom bestaan in plaats van uit bodem en klok, uit pan en trechter. Het stroomende gas gaat bij de rectificatie over de bovenrand der pan heen en onder de benedenrand van den trechter door. De vloeistof stroomt evenals bij de metalen kolom door overlooppijpjes. Elk bakje is met 3 puntjes aan den daar

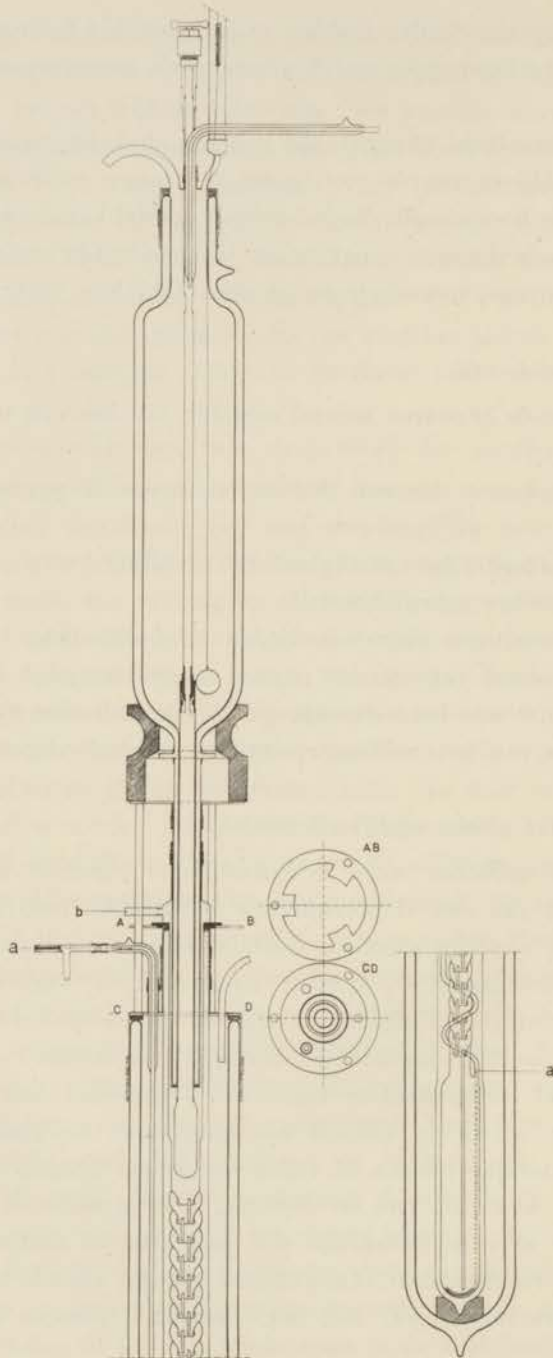


Fig. 5.

Glazen toestel voor rectificatie van neon.



boven geplaatsten trechter opgehangen. Het groote voordeel der aangegeven constructie is, dat ze spanningsvrij is, voor elke eel slechts weinig ruimte vraagt (een lengte van 16 mm is zelfs voldoende), en dat het vloeistofvolume voor elke eel niet meer dan 1 cm<sup>3</sup> behoeft te bedragen. Een nadeel is, dat de uiteinden der overlooppijpjes betrekkelijk dicht bij elkaar liggen, en de weg die het gas door de vloeistof aflegt kort is. De invoerdraden der stookspiraal zijn door de benedenaftap gelegd. De stookspiraal is uit manganiendraad gewonden, en heeft bij kamertemperatuur een weerstand van 40 Ω. De benedenaftap gaat ten deele tusschen de 2 wanden der kolom door (in het onderende ervan zit een flauw gebogen spiraalwinding), en komt in het midden der kolom naar buiten. Het bovenende der kolom omsluit het onderende van den condensator geheel, en wel over een tamelijke lengte, om de warmte-isolatie zoo goed mogelijk te doen zijn. Tusschen de twee wanden is de kolom verzilverd. Slechts een nauwe spleet is in de verzilvering uitgespaard, om condensatie en rectificatie te kunnen controleren. De bovenste pannen zijn grooter dan de benedenste. De eersten vorderen ongeveer 2, de laatsten 1 cm<sup>3</sup> vloeistof<sup>1)</sup>.

De bedoeling van deze uitvoering en plaatsing der pannen is, dat ook als langs de kolom, door zijdelingsche invoer van warmte door straling, boven belangrijk grootere hoeveelheden gas getransporteerd zouden moeten worden dan beneden, de stroomsnelheden daarom toch niet al te zeer zouden toenemen en geen vloeistofophooping in de condensatieruimte zou ontstaan. Bovendien kan een dergelijke uitvoering, wanneer wegens de beschikbare ruimte (lengte) het aantal pannen niet meer opgevoerd kan worden, in een bepaald geval het te bereiken samenstellingsverschil vergrooten. Zoo heeft bij de rectificatie, in September 1933 uitgevoerd, in de 3e periode, die van ontmenging bij gesloten kolom met practisch leege kookflesch, het feit dat de bovenste pannen een grooter volume hebben, de ontmenging gunstig beïnvloed.

De eigenlijke condensator bestaat uit een dunwandige koperen cylinder met bolvormigen bodem. Hij hangt aan een dubbelwandige

---

<sup>1)</sup> De totale hoeveelheid vloeistof, die de kolom bevat tijdens rectificatie met een stookstroom van 0.4 amp., werd ook berekend uit de hoeveelheid gas na het verdampen dezer vloeistof, en bedraagt 90 cm<sup>3</sup>.



manchet van nieuwzilver, die het benedeneinde van het  $H_2$ -reservoir in- en uitwendig omvat. Het bovineinde daarvan is afgesloten door een gummiband. Inwendig draagt ze een ventiel, waarvan de pin doorboord is. De buis, waarmee van boven af met het wiel de stand der pin naar behoeven geregeld wordt, is ter hoogte van de hals van het glazen vat van twee vensters voorzien, waardoor de damp kan ontsnappen. De vassing van het ventiel, die aan de binnenwand der manchets gesoldeerd is, heeft boven de zitting der pin twee vensters om de vloeistof toe te laten. De schroefdraad der pin vertoont overlangs 4 groeven. Het reservoir kan  $3\frac{1}{2}$  l waterstof bevatten. De druk erin blijft steeds 1 atm. (daar het vrij aan den gashouder staat). De hoeveelheid vloeibare  $H_2$ , die per tijdseenheid het condensatie-oppervlak bereikt, kan nu met den ventiel geregeld worden. De  $H_2$ -vulling vindt plaats door een dubbelwandige glazen tuit. De stand van het vloeistofniveau kan met den vlotter voortdurend gecontroleerd worden. De temperatuurgradient langs den buitenwand der manchets zorgt er voor, dat de vloeibare  $H_2$  daarin niet of weinig opstijgt. De spanning tussehen de twee wanden van het  $H_2$ -vat is op een veer overgedragen. De kolom is geplaatst in een omhullend glas van bijna 2 m lengte, dat tijdens de rectificatie met vloeibare lucht gekoeld blijft. De bovenrand van dit glas draagt het ondersteuningsstel van condensatorreservoir en kolom.

Het neon wordt toegelaten en onttrokken bij *a*. De neondrukken aan de uiteinden der zuil worden via *a* en *b* gemeten. Bij discontinue rectificatie wordt het gas via een stroomingsmeter afgezogen.

### § 38. *Onderzoek naar de werking van het glazen toestel.*

De gegevens voor dit onderzoek werden tijdens een proefrectificatie, en een der eigenlijke rectificaties verzameld.

*a.* Stookstroom en drukverschil aan de uiteinden der kolom.

In de eerste plaats werd vastgesteld dat de maximale stookstroom, die voor rectificatie in de buurt van het tripelpunt gebruikt kan worden, 0.42 amp. bedraagt. De warmtetoevoer is dan 1.52 cal/sec. De druk in de condensatieruimte bedraagt bij deze stookstroom 35 cm, het drukverschil aan de uiteinden der kolom 35 mm, als het ventiel in den condensator geheel geopend is. Bij een stookstroom van 0.5 amp. (warmte-ontwikke-

ling 2.16 cal/sec) bedroeg de druk in de condensatieruimte 50 cm, en het drukverschil aan de uiteinden der kolom 40 mm. De temperatuur in de condensatieruimte is dan 1 graad hooger dan de tripelpuntemperatuur.

Bij een totaal drukverschil van 35 mm is het drukverschil per cel 0.58 mm Hg of 6.3 mm vloeibaar neon.

b. Isolatie der kolom.

De hoeveelheid warmte, die aan het neon toegevoerd wordt tengevolge van onvolkomen isolatie, werd op twee wijzen bepaald:

1e. door bij afgesloten of ledigen condensator te meten in welken tijd de druk met een bepaald bedrag toeneemt zonder dat gestookt wordt, en dezen tijd te vergelijken met den tijd, die voor dezelfde druktoename vereischt wordt, als met een kleinen stookstroom warmte aan het neon in de kookflesch wordt toegevoerd. Het resultaat daarvan is dat de druk in 390 sec. 2 cm oploopt, als noch gestookt noch gekoeld wordt, en de druk in 50 sec 2 cm oploopt, als gestookt wordt met 0.2 amp., maar de condensator niet gekoeld wordt.

De toegevoerde warmte is in het 2e geval bijna 8 maal zoo groot als in het 1e. De warmtetoever door onvolkomen isolatie bedraagt dan  $\frac{1}{7}$  van de warmtetoever bij een stookstroom van 0.20 amp., en  $\frac{1}{30}$  van de warmtetoever bij een stookstroom van 0.42 amp.

2e. door het drukverschil van den stroomingsmeter te meten, wanneer het neon bij leegen condensator uit het toestel via den stroomingsmeter in den gashouder verdampt, en wel eerst zonder stookstroom en daarna met een geringen stookstroom. Daar dit drukverschil zich slechts langzaam instelt, zijn de gemeten verschillen, wegens den beperkten tijd der meting, niet zeer nauwkeurig, maar ze geven toch een maximum waarde voor de tengevolge van onvolkomen isolatie toegevoerde warmte, die goed overeenkomt met de onder 1e. berekende. Het drukverschil bedroeg, als niet gestookt werd,  $\sim 23$  mm; wordt gestookt met een stookstroom van 0.1 amp., dan is het  $> 71$  mm. Door met 0.1 amp. te stoken wordt dus de verdamping zeker 3 maal zoo groot. De warmtetoever door onvolkomen isolatie bedraagt nog niet de helft van de warmtetoever door een stookstroom van 0.1 amp., en nog geen  $\frac{1}{30}$  van de totale toegevoerde hoeveelheid warmte bij een stookstroom van 0.42 amp. De warmte-isolatie kan dan ook zeer goed genoemd worden. Dit blijkt ook

nog daaruit, dat het na elke rectificatie een etmaal duurt eer alle neon uit de kolom verdampt is.

c.  $H_2$ -verbruik.

Het  $H_2$ -verbruik bedraagt gedurende de rectificatie, overtappen inbegrepen, 2 l per uur, zonder dat nauwelijks 1.75 l. Hiervan zijn 0.75 l noodig voor de condensatie van het neon. De aan het neon in de kookflesch toegevoerde warmte bedraagt n.l. 5480 cal/uur (bij een stookstroom van 0.42 amp.). Om deze warmte aan den condensator weer te onttrekken moet  $\frac{5480}{105} = 52.2$  gr.  $H_2$  worden verdampt. Het s.g. van vloeibare  $H_2$  is 0.07. Per uur moet dus minstens 746  $cm^3$  vloeibare  $H_2$  verdampt worden.

Het totale  $H_2$ -verbruik per rectificatie bedraagt nu ongeveer 300 l, terwijl voor de veel geringere scheiding, op 23 en 28 October 1930 tot stand gebracht, 200 l noodig was.

§ 39. *Neon-rectificatie met het glazen toestel op 25—29 September 1933. Gasdichtheden der verkregen proefmonsters.*

Na een proefrectificatie van korten duur, vermeld in de vorige §, werd de 1e eigenlijke rectificatie uitgevoerd op 25—29 September 1933.

Theoretische overwegingen, analoog aan de in hoofdstuk IV vermelde, hadden tot het inzicht geleid, dat, wilden we van het groote aantal der pannen behoorlijk profijt trekken, het wenschelijk zou zijn de rectificatie, ongeacht den tijd noodig voor vulling en berging, 4 dagen te doen duren, en daarbij in den aanvang de kolom gedurende een kleine 20 uur gesloten te houden.

Het gebruikte neongas was van te voren zorgvuldig gezuiverd, en werd, na nog eenmaal gecondenseerd te zijn, direct van uit het condensatietoestel in het rectificatietoestel toegelaten. De vulling bestond uit ongeveer 420 l gas, d.i. nagenoeg 300  $cm^3$  vloeistof.

De rectificatie werd in 3 achtereenvolgende perioden uitgevoerd:

- 1e. rectificatie met gesloten kolom gedurende 18 uur,
- 2e. discontinue rectificatie gedurende 64 uur; in dien tijd werden 280 l gas aan het toestel onttrokken,
- 3e. rectificatie met gesloten kolom gedurende 10 uur.

De stookstroom bedroeg gedurende de rectificatie 0.40 à 0.42 amp.



Aan het einde der 1e periode werd een licht proefmonster, groot bijna 4 l, aan de condensatieruimte onttrokken. Aan het eind der 3e periode werd, als zwaar proefmonster, 5 l gas aan de kookflesch onttrokken. Deze proefmonsters werden naderhand zeer zorgvuldig gezuiverd (door 5 à 6 maal condensatie gecombineerd met gefractioneerde verdamping toe te passen), en dan gebruikt voor de vulling van de gasdichtheidsballons I en II. Kort na de weging der neonmonsters werden de ballons met zuivere  $H_2$  gevuld, en werd weer het gewichtverschil van elk met de tegenwichtballon III bepaald. Met behulp der uit de wegingen verkregen gegevens werden de soortelijke gewichten en atoomgewichten der monsters berekend. Het resultaat daarvan was:

S.g. meest vluchtig (licht) proefmonster	0.00089580	at.gew.	20.091
S.g. minst „ (zwaar) „	0.00091733	„ „	20.574
<S.g. normaal neon	0.00089990	„ „	20.183>

De samenstellingsveranderingen zijn zeer belangrijk. De concentratie van  $Ne^{22}$  voor de zwaarste fractie (0.287) is ruim 6 maal zoo groot als voor de lichtste fractie (0.0455).

De verkregen veranderingen komen met wat theoretisch verwacht mocht worden goed overeen, wanneer aangenomen wordt dat elk der pannen 53 % efficient is. Dit is reeds in hoofdstuk IV aangetoond. Daar bleek tevens dat dan 80 % van de theoretisch maximale scheiding, voor oneindig langen duur der rectificatie, bereikt werd.

#### § 40. *Gevolgtrekkingen en vooruitzichten.*

Volgens het vooronderzoek was de warmte-isolatie der kolom zeer goed, zoodat het niet noodig was geweest boven pannen van grooter afmetingen te nemen, en men verder ook zonder bezwaar een toestel met nog grooter aantal pannen kan bouwen. Bovendien kan, indien dit technisch mogelijk is, de lengte der cel — nu 18 mm — verminderd worden, daar bij een stroom van 0.4 amp. het drukverschil per cel slechts 6 mm neon bedraagt en zelfs bij een stroom van 0.6 amp. nog geen vloeistofstuwing optreedt.

Door de grootere efficientie van het glazen toestel wordt het aantal rectificaties, dat noodig is om bepaalde concentraties te bereiken, belangrijk verlaagd. In één rectificatie werd meer bereikt dan anders in 12



mogelijk zou zijn geweest, terwijl het te verwachten is dat nu met 6 rectificaties meer te bereiken valt dan te voren met 50.

De efficiëntie der rectificatie kan nog belangrijk opgevoerd worden door pannen, trechters en doorstroompijpjes van grooter diameter te nemen; de lengte der cel kan daarbij nog nagenoeg gelijk blijven; het werkzaam oppervlak van den condensator moet vergroot worden. Met een dergelijk toestel zou b.v. gemakkelijk in denzelfden tijd 4 maal zooveel neon gerectificeerd kunnen worden, terwijl daarbij de benodigde  $H_2$  waarschijnlijk nog niet het 3-voudige zou bedragen. Intusschen zou voor een eindrectificatie een kolom met zoo klein mogelijk volume der pannen gewenscht zijn.

§ 41. *Massaspectrografisch onderzoek van het neon der twee proefmonsters uit de rectificatie van September 1933.*

Een gedeelte van de genoemde proefmonsters werd, onder de welwillende en vriendelijke medewerking van Prof. ZEEMAN, in het laboratorium Physica der Amsterdamsche Universiteit, door Dr. J. DE GIER, met een massaspectrograaf werkend volgens de methode van J. J. THOMSON — electrisch en magnetisch veld parallel of tegengesteld — onderzocht. Over dit onderzoek wordt in het proefschrift van Dr. DE GIER uitvoerig gehandeld. Een fraaie reproductie van een der spectrogrammen werd mij door hem zeer welwillend verstrekt. Zie plaat I, fig. 1. Zoowel bij de hoofdlijnen en verlengingen, alsook bij de lijnen der dubbel geladen ionen, ziet men het zeer markante verschil in concentratie der twee monsters.

---

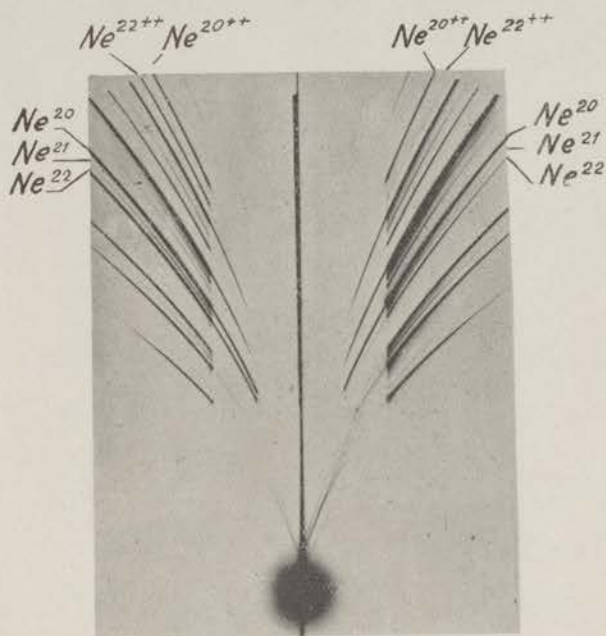


Fig. 1.

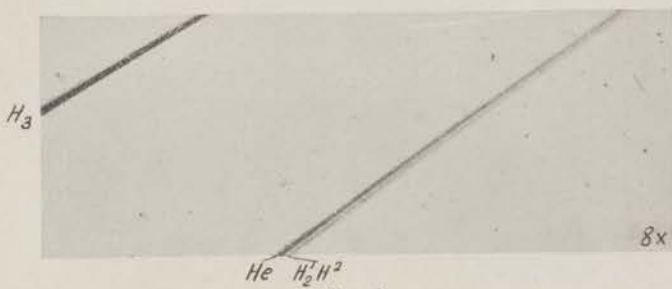


Fig. 2.

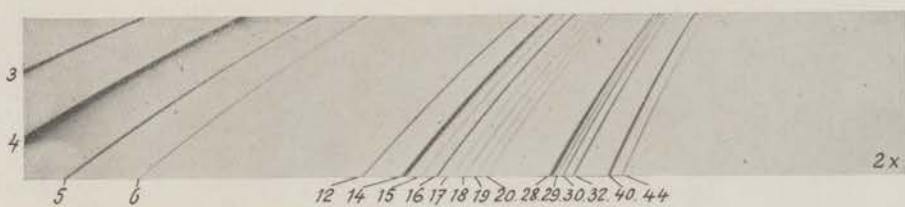


Fig. 3.

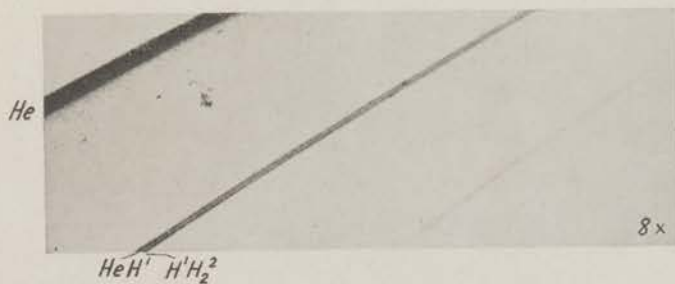
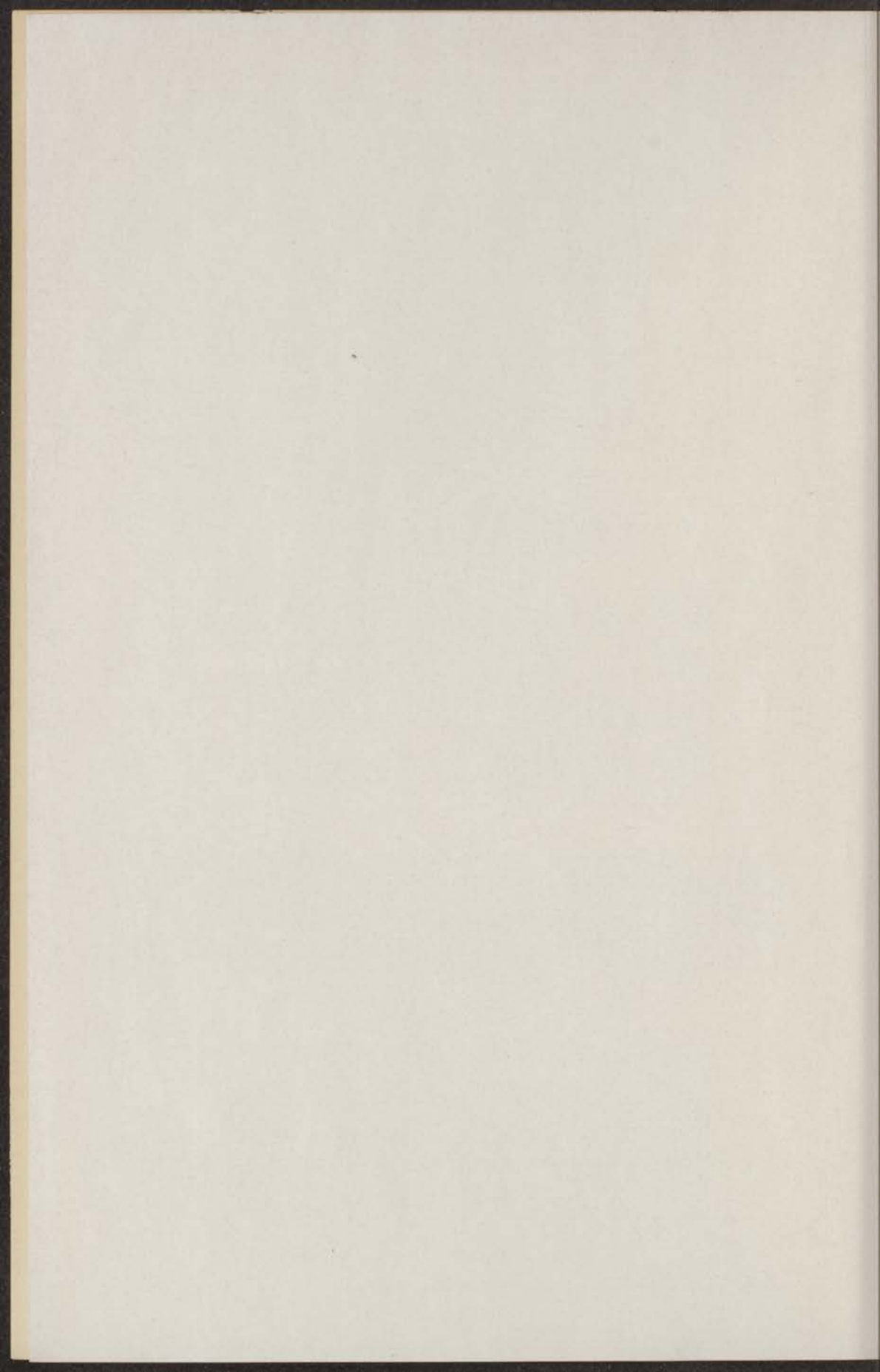


Fig. 4.



## HOOFDSTUK VI.

### Gedeeltelijke scheiding van $H_2$ -isotopen door gefractioneerde destillatie en rectificatie.

#### § 42. *Historische inleiding en vooronderzoek.*

Het theoretisch onderzoek der  $H_2$ -rectificatie werd, evenals het onderzoek naar de praktische mogelijkheden, aangevangen in Februari 1932. De vooruitzichten waren toen gunstig.

Verschillende negatieve resultaten uit vroeger en later tijd toch, konden de positieve resultaten van UREY, BRICKWEDDE en MURPHY niet te niet doen. De spectroscopische metingen door hen aan verschillende H-lijnen verriicht stemden onderling overeen. Er bestond goede overeenstemming tusschen theorie en waarneming met betrekking tot het verschil in golflengte tusschen hoofdlijn en begeleider, en ten overvloede werd geconstateerd dat  $H_\alpha^2$  evenals  $H_\alpha^1$  een doubletstructuur vertoonde, met bij eerste benadering gelijken afstand der componenten<sup>1)</sup>.

Van de methode van concentratie door BRICKWEDDE toegepast, n.l. gefractioneerde verdamping, moest inderdaad verwacht worden dat ze effectief zou zijn. Wel gaven onze berekeningen met behulp van formule (11) § 7 een wat geringer verschil in dampspanning dan UREY, BRICKWEDDE en MURPHY verwachtten<sup>2)</sup>, maar het verschil bleef toch groot. Zooals § 13 en § 14 nader laten zien, moet dan door destillatie, en meer nog door rectificatie, zeer belangrijke concentratieversterking kunnen worden verkregen. Door een eenvoudige ideale destillatie zou bij een volumereductie van 100:1 een 10-voudige concentratieversterking worden verkregen. Door een rectificatie waarbij, voor de gebruikte terugloopverhouding, de werking der kolom met die van 3 ideale pannen gelijk gesteld zou kunnen worden, zou, bij dezelfde volumereductie, de concentratieversterking zelfs een 75-voudige zijn. Het was te verwachten, dat

<sup>1)</sup> H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE en G. M. MURPHY, Phys. Rev. 39, 164, 1932.

<sup>2)</sup> H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE en G. M. MURPHY, Phys. Rev. 40, 1, 1932.



ook bij betrekkelijk kleine terugloopverhouding b.v. 4 à 5 geen overgroot aantal pannen noodig zou zijn om aequivalentie met 3 ideale pannen te verwezenlijken of te overtreffen. Later werd uitgerekend, dat bij een efficiëntie voor elk der pannen van 50 %, en bij een dampspanningsverhouding  $\frac{P_1}{P_2} = 2$ , bij een terugloopverhouding 4 20 en bij een terugloopverhouding 5 13 pannen noodig zouden zijn. Daar volgens UREY en MURPHY de relatieve concentratie van  $H^1$  en  $H^2$  op 4000:1 gesteld moest worden, zou reeds spoedig, met betrekkelijk eenvoudige middelen, een weegbare afwijking in het atoomgewicht van het mengsel tot stand kunnen worden gebracht, en was het te verwachten, dat door de rectificatie een mengsel met een behoorlijke concentratie  $H^2$ , geschikt eensdeels ter bevestiging van de resultaten door UREY, BRICKWEDDE en MURPHY verkregen, anderdeels voor onderzoek naar de natuurkundige eigenschappen, zou kunnen worden verkregen.

Zowel voor destillatie als voor rectificatie waren bij ons de omstandigheden gunstig, daar nagenoeg iedere week vloeibare  $H_2$  in vrij groote hoeveelheid ter beschikking zou kunnen worden gesteld, en er een doorlopende aanvulling der  $H_2$ -voorraad noodig is, om het verlies bij het reduceeren (van kleine hoeveelheden) te dekken. Voor rectificatie zou dus eventueel telkens verse  $H_2$  genomen kunnen worden. Voor de destillatie was dit niet noodig, daar de gemiddelde concentratie van de onttrokken damp van de normale slechts 10 % zou afwijken, en deze  $H_2$  bovendien steeds weer gemengd werd met verse.

Omtrent de ontmenging door electrolyse was ons destijds nog niets bekend, zoodat tegen de door ons gewoonlijk gebruikte  $H_2$  geenerlei bedenking bestond. Later, toen de eenvoudige destillaties reeds waren uitgevoerd (in September 1932), kwam de beteekenis der electrolyse voor de ontmenging naar voren, en werd het tevens duidelijk, dat wij het slecht getroffen hadden met de  $H_2$ , die voor de destillatie gebruikt werd, daar deze van electrolytischen oorsprong was. Intusschen reeds zonder deze omstandigheid, maanden de resultaten door BRICKWEDDE bij de concentratie door gefractioneerde verdamping verkregen, tot voorzichtigheid. Bij een volumereductie van waarschijnlijk wel 10000:1 werd, naar het scheen, slechts een 5-voudige versterking verkregen. Dit kon, als men aan de juistheid der opgegeven concentraties wilde vasthouden,

slechts verklaard worden door de aanname, dat de destillatie veel minder effectief geweest was dan verwacht werd. Of wanneer men de opgave der aanvangconcentratie minder zeker achtte, ten deele ook door aan te nemen, dat de beginconcentratie belangrijk kleiner was dan UREY, BRICKWEDDE en MURPHY meenden. In deze richting wees ook het onderzoek van BLEAKNEY<sup>1)</sup> en naderhand dat van HARDY, BARKER en DENNISON, terwijl zoo het negatieve resultaat van STERN en VOLMER begrijpelijk werd<sup>2)</sup>.

Alles samengenomen, was het dus zeer van belang, naar het verkrijgen van een groote concentratieversterking te streven. Om dit doel binnen afzienbaren tijd te bereiken, werd door ons een samengesteld proces van destillatie, gevolgd door rectificatie, gekozen. Deze methode heeft het voordeel, dat de hoeveelheid vloeistof die gerectificeerd moet worden, minder groot is, zoodat met een enkel rectificatietoestel met betrekkelijk gering kolomvolume volstaan kan worden. Wilde men met een dergelijk toestel ook groote hoeveelheden rectificeren, dan zou dit veel tijd kosten. Wel werd bij voorafgaande destillatie de hoeveelheid vloeistof die gedestilleerd moest worden vrij groot, maar dit was geen overwegend bezwaar, daar de apparatuur daarvoor tamelijk eenvoudig kon zijn, en een pomp van voldoende vermogen beschikbaar kon worden gesteld.

#### § 43. *De H<sub>2</sub>-destillatie.*

De destillatie werd uitgevoerd in twee vacuümglazen elk van ongeveer 1 m lengte en 5 l inhoud. In die beide samen werd telkens 8 l vloeibare H<sub>2</sub> bij de temperatuur van het tripelpunt tot een volume van  $2 \times 50 \text{ cm}^3$  gereduceerd. Dit proces werd 5 maal herhaald, zoodat in het geheel 500 cm<sup>3</sup> vloeistof of rond 400 l gas, van verhoogde concentratie verkregen werd. Deze 400 l werden na grondige reiniging aan rectificatie onderworpen.

Aan de destillatie-inrichting moesten, evenals daarna aan de rectificatie-inrichting, wat betreft de afdichting der apparatuur, de hoogste eischen worden gesteld, om niet tot verstopping in den liquefactor aanleiding te geven.

<sup>1)</sup> Voor litteratuurverwijzing zie blz. 109 noot 2 en blz. 81 noot 2.

<sup>2)</sup> W. BLEAKNEY en A. J. GOULD bespreken de quaestie der natuurlijke mengverhouding der H-isotopen uitvoerig in Phys. Rev. 44, 265, 1933.

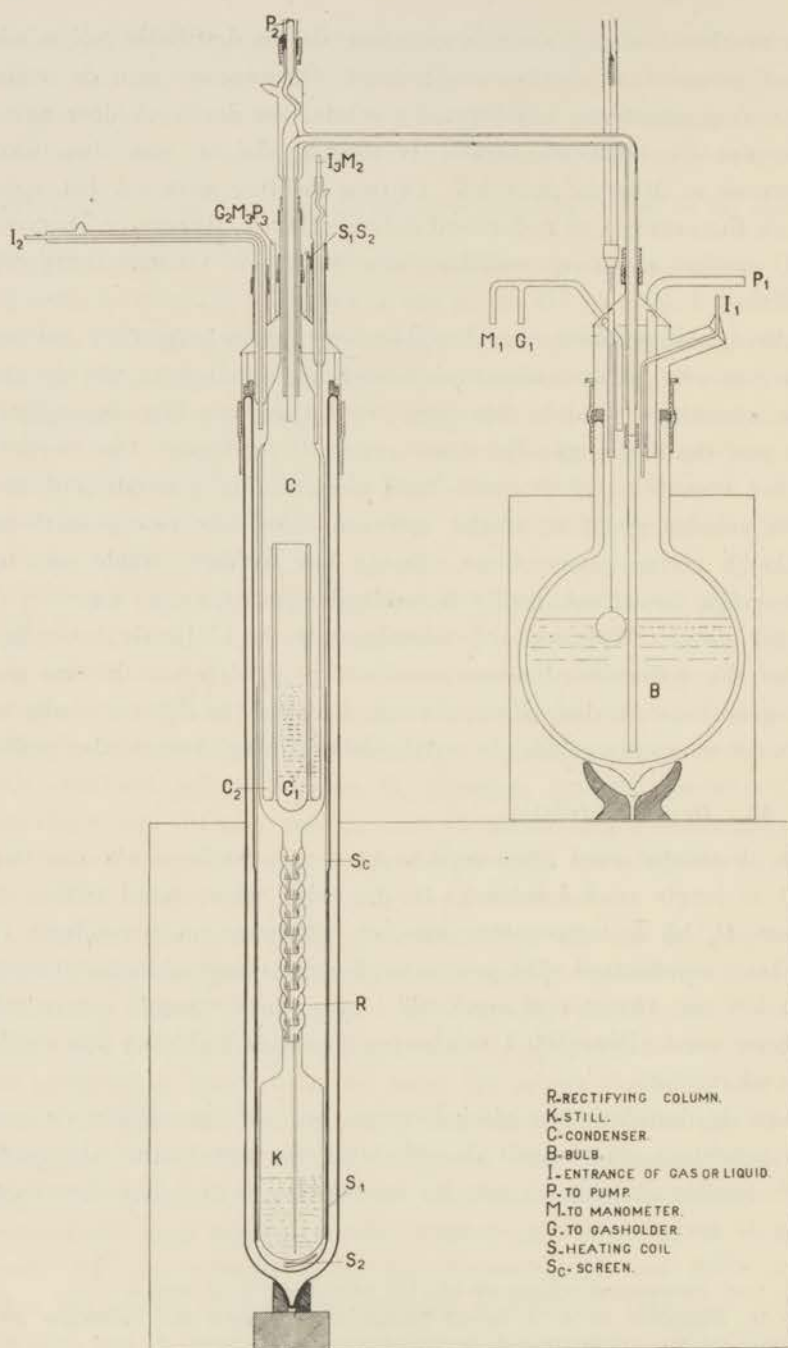


Fig. 6.

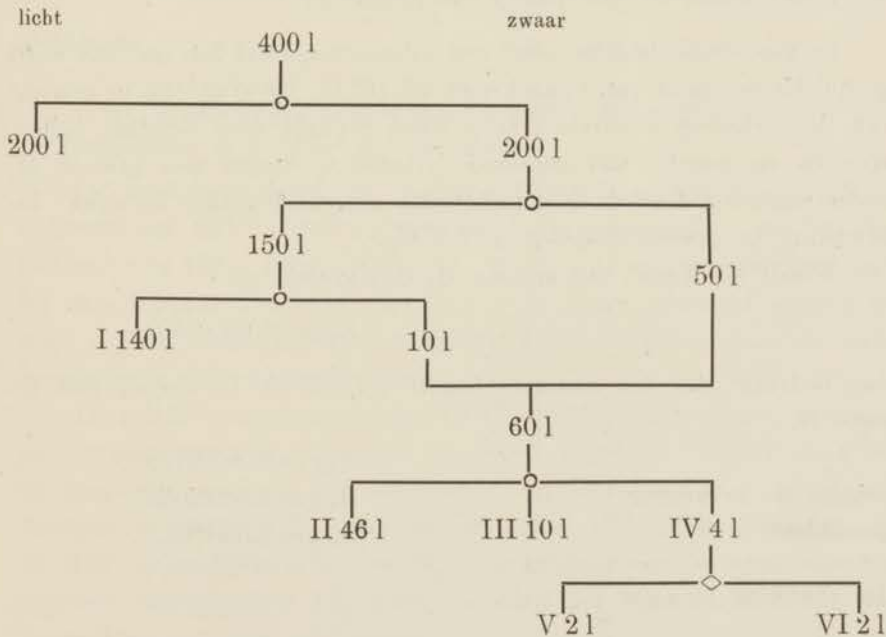
Rectificatie-apparaat voor waterstof.

§ 44. *Het rectificatietoestel.*

De rectificatie vond plaats in een bijna geheel glazen toestel, dat in fig. 6 is afgebeeld. In condensator *C* en bol *B* wordt de druk op 60 mm gehouden. De condensator kan uit *B* (een reservoir van 6 l) bijgevuld worden, waardoor het mogelijk wordt de rectificatie gedurende telkens 2 uur ononderbroken te doen voortduren. De eigenlijke kolom bestaat uit 11 pannen. De voordeelen, en ook het nadeel, van de bijzondere constructie der zuil zijn reeds in § 37 beschreven. De kookflesch was omgeven door een bad met vloeibare  $H_2$ . Kolom en kookkolf zijn tegen straling zooveel mogelijk beschermd door een metalen scherm *Sc*. Het condensatie-oppervlak moest, wegens het geringe geleidingsvermogen van glas, bijzonder groot worden genomen.

§ 45. *De eerste serie rectificaties.*

Deze werd volgens het schema voorgesteld in fig. 7 uitgevoerd. Bij



Iedere rectificatie wordt aangeduid door een  $\circ$ , iedere destillatie door een  $\diamond$ .

Fig. 7.

Schema van de 1e serie  $H_2$ -rectificaties.



elke rectificatie moest, na elke vulling van bol *B* (welke bij een druk van 1 atm. plaats vond), eenigen tijd met gesloten kolom gerectificeerd worden, om de samenstellingsverschillen in de kolom, die bij de vulling licht verstoord worden, te herstellen. Voor deze insteltijd werd telkens 15 minuten gebruikt. Deze tijd is volgens § 19*a* (blz. 60) ruim voldoende. Bij de eigenlijke discontinue rectificatie bedroeg de terugloopverhouding 5 tot 20. De laatste rectificatie werd voortgezet tot eindelijk nog slechts 3 pannen gevuld waren. Deze rest werd afgezonderd als fractie IV. Fractie IV, die een volume had van 4 l, werd door gefractioneerde verdamping bij het tripelpunt nog weer verdeeld in de lichte en zware fracties V en VI, elk van 2 l. Fractie VI werd, na grondige zuivering, bestaande in 6 maal condenseeren telkens gevolgd door gefractioneerde verdamping, gebruikt voor vulling van een gasdichtheidsballon.

§ 46. *Gasdichtheidsbepaling van fractie VI.*

De gasdichtheidsballon heeft een volume van rond 760 cm<sup>3</sup>. Ze werd gevuld tot een druk van bijna 1 atm. bij 16° C. De afwijking in gewicht van de verkregen zwaarste fractie werd bepaald door dezelfde ballon, vóór en na weging met genoemde fractie, te wegen met gewoon H<sub>2</sub> onder nagenoeg dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk. De afwijking in gewicht bedroeg ± 0.9 mgr.

Wordt het s.gew. van gewone H<sub>2</sub>  $S_{0,n}$  gesteld op:

$$S_{0,n} = 0.00008987,$$

dan bedraagt dat der zwaarste fractie volgens de 1e weging met gewone H<sub>2</sub>

$$S_{0,2} = 0.00009118,$$

volgens de 2e weging  
gemiddeld

$$S_{0,2} = 0.00009128,$$

$$S_{0,2} = 0.00009123.$$

De afwijking in s.gew.:

$$\frac{S_{0,2} - S_{0,n}}{S_{0,n}} = 0.0151 \pm 0.0005.$$

Fractie VI bevat derhalve 3 volume % H<sup>1</sup> H<sup>2</sup>.

§ 47. *Massa-spectrografisch onderzoek van fractie VI.*

Een gedeelte van fractie VI werd door Dr. J. DE GIER massa-spectrografisch onderzocht<sup>1)</sup>. Terwijl bij het onderzoek van gewone  $H_2$  zich slechts lijnen vertoonen voor waarden van  $\frac{e}{m} = 1, 2$  en  $3$  eenheden, afkomstig van de ionen  $H^1+$ ,  $H_2^1+$  en  $H_3^1+$ , gaf het spectrogram van fractie VI ook duidelijke lijnen te zien voor  $\frac{e}{m} = 4$  en  $5$ , welke in hoofdzaak afkomstig zijn van de ionen  $H_2^2H^+$  en  $H^1H_2^+$ . Een lijn voor  $\frac{e}{m} = 6$ , afkomstig van  $H_3^2+$ , kon bij deze fractie nog niet worden waargenomen, wat trouwens bij de geringe waarschijnlijkheid van de combinatie  $H_3^2+$  in het onderzochte gas, niet te verwonderen is.

Plaat II linker helft geeft een reproductie van een der opnamen van Dr. J. DE GIER. De lijn voor  $\frac{e}{m} = 5$  is in de reproductie duidelijk zichtbaar.

§ 48. *Concentratieversterking, verkregen gedurende de destillaties en rectificaties in § 43 en § 45 beschreven.*

De totale volumereductie bedroeg 16000:1, te weten een volumereductie van 160:1 door gefractioneerde verdamping, en een volumereductie van 100:1 door rectificatie. Wat nu de concentratieversterking bij deze volumereductie aangaat, kan weinig met zekerheid worden gezegd, en kan slechts een ruwe schatting gegeven worden, daar de beginconcentratie niet voldoende bekend is.

De relatieve concentratie van  $H^2H^1$  en  $H_2^1$  is voor gewone waterstof in Communication N<sup>o</sup>. 224a, § 2, op 16000:1 gesteld, in aansluiting aan de resultaten van de onderzoekingen van BLEAKNEY en van HARDY, BARKER en DENNISON<sup>2)</sup>. Daar het sindsdien duidelijk is geworden, dat de  $H^1H^2$ -concentratie in gewone  $H_2$  afhankelijk is van de bereidingswijze, en voor electrolytische  $H_2$ , naar den aard der bereidingsmethode, van

<sup>1)</sup> P. ZEEMAN en J. DE GIER, Proc. Koninkl. Acad. Amsterdam 36, 609, 1933; diss. J. DE GIER, Amsterdam 1934.

<sup>2)</sup> W. BLEAKNEY, Phys. Rev. 41, 32, 1932; J. D. HARDY, E. F. BARKER en D. M. DENNISON, Phys. Rev. 42, 279, 1932.

den ouderdom van het water in de cellen van de fabriek van herkomst, wordt deze opgave onzeker.

Naar de onderzoekingen van BLEAKNEY en GOULD <sup>1)</sup> mag de concentratie van  $H^2$  in gewoon water relatief tot die van  $H^1$  gesteld worden op 1:5000, terwijl de concentratie van  $H^2$  in de  $H_2$  die hieruit ontwikkeld wordt door electrolyse hiervan zelfs slechts  $\frac{1}{5}$  kan bedragen, en dan dus op 1:25000 gesteld moet worden, naar het onderzoek van LEWIS en MACDONALD <sup>2)</sup>. Dit is met de resultaten van het vorige onderzoek van BLEAKNEY en met dat van HARDY, BARKER en DENNISON nog niet geheel in overeenstemming, daar de door hen opgegeven concentraties kleiner zijn, terwijl nu toch verwacht mocht worden, dat deze tussehen 1:25000 en 1:5000 zouden liggen. In het bijzonder kan nog opgemerkt worden, dat voor onze electrolytische  $H_2$  de omstandigheden naar alle waarschijnlijkheid niet gunstig zijn geweest, en de cellen waaruit de  $H_2$  werd gewonnen meerendeels jong water bevatten. Ook heeft het feit, dat in het destillatie- en rectificatieproces de  $H_2$  in de pompen en de gashouders telkens met olie in aanraking komt, wellicht nog een nadeeligen invloed gehad.

Wij stellen dus, om toch eenig idee van de concentratieversterking te krijgen, de aanvangsconcentratie voor  $H^2$  op 1:32000 of voor  $H^1H^2$  op 1:16000, dan bedraagt de concentratieversterkingsfactor voor fractie VI  $\frac{3}{100} : \frac{1}{16000} = 480$ . De versterkingsfactor voor gefractioneerde verdamping is zeker niet beter dan de wortel uit de volumereductie <sup>3)</sup>, waaraan ze volgens de theorie ongeveer gelijk moet zijn bij ideale destillatie. Ze bedraagt dus hoogstens  $\sqrt{160} = 12.6$ . De versterkingsfactor voor de rectificatie moet dan minstens 38 bedragen. Daar de volumereductie door rectificatie 100:1 was, bleef bij de rectificatie 38 % der  $H^1H^2$ -moleculen in de rest achter. De uitgevoerde rectificatie is dan equivalent met een proces, waarin, door langzame gasonttrekking, 400 l gas (500 cm<sup>3</sup> vloeis-

<sup>1)</sup> Zie noot 3 blz. 81.

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS en R. T. MACDONALD, Journ. of Chem. Phys. 1, 341, 1933.

<sup>3)</sup> Hoewel deze veronderstelling n.l. in overeenstemming is met het resultaat van het onderzoek van W. MEISSNER en K. STEINER (Zs. f. Phys. 79, 601, 1932), stemt het met de resultaten door H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE en G. M. MURPHY (Phys. Rev. 40, 1, 1932) verkregen, slecht overeen, en was bij de laatsten de efficiëntie van het proces veel geringer.



stof) tot 4 l wordt gereduceerd, terwijl de concentratie van het onttrokken gas daarbij voortdurend  $\pm \frac{1}{5}$  bedraagt van die der achterblijvende vloeistof. De rectificatiekolom zou nog niet de werking van 3 ideale pannen gehad hebben; dit is, gelet ook op de ervaringen later bij de neonrectificaties met soortgelijke pannen opgedaan, weinig waarschijnlijk, zoodat eerder aangenomen moet worden, dat de rectificatie meer en de destillatie minder effectief is geweest dan hierboven werd verondersteld.

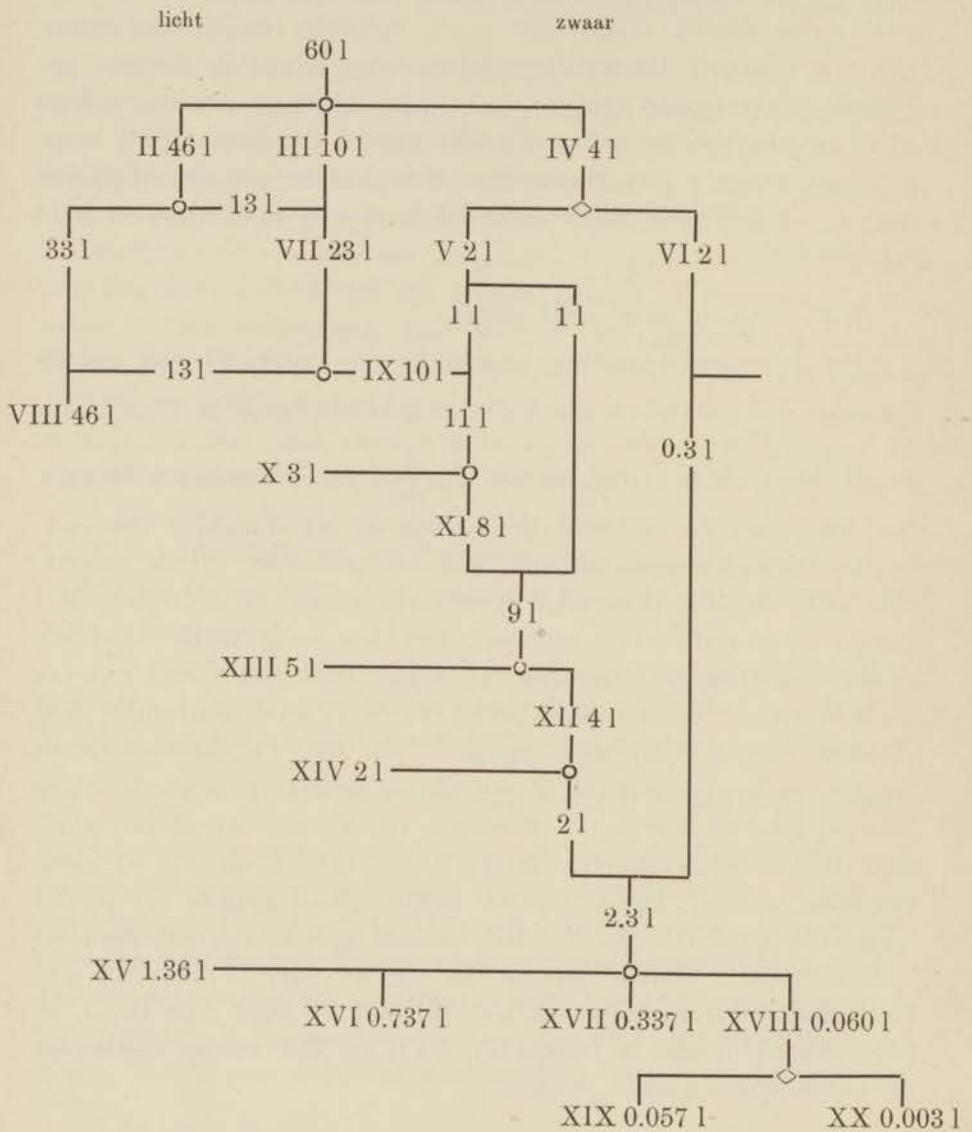
§ 49. *Tweede serie rectificaties.*

Het massa-spectrografisch onderzoek van fractie VI had wel de lijnen voor  $\frac{e}{m} = 4$  en 5 aan het licht gebracht, maar de concentratie aan  $H^2$  bleek nog te gering, om ook lijn  $\frac{e}{m} = 6$  te voorschijn te brengen. Om deze reden, en eveneens met het oog op het verrichten van voorloopige dampspanningsbepalingen, was het gewenscht, uit de beschikbare zware fracties der vorige rectificaties eenige kleine fracties met grooter concentratie af te zonderen. Om deze te verkrijgen werd een 2e serie rectificaties uitgevoerd. De eerste twee rectificaties daarvan werden verricht in het toestel dat ook bij de 1e serie rectificaties werd gebruikt, en dat is afgebeeld in fig. 6, blz. 106. De daaraanvolgende rectificaties werden verricht in een kleiner toestel van bijzondere constructie, geschikt voor het rectificeeren van kleine hoeveelheden vloeistof. Het toestel is afgebeeld in fig. 9, blz. 114, en zal in § 51 nader besproken worden. De rectificaties hadden plaats volgens het schema afgebeeld op blz. 112 (fig. 8). Het bovenste gedeelte daarvan geeft het onderste gedeelte van het schema van blz. 107 weer. Fractie XX was voor massa-spectrografisch onderzoek bestemd, en werd door Dr. J. DE GIER onderzocht. Met de fracties VI, XVII en XIX werden voorloopige dampspanningsbepalingen verricht.

§ 50a. *Massa-spectrografisch onderzoek van fractie XX.*

De lijn voor  $\frac{e}{m} = 6$  kwam nu duidelijk voor den dag. Tevens gelukte het Dr. DE GIER, na bijmenging van een weinig He, de lijnen van  $H^2H_2^+$  en  $He^+$ , evenals ook die van  $H_2^+H^+$  en  $HeH^+$ , gescheiden op

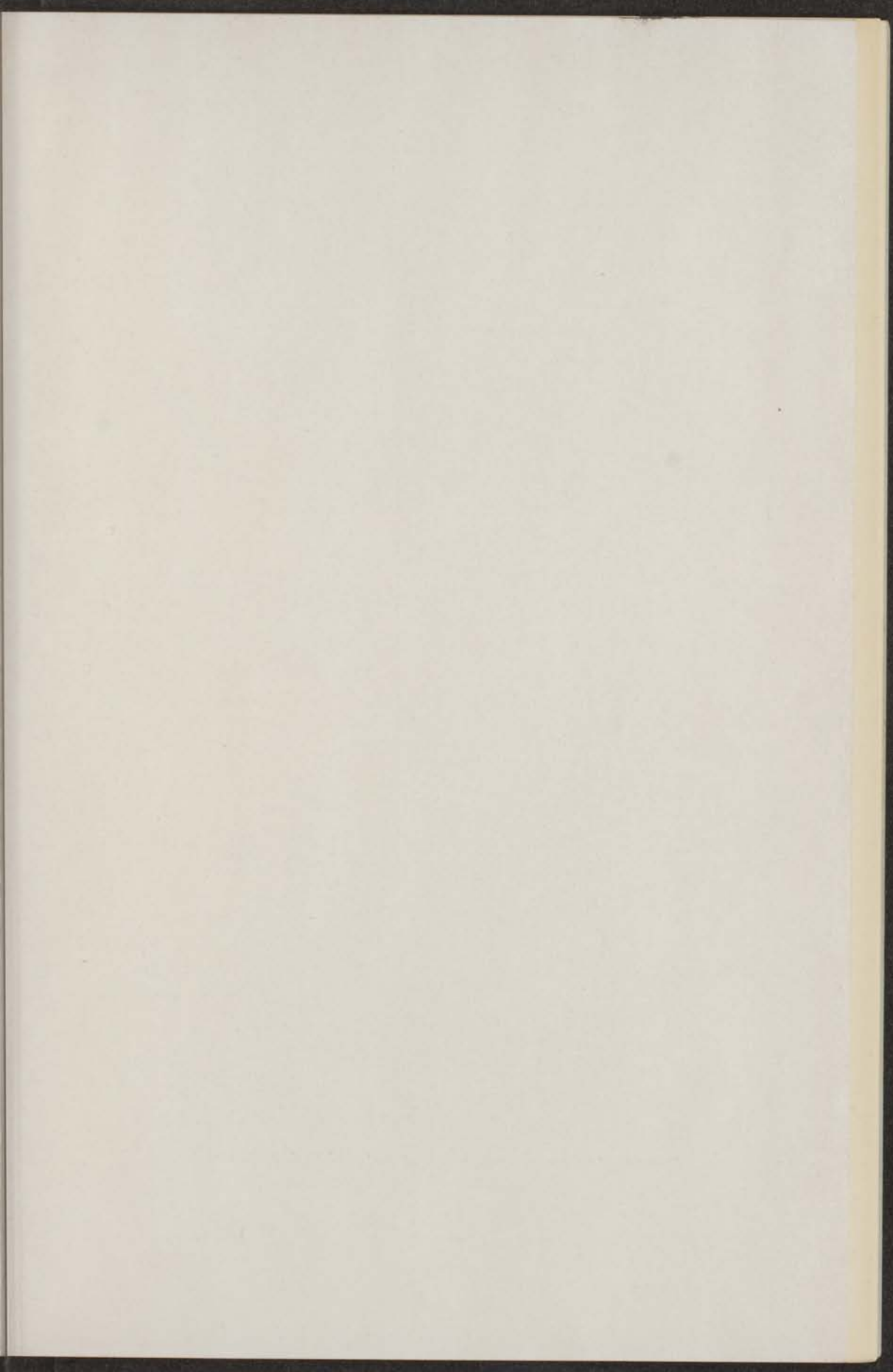




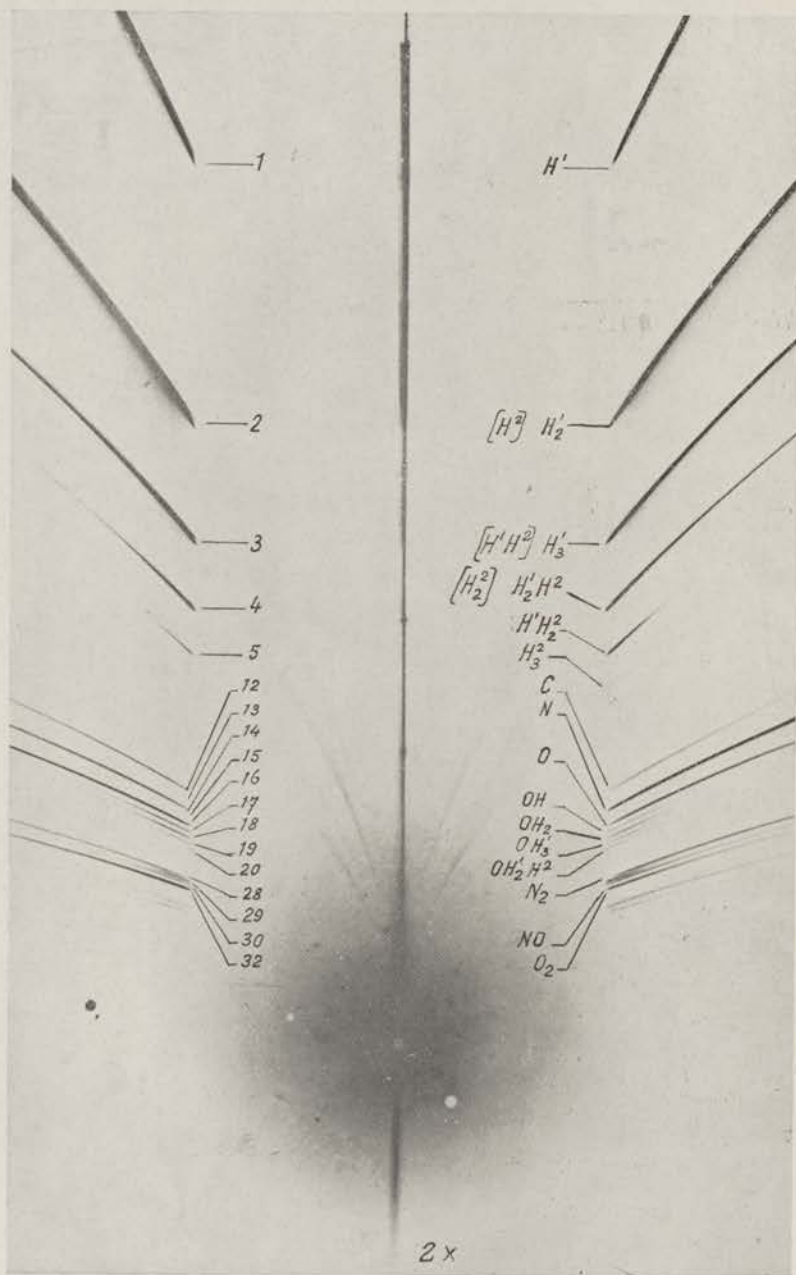
Iedere rectificatie wordt aangeduid door een ○, iedere destillatie door een ◇.

Fig. 8.

Schema van de 2e serie H<sub>2</sub>-rectificaties.



PLAAT II.



Massa-spectrogrammen van waterstof met verhoogde concentratie van  $H^2H^2$ , opgenomen door Dr. J. DE GIER.

te nemen. Reproducties dezer prachtige spectrogrammen geven plaat I fig. 2, 3 en 4 en plaat II.

§ 50b. *Bepalingen van de concentraties der fracties XVII en XIX uit dampspanningsmetingen.*

Aan de fracties VI, XVII en XIX werden dampspanningsmetingen verricht. Hoewel deze metingen geen nauwkeurige resultaten gaven, daar de gebruikte apparatuur weinig geschikt was voor het meten van dampspanningen van mengsels, laten zij toch wel toe om er met behulp van de bekende, door gasdichtheidsbepaling gevonden, concentratie van fractie VI (§ 46, blz. 108), de concentraties van XVII en XIX op grond van formule (9) blz. 20 uit te berekenen.

$$p = p_1 + (p_2 - p_1)x^1. \quad (12)$$

$p_1$  is practisch gelijk aan  $p_N$ , de dampspanning van gewoon  $H_2$ .

Uit (12) volgt, als we  $p_1 = p_N$  stellen:

$$p_N - p_{XVII} = (p_1 - p_2)x_{XVII} \text{ en } p_N - p_{VI} = (p_1 - p_2)x_{VI}.$$

Deeling geeft:

$$x_{XVII} = \frac{p_N - p_{XVII}}{p_N - p_{VI}} \cdot x_{VI}.$$

Zoo moet ook:

$$x_{XIX} = \frac{p_N - p_{XIX}}{p_N - p_{VI}} \cdot x_{VI}$$

zijn.

$$x_{VI} = 0.0151.$$

De dampspanningsverschillen  $p_N - p_{VI}$ ,  $p_N - p_{XVII}$  en  $p_N - p_{XIX}$  werden voor verschillende temperaturen gemeten.

De waarde van de quotienten  $\frac{p_N - p_{XVII}}{p_N - p_{VI}}$  en  $\frac{p_N - p_{XIX}}{p_N - p_{VI}}$  moet, naar formule (9) veronderstelt, van de temperatuur onafhankelijk zijn. Zij is dit ook binnen de grenzen van de nauwkeurigheid der meting.

Als gemiddelde waarde over een aantal temperaturen werd gevonden:

<sup>1)</sup>  $x$  stelt de concentratie aan  $H^2$  voor.



$$\frac{p_N - p_{XVII}}{p_N - p_{VI}} = 3.4 \quad , \quad \frac{p_N - p_{XIX}}{p_N - p_{VI}} = 22.5.$$

De concentraties van XVII en XIX zijn derhalve:

$$x_{XVII} = 0.051 \quad , \quad x_{XIX} = 0.34.$$

§ 51. *Toestel voor het rectificereen van kleine hoeveelheden vloeistof.*

Het toestel is afgebeeld in fig. 9 (schaal 1:2), en bestaat in hoofd-deelen uit een massieve koperen schroef met doorboorden kop van hetzelfde materiaal, en een vacuumglasje waar de schroef juist in past. Het onderste gedeelte van dit glaasje doet dienst als kookkolf, en bevat een kleine stookspiraal. De verbinding tusschen koper en glas wordt door een ring van chroomijzer tot stand gebracht. In de doorboring van den kop is een nieuwzilveren buis gesoldeerd. Door deze buis wordt een van de toevoerdraden der stookspiraal geïsoleerd naar binnen gevoerd. Ze gaat binnen het toestel langs de schroef naar beneden. De andere toevoerdraad is aan het ondereinde der schroef gesoldeerd. Het te rectificereen gas wordt door de nieuwzilveren buis toegelaten en onttrokken. Het geheele toestel is bij rectificatie met een bad van gewenschte temperatuur omgeven. De warmte in de kookkolf ontwikkeld wordt door het inwendige der schroef naar boven geleid, en aan den kop door de omgevende vloeistof onttrokken. Langs de schroef zal een temperatuurverval ontstaan, en de damp, door de warmte van den stookstroom ontwikkeld, zal er tegen condensereen. Wanneer het toestel goed functioneert, zal langs den geheelen weg, dien de damp aflegt, condensatie

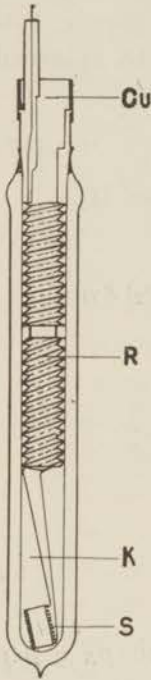


Fig. 9.

plaats vinden, waardoor ze gedurende het opstijgen steeds armer aan zware component wordt <sup>1)</sup>. De vloeistof stroomt langs de windingen der spiraal, en gedeeltelijk ook langs den glaswand, terug. Beneden vloeit meer vloeistof dan boven. Om deze reden werd voor het onderste ge-

<sup>1)</sup> De rectificereende werking van het toestel komt het meest overeen met die der „retour en arrière” door CLAUDE bij rectificatie van lucht toegepast.

deelte der schroef een 3-voudige, en voor het bovenste gedeelte een 2-voudige spoed genomen.

De rectificerende werking van het toestel werd met zuurstof-stikstofmengsels onderzocht en bleek daarbij gelijk te staan met die van minstens 5 à 6 ideale pannen. Nog voordat het toestel bij de  $H_2$ -rectificatie gebruikt werd, diende het ter zuivering van krypton, waarbij het goede diensten bewees <sup>1)</sup>. Met dit toestel kan zelfs een onderdeel van een  $cm^3$  vloeistof nog goed gerectificeerd worden. De rectificatie zelf, en de vulling der kookkolf, kan men gemakkelijk onder contrôle houden, daar het vacuumglasje onverzilverd is. Hoewel de spiraal zooveel mogelijk langs het geheele oppervlak vochtig moet zijn, mag zich toch de vloeistof niet boven de hoogste winding der schroef ophoopen.

#### § 52. *Vooruitzichten voor $H_2$ -rectificaties.*

Sinds den aanvang der in dit hoofdstuk beschreven experimenten, boette de  $H^2$ -concentratie met behulp van rectificatie, als gevolg van de gunstige resultaten verkregen bij de electrolyse van water, veel van haar waarde in. Voor versterking van geringe  $H^2$ -concentraties is, voorloopig althans, de versterking door electrolyse wel de beste methode. Voor hooger concentratie behoudt de rectificatie haar beteekenis, daar ze ons in staat stelt het verlies aan  $H^2$  tijdens de volumereductie zeer gering te maken, en daar bovendien het proces van scheiding door rectificatie dan weer eenvoudiger wordt dan dat der electrolyse, waarbij telkens de concentratie van den electrolyt verminderd moet worden.

Ook voor middelmatige concentratie kan de rectificatie beteekenis hebben, wanneer slechts voldoende groote hoeveelheden te verwerken zijn. Een geheel bedrijf kan er dan aan aangepast worden, zoodanig dat de liquefactie aan de rectificatie gekoppeld wordt. Daardoor is een veel nuttiger gebruik der energie mogelijk, omdat de uit den condensator ontwijkende damp in tegenstroom gevoerd kan worden met het te liquefiereen gas, en dit laatste bovendien in de kookkolf gekoeld kan worden.

<sup>1)</sup> Comm. Leiden, N<sup>o</sup>. 228a.

## SUMMARY.

In the theoretical part a treatment of the most essential questions concerning the separation of the isotopes by distillation and rectification is given. First the theoretical expectations concerning differences in vapor pressure of isotopes are shown. If zero-point energy exists, only at low temperatures, or more exactly, when  $\frac{\theta}{T_s}$  has an appreciable value, and the difference in mass is not too small a fraction of the total average mass, can any considerable difference in vapor pressure be expected. The greatest differences are to be expected for the isotopes of  $H_2$  and Ne. If there exists a difference in vapor pressure, then distillation and rectification must give separation. The amounts of separation, that can be expected for  $H_2$  and Ne in several cases, are calculated.

A calculation is made of the time necessary for the establishment, to a certain degree, of the stationary state, resulting from rectification with closed column. That time will be several hours or even days, when a great number of pans is used and the amount of liquid the column contains is considerable compared with the amount evaporated in the still in a unit of time.

An approximate calculation is also given for the alteration of concentrations during discontinuous rectifications under special suppositions, concerning the relation between the concentrations of the co-existing phases and the reflux-ratio. The calculations are applied to practical cases, met with in the rectifications of Ne and  $H_2$ .

The practical part presents a brief account of the history of the rectifications and distillations of Ne and  $H_2$  in the Kamerlingh Onnes-Laboratory up to 1934, a description of the apparatuses and their use, and an account and discussion of the results obtained.

For the rectifications of Ne a metal apparatus was at first used, which was not good enough to give appreciable separation in a reasonable time.



Then, since in the rectification of  $H_2$  a glass construction had proved to be useful, a nearly complete glass construction was also worked out for Ne, that proved to be of good reliability and efficiency, and was easy in use. With this apparatus (fig. 5) a very marked separation was attained in a single rectification. Beginning with a mean atomic weight 20.183, two samples, each of about 5 l, with an atomic weight 20.091 and 20.574 were obtained by means of a rectification during four days. Mass-spectra of the two samples were made by Dr. J. DE GIER, which are shown on plate I.

A sample containing about 30 %  $H^2$  was prepared from 32 m<sup>3</sup> electrolytic  $H_2$  by distillation and rectification. The initial quantity of  $H_2$  was, by evaporation on its triple-point, reduced to 400 l, which were divided by rectification to several fractions as fig. 7 and 8 show. The first rectifications were performed with the apparatus mentioned above, and shown in fig. 6, and the final ones with an apparatus, designed especially for rectifications of small quantities of liquid. This apparatus (fig. 9) proved to be very useful and of good efficiency. A fraction containing 1.5 %  $H^2$  and the heaviest fraction obtained, were investigated with the mass-spectrograph by Dr. J. DE GIER. Reproductions of the mass-spectra obtained are given on plate I and II.

Finally vapor pressure measurements were made on three fractions, which have given information about the  $H^2$  concentrations of the two final fractions.



The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem. It is shown that the problem is of a non-linear type and that the solution is not unique. The second part is devoted to the construction of a particular solution. This is done by the method of successive approximations. The third part is devoted to the study of the properties of the solution. It is shown that the solution is continuous and differentiable. The fourth part is devoted to the study of the stability of the solution. It is shown that the solution is stable with respect to the initial conditions. The fifth part is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solution. It is shown that the solution tends to a constant value as time goes to infinity.

STELLINGEN.

STREIBER

# STELLINGEN.

## I.

Het samengestelde diffusieproces van HERTZ, het proces van samengestelde electrolyse volgens UREY en WAHL en het rectificatieproces vertoonen zoo groote analogie, dat ze met behulp van overeenkomstige mathematische formules beschreven kunnen worden.

G. HERTZ, *Naturwiss.* 26, 493, 1932.

G. HERTZ, *Zs. f. Phys.* 79, 108, 1932.

H. C. UREY en M. H. WAHL, *Phys. Rev.* 45, 566, 1934.

## II.

Voor de eigenlijke discontinue rectificatie bestaat er, als men in de kookflesch een bepaalde concentratieversterking wenscht te bewerkstelligen, een terugloopverhouding, waarvoor de tijd, waarin men uitgaande van een geschikte hoeveelheid van gegeven concentratie een bepaalde hoeveelheid van gewenschte concentratie verkrijgt, een minimum is.

De waarde van genoemde terugloopverhouding kan voor neon en waterstof in bepaalde gevallen met behulp van formule (46) betrekkelijk eenvoudig bepaald worden.

## III.

De door MATTAUCH en HERZOG aangegeven constructie van een massa-spectrograaf heeft, hoe ingenieus hun ontwerp ook zij, vergeleken bij de massa-spectrografen van ASTON en BAINBRIDGE, toch eenige niet onbelangrijke nadeelen.

J. MATTAUCH en R. HERZOG, *Zs. f. Phys.* 89, 795, 1934.



## IV.

De dracht van Uranium I en II is nog niet met voldoende zekerheid bekend.

## V.

De door KÖNIG aangegeven methode om de gevoeligheidskromme van een sperlaag-photoceel te laten samenvallen met die van het internationale oog, verdient de voorkeur boven die van DRESLER.

H. KÖNIG, *Helv. Phys. Acta*, 7, 433, 1934.

A. DRESLER, *Electrotechn. Zs.* 54, 476, 1933.

## VI.

De bewering van HENRIQUES en CORNISH, dat het ontbreken van positieve resultaten bij de door hen uitgevoerde rectificatie van  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  klaarblijkelijk niet in overeenstemming is met de bewering in de mededeelingen van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Jan. 1931, dat gedeeltelijke ontmenging van neon-isotopen werd tot stand gebracht met behulp van een kolom met 19 pannen, mist goeden grond.

H. J. HENRIQUES en R. E. CORNISH, *Journ. Am. Chem. Soc.* 37, 397, 1933.

W. H. KEESOM en H. VAN DIJK, *Proc. Koninkl. Akad. Amsterdam*, 34, 42, 1931.

## VII.

De bewering van VON BÉKÉSY, dat een verandering van minder dan 3% in den vervormingsfactor van een toon reeds hoorbaar is, steunt op onvoldoende experimenten.

G. VON BÉKÉSY, *Ann. der Phys.* (5) 20, 809, 1934.

## VIII.

De gasdichtheidsbepaling met een aërostatische balans heeft boven de bepaling door weging in ballons in vele gevallen zoodanige voordeelen, dat het gewenscht is de constructie van deze balans zoo te vervolmaken, dat ze die van een gewone nauwkeurige balans evenaart.

## IX.

Ten onrechte wordt in BARKHAUSEN, *Electronenröhren I*, niet aangegeven, dat de daar voor een aanloopstroom gegeven formule slechts geldt voor een vlakke diode.

BARKHAUSEN, *Electronenröhren I*, blz. 33.

## X.

De eerste hulpvoorwaarde, gebruikt bij de oplossing van de differentiaalvergelijking, die de verandering der samenstellingen bij rectificatie met gesloten kolom beschrijft, en die vermeld wordt in hoofdstuk IV, blz. 39, van dit proefschrift, kan met behulp van een onderzoek naar de wortels van vergelijking (28a), uit de oorspronkelijke differentiaalvergelijking en haar grensvoorwaarden worden afgeleid.

## XI.

De tweede hulpvoorwaarde, vermeld in hoofdstuk IV, blz. 39, is, naar op eenvoudige wijze kan worden aangetoond, ook met de oorspronkelijke differentiaalvergelijking en haar grensvoorwaarden in overeenstemming.

## XII.

Een organisatie van het Universitaire onderwijs naar de hoofdstroomingen der geestelijke richtingen in ons vaderland zou op den duur ook de beoefening der practische natuurkunde ten goede komen.

---

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

Second line of faint, illegible text.

Third line of faint, illegible text.

Fourth line of faint, illegible text.

Fifth line of faint, illegible text.

Sixth line of faint, illegible text.

Seventh line of faint, illegible text.

Eighth line of faint, illegible text.

