

Metingen van
de tweede viriaalcoëfficiënt
van helium
bij 0°C., 20°C. en 100°C.



J. J. M. VAN SANTEN

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

Postbus 9502

2300 RA LEIDEN

Tel.: 071 - 527 43 86 / 67

Universiteit Leiden



1 481 584 4



kast dissertaties





METINGEN VAN DE TWEDE VIRIAALCOEFFICIENT
VAN HELIUM BIJ 0° C., 20° C. EN 100° C.



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

Metingen van de tweede viriaalcoëfficiënt van helium bij 0° C., 20° C. en 100° C.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG
VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS Mr. D. VAN BLOM,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-
GELEERDHEID, VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG
17 MEI 1934, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR


JACOBUS JOHANNES MARIE VAN SANTEN

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE

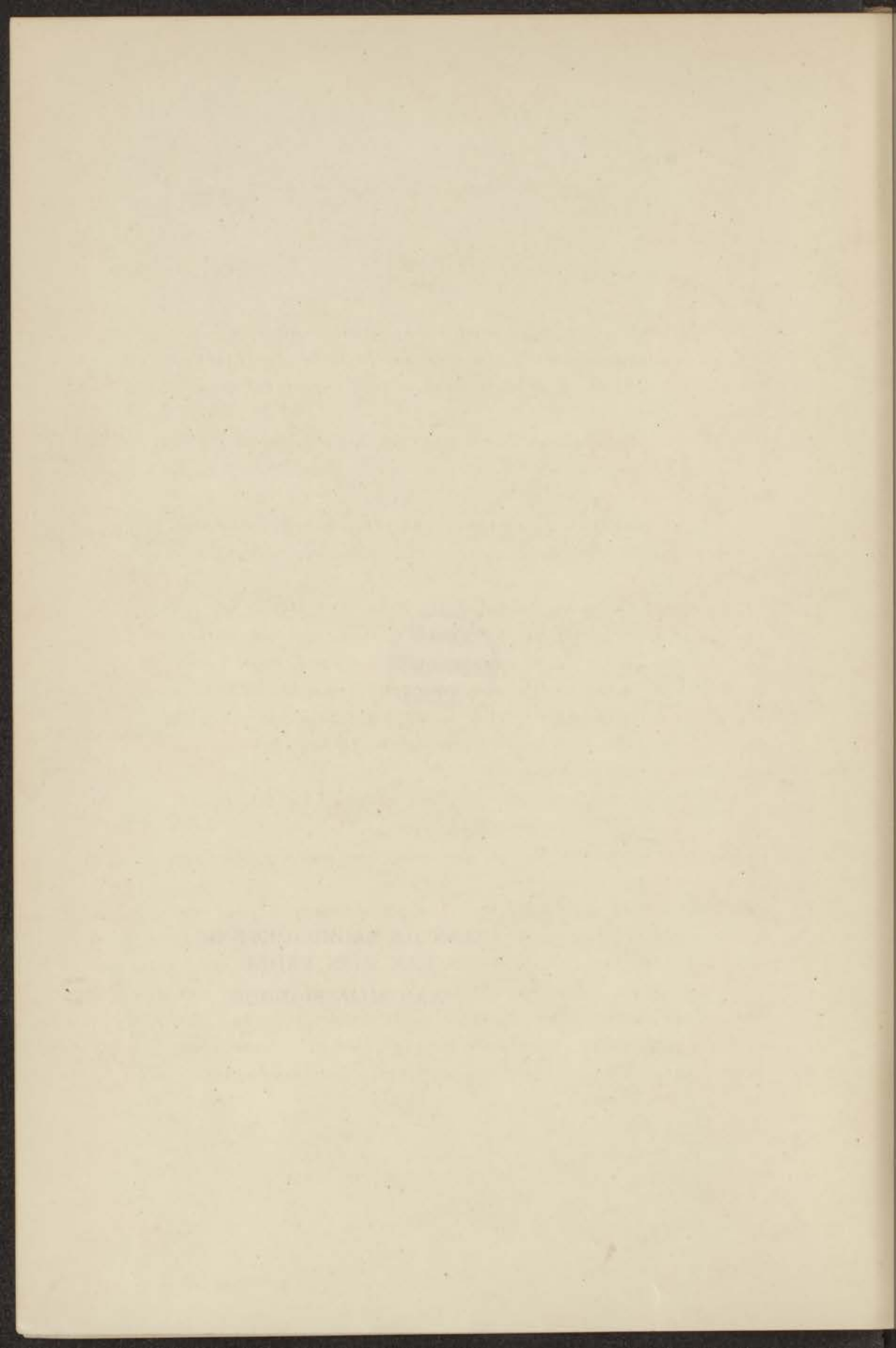


N. V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN





AAN DE NAGEDACHTENIS
VAN MIJN VADER.
AAN MIJN MOEDER.



Het beëindigen van mijn academische studiën biedt mij een welkome gelegenheid U, Hoogleraren en Lectoren der Leidsche Wis- en Natuurkundige faculteit, dank te zeggen voor het genoten onderricht.

Uw nagedachtenis, Hooggeleerde KLUYVER, zal steeds door mij in eere worden gehouden. Uw leerrijke colleges zal ik altijd met dankbaarheid herdenken.

Ook U, Hooggeleerde EHRENFEST, herdenk ik met dankbaarheid, niet het minst voor uw boeiende colleges en uw interessante colloquia.

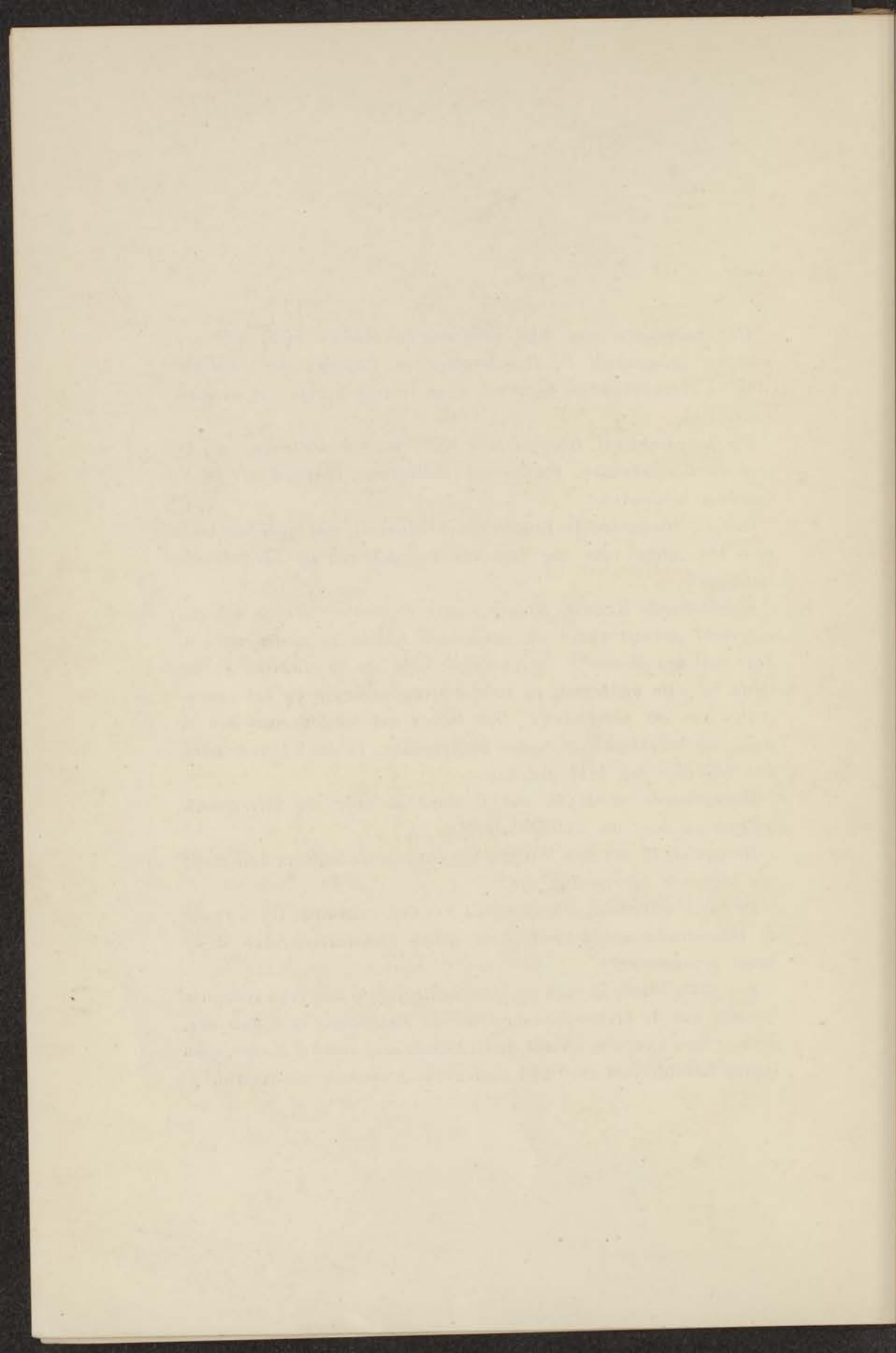
Hooggeleerde KEESOM, Hooggeschatte Promotor! Het is mij een voorrecht geweest onder uw aangename leiding te mogen werken. Zeer veel ben ik aan U verschuldigd, voor uw voorlichting en uw steun bij mijn onderzoek, en voor uw raadgevingen bij het samenstellen van dit proefschrift. Ook buiten het laboratorium heb ik steeds uw krachtige hulp mogen ondervinden. Ik dank U voor alles, wat Gij voor mij hebt gedaan.

Hooggeleerde DE HAAS, ook U dank ik voor uw interessante colleges en voor uw welwillendheid.

Hooggeleerde VAN DER WOUDE, uw aangename colleges zullen mij een blijvende herinnering zijn.

De bereidwilligheid, Hooggeleerde FOKKER, waarmede Gij mij voor de theoretische natuurkunde hebt willen examineeren, heb ik op hooge prijs gesteld.

Ten slotte betuig ik mijn groote erkentelijkheid aan mijn collega's, speciaal aan de heeren KRAAK, DROP en MEIHUIZEN, voor hun aangename samenwerking en aan de technische staf van het KAMERLINGH ONNES laboratorium voor zijn medewerking en hulpvaardigheid.



I N H O U D.

EERSTE HOOFDSTUK.

Inleiding.

	Blz.
§ 1. De beteekenis van de tweede viriaalcoëfficiënt voor de absolute temperatuurschaal	1
§ 2. De bepaling van de <i>B</i> 's	6
§ 3. De vereischte nauwkeurigheid	8

TWEEDE HOOFDSTUK.

De apparaten en de gebruikte constanten.

§ 4. De meetmethode	10
§ 5. De gesloten manometers	10
§ 6. Het gebruikte glas	17
§ 7. De uitzettingscoëfficiënt van het glas	25
§ 8. De constante temperaturen	30
§ 9. De elektrische thermostaat	34
§ 10. De calibraties	43

DERDE HOOFDSTUK.

De metingen en resultaten.

§ 11. Voorloopige metingen	46
§ 12. De definitieve metingen	51
§ 13. Resultaten en bereikte nauwkeurigheid.	64

VIERDE HOOFDSTUK.

Vergelijking met resultaten van andere onderzoekers.

	Blz.
§ 14. Metingen, waarbij zowel $B_{100^{\circ}C}$ als $B_{0^{\circ}C}$ bepaald zijn .	68
§ 15. Metingen, waarbij alleen $B_{0^{\circ}C}$, $B_{20^{\circ}C}$, of $B_{100^{\circ}C}$ is bepaald	76
§ 16. Vergelijking met theoretische waarden	81
Stellingen	85

EERSTE HOOFDSTUK.

INLEIDING.

§ 1. *De beteekenis van de tweede viriaalcoëfficiënt voor de absolute temperatuurschaal.* Dit proefschrift handelt over de tweede viriaalcoëfficiënt van helium bij de temperaturen 0° , 20° en 100° C. Deze metingen zijn hoofdzakelijk ondernomen ten behoeve van een nieuwe bepaling van het ijspunt op de absolute schaal.

In het kort worde hier uiteengezet, hoe de gedachtengang is bij het vastleggen van dit ijspunt.

De absolute thermodynamische temperatuurschaal of Kelvin-schaal wordt afgeleid uit de hoeveelheid warmte Q , die men aan een systeem moet toevoegen, indien men het met behulp van een reversibel isothermisch proces van een bepaalde isentroop wil brengen op een andere bepaalde isentroop. Men stelt:¹⁾

$$T = \frac{Q}{Q_{100} - Q_0} \cdot 100, \quad (1)$$

waarin Q de genoemde hoeveelheid warmte is, aan het systeem toegevoegd bij de temperatuur T , terwijl Q_{100} en Q_0 de overeenkomstige warmtehoeveelheden zijn, toegevoegd bij het kookpunt van water en bij het smeltpunt van ijs onder normale omstandigheden. Deze hoeveelheden warmte kunnen theoretisch gemeten worden met behulp van bv. hoeveelheden smeltend ijs.

Het uitvoeren van deze moeilijke proeven is echter niet noodig, want we kunnen theoretisch temperaturen meten met behulp van

¹⁾ Vergel. W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden Suppl. N^o. 51a, blz. 4.

elke thermodynamische betrekking, die volgt uit de tweede hoofdwet en waarin de temperatuur T voorkomt.

In de practijk maken we in dat temperatuurgebied, waar de proeven daarmee met voldoende nauwkeurigheid kunnen worden uitgevoerd, gebruik van de gasthermometer. We kunnen dan de op de gasthermometer afgelezen waarden met een van bovengenoemde betrekkingen herleiden tot de absolute temperatuurschaal. Men neemt voor deze betrekking dikwijls die, welke de uitdrukking is voor het JOULE-KELVIN-effect.

Het probleem van deze herleiding wordt echter gesplitst, door intermediair tusschen de directe aflezingen op de gasthermometer en de absolute schaal in te voeren de theoretische Avogadro-schaal. Om tot de definitie hiervan te komen, nemen we aan, dat er in een bepaald temperatuurgebied een of meer gassen bestaan, waarvoor in een gebied van kleine dichtheden binnen de grenzen van een bepaalde gewensechte nauwkeurigheid de wet van BOYLE geldt. De toestand, waarin het gas dan verkeert, wordt genoemd de Avogadrotoestand van het gas¹⁾.

Het blijkt nu, dat de toestand van een gas voldoende nauwkeurig beschreven kan worden met behulp van de empirische toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES²⁾:

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \dots \quad (2)$$

ofwel:

$$pv_A = A_A \left(1 + \frac{B}{v_A} + \frac{C}{v_A^2} + \dots \right); \quad (2a)$$

waarin $A_A \dots$ alleen nog functies van de temperatuur zijn.

¹⁾ Voor het eerst gedefinieerd door H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. N^o. 23, § 39 en § 82a; nader toegelicht door H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N^o. 156a, § 2; opnieuw uitvoeriger gedefinieerd door W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES, Reports and Comm. Fourth Int. Congr. of Refrig. London 1924, N^o 3, blz. 17. Deze toestand is te onderscheiden eenzijdig van een ideaal gas, waarvoor c_v onafhankelijk van T gesteld wordt, anderzijds van een oneindig verdund gas, waarbij dissociatie enz. kan optreden.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N^o. 71.

In de Avogadrotoestand zal het gas dus met voldoende nauwkeurigheid voldoen aan de betrekking:

$$pv_A = A_A. \quad (3)$$

We verstaan nu onder de theoretische Avogadro-schaal de schaal van temperaturen T_A , waarvoor geldt:

$$T_{A_1} : T_{A_2} = A_1 : A_2. \quad (4)$$

Noemen we het verschil in temperatuur tusschen onder normale omstandigheden smeltend ijs en kokend water 100, dan is:

$$T_A = \frac{A}{A_{100} - A_0} \cdot 100. \quad (5)$$

Men kan nu overgaan op de Kelvinschaal met behulp van het JOULE-KELVIN-effect. Voor zoover hierover metingen zijn verricht, is bewezen, dat binnen de grenzen van de vereischte nauwkeurigheid de Avogadro- en de Kelvinschaal samenvallen. Om dit nader aan te toonen, zullen we onderstaande bewijsvoering volgen¹⁾.

De coëfficiënt van het JOULE-KELVIN-effect kan in de volgende vorm geschreven worden:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = -\frac{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p} \quad (6)$$

Dit passen we toe op een gas in het algemeen, dat dus voldoet aan (2), om dan later op een gas in de Avogadrotoestand over te gaan. Uit (2) volgt:

$$\begin{aligned} v_A &= \frac{A_A}{p} + B + \dots \\ T\left(\frac{\partial v_A}{\partial T}\right) &= \frac{T}{p} \frac{dA_A}{dT} + T \frac{dB}{dT} + \dots \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w &= -\frac{1}{c_p} \left\{ \frac{A_A - T \frac{dA_A}{dT}}{p} + B - T \frac{dB}{dT} \right\} + \dots \quad (7) \end{aligned}$$

¹⁾ Ontleend aan: W. H. KEESOM, Het meten van temperaturen (College 1927—1928).

²⁾ W = enthalpie.

Nu blijkt experimenteel, dat c_p ook bij zeer kleine drukken van dezelfde orde van grootte blijft. Hetzelfde geldt voor de coëfficiënt van het JOULE-KELVIN-effect. Maken we p zeer klein, dan zal dus het 2e lid in (7) eindig moeten blijven. Dit vereischt, dat met voldoende benadering:

$$T \frac{dA_A}{dT} - A_A = 0 \quad (8)$$

$$A_A = \text{const. } T \quad (9)$$

of A_A is evenredig met de absolute temperatuur.

Daar we ook voor de absolute temperatuurschaal het verschil in temperatuur tusschen onder normale omstandigheden kokend water en smeltend ijs honderd hadden gesteld, volgt hieruit, dat absolute en Avogadro-schaal samenvallen. Een contrôle op de juistheid hiervan wordt nu hierdoor gevormd, dat de voor de verschillende gassen in de Avogadrotoestand gevonden A_A 's bij dezelfde temperaturen onderling evenredig moeten zijn.

Wanneer we dus de gasthermometer gevuld denken met een gas in de Avogadrotoestand, kunnen we p_0 en p_{100} bepalen en T_0 volgt uit:

$$T_0 = \frac{p_0}{p_{100} - p_0} \cdot 100 ;$$

T_0 is het ijspunt op de absolute schaal.

Nu kan, met voldoende nauwkeurigheid voor de op het oogenblik geldende eischen, de Avogadrotoestand verwezenlijkt worden, als we maar bij voldoende lage druk van het gas in de thermometer werken, en wel ongeveer bij een druk van 3 cm kwik²⁾. Men krijgt dan echter het technische bezwaar, dat deze lage druk niet met voldoende nauwkeurigheid kan afgelezen worden. In de practijk vult men daarom de gasthermometer met een gas van

¹⁾ Zie P. G. CATH, Dissertatie Leiden 1917, blz. 17, noot 1.

²⁾ De invloed van de afwijking van de Avogadrotoestand op het ijspunt zou dan, zooals later nog blijken zal, ongeveer 0.001° zijn.

hoogere druk en herleidt men met behulp van correcties, verkregen uit isothermmetingen, op de Avogadrotoestand.

Onder normale heliumthermometer verstaat men een gasthermometer van constant volume ¹⁾, gevuld met helium van een druk bij 0° C. van $\frac{100}{76} \times$ de normale atmosfeer ²⁾. Bij definitie is de fundamenteele spanningcoëfficiënt:

$$\alpha_{\text{He}}^{0-100} = \frac{p_{100} - p_0}{p_0 \cdot 100}, \quad (11)$$

waarin p_{100} en p_0 de drukken zijn, gemeten weer bij respectievelijk onder normale omstandigheden kokend water en smeltend ijs. We noemen $\alpha_{\text{He}}^{0-100}$ de fundamenteele normale spanningcoëfficiënt, kortheidshalve de normale spanningcoëfficiënt, indien $p_0 = \frac{100}{76} \times$ de normale atmosfeer. Deze geldt dus voor het nog niet op de Avogadrotoestand herleide helium.

Noemen we nu de spanningcoëfficiënt van het gas in Avogadrotoestand α_A , dan hebben we:

$$\alpha_A = \frac{A_{100} - A_0}{A_0 \cdot 100}. \quad (12)$$

Aangezien we, uitgaande van een gasthermometer van constante druk, op dezelfde α_A voor de uitzettingcoëfficiënt van het gas in de Avogadrotoestand zouden komen, noemen we α_A meer algemeen de temperatuurscoëfficiënt van de Avogadrotoestand.

Het verband tusschen (11) en (12) moet dus nu gelegd worden met behulp van isothermmetingen. De isotherm van het gas wordt voorgesteld door de empirische toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES, gegeven in vergelijking (2).

Hierin is p de druk in normale atmosferen, $v_A = \frac{1}{d_A}$ het volume, uitgedrukt in het volume bij 0° C. en 1 atmosfeer (het

¹⁾ P. G. CATH, Diss. Leiden 1917, blz. 41; Comm. Leiden N°. 152a, fig. 1.

²⁾ De waarde van de normale atmosfeer bedraagt te Leiden 75.9529 cm. Zie hiervoor W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden Suppl. N°. 51a, blz. 11, noot 1.

normaalvolume) als eenheid, terwijl A_A , B_A ... de viriaalcoëfficiënten genoemd worden.

Deze zijn nog slechts functies van de temperatuur, terwijl A_A de reeds aangegeven beteekenis heeft.

Bij de in de gasthermometer gebruikelijke druk kunnen de coëfficiënten C_A ... verwaarloosd worden en er blijft dus over:

$$pv_A = A_A (1 + B d_A) . \quad (13)$$

Met behulp van (11), (12) en (13) komt er nu:

$$\alpha_{n\text{He}} - \alpha_A = \frac{(1 + 100 \alpha_A)}{100} \cdot \frac{100}{76} (B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}}) \quad (14)$$

Kennen we dus $\alpha_{n\text{He}}$, gemeten met de gasthermometer, en $B_{100^\circ\text{C.}}$ en $B_{0^\circ\text{C.}}$, afgeleid uit isothermen, dan kunnen we α_A bepalen.

Uit (5) en (12) volgt nu:

$$T_0 = \frac{1}{\alpha_A} , \quad (15)$$

waarmee dus het ijspunt op de absolute schaal is vastgelegd.

§ 2. *De bepaling van de B's.* De B 's kunnen in verschillende dichtheidsgebieden van de isothermen bepaald worden. Werkt men in een gebied, waar de d_A groot is, b.v. > 30 , dan geeft een bepaalde relatieve fout in de pv_A een veel kleinere fout in de B dan een even groote relatieve fout in de pv_A bij kleinere dichtheid, b.v. bij $d_A = 10$, zou doen.

De absolute fout in de B is namelijk ongeveer gelijk aan die in pv_A , gedeeld door d_A , en aangezien pv_A en B in eerste benadering in dit temperatuurgebied constant zijn, is zoowel de relatieve als de absolute fout in de B_A bij groote dichtheid kleiner dan bij kleine dichtheid.

Echter krijgt men bij grootere dichtheden last van de kwadra-

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 71.

tische term in (2a), dus van de C . Aangezien deze grootheid niet zoo nauwkeurig bekend is, zal de ermee bepaalde waarde van Cd_A^2 ook onnauwkeurig zijn, wat een fout in de bepaling van B tot gevolg heeft.

De meest ideale metingen zouden zijn die, welke geschieden in de buurt van $d_A = 1.5$, zooals ze zijn uitgevoerd door HEUSE en OTTO¹⁾. Zooals boven reeds is uiteengezet, wordt de nauwkeurigheid van de B dan echter zeer gering, wat dan ook uit hun metingen blijkt. Zoodanige metingen zijn een goede contrôle op de metingen bij hooge druk, ze kunnen echter niet dienen voor de afleiding van α_A uit $\alpha_{n\text{He}}$, om het ijspunt op de absolute schaal te leeren kennen.

Het was dus wenschelijk, metingen te verrichten in het tusschengelegen gebied, voldoende hoog om de B nauwkeurig te kennen, voldoende laag om de C -correctie te kunnen verwaarloozen, en aansluitende aan het gasthermometergebied.

Er zijn zoodoende metingen verricht met helium van een dichtheid van $d_A = 13$ tot $d_A = 4$.

Ter verduidelijking is de geheele stand van zaken nog eens weergegeven in fig. 1.

AEG en BFH stellen schematisch voor de isothermen van helium bij resp. 0°C . en 100°C ., uitgezet in een pv_A, d_A -diagram.

Het stuk AB is evenredig met de temperatuurscoëfficiënt α_A van de Avogadrotoestand, wat volgt uit (12) en (13), als we $d_A = 0$ stellen. In werkelijkheid wordt de spanningscoëfficiënt $\alpha_{n\text{He}}$ gemeten bij $d_A = 1.5$, welke spanningscoëfficiënt in de figuur dus overeenkomt met CD . Met behulp van de isothermen DF en CE wordt dit stuk CD dan op AB herleid.

Zooals boven is uiteengezet, is de isothermmeting in de buurt van C en D te onnauwkeurig. Meten we bij hooge druk, dus de stukken FH en EG , dan moet met behulp van de niet nauwkeurig bekende C herleid worden op FJ en EK . De in dit proef-

¹⁾ W. HEUSE en J. OTTO, Ann. d. Phys. (5) 2, 1012, 1929.

schrift beschreven isothermen vallen in het tussengebied CE en DF ¹⁾.

Tenslotte zij nog opgemerkt, dat een onzekerheid is gelegen in de aanname, dat we de isothermen volgens vergelijking (13) mogen extrapoleren van $d_A = 1.5$ tot $d_A = 0$. Het is echter niet waarschijnlijk, dat afwijkingen van die vergelijking bij de gevraagde nauwkeurigheid in aanmerking komen.

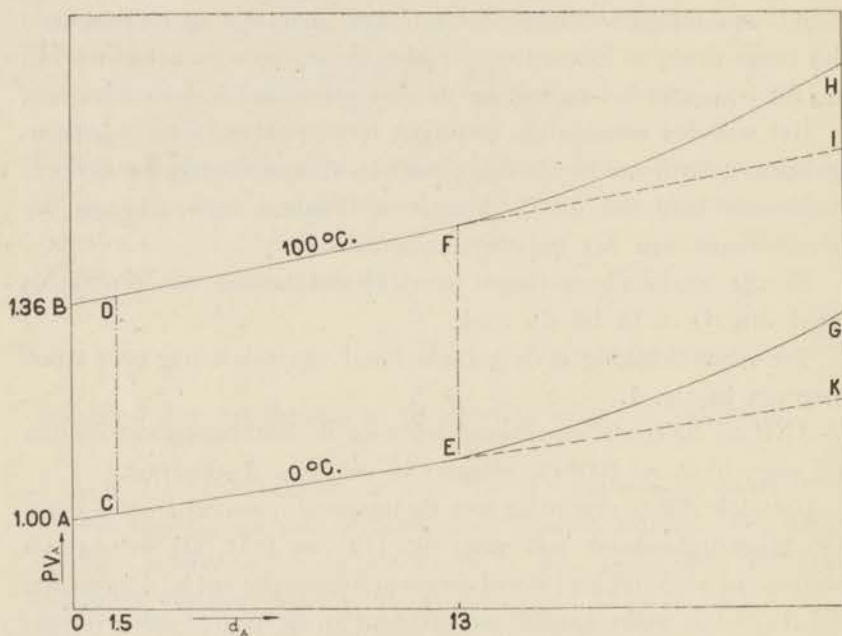


Fig. 1.

§ 3. *De vereischte nauwkeurigheid.* De middelbare fout in de spanningsefficient α_{nHe} wordt geacht te zijn kleiner dan $2 \cdot 10^{-7}$. Het is daarom gewenscht, dat de middelbare fout in de correctieterm in (10) van dezelfde orde van grootte is, dus b.v. $1 \cdot 10^{-7}$. Dit ver-

¹⁾ Duidelijkheidshalve is de kromming van de isothermen in fig. 1 sterk overdreven geteekend.

langt een middelbare fout in $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ van ongeveer 6×10^{-6} . In de afzonderlijke waarden van $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ en $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ kan de middelbare fout dan ongeveer dezelfde grootte hebben, daar de fouten in $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ en $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ elkaar gedeeltelijk opheffen. Daarom werd de toegelaten middelbare fout in de afzonderlijke waarden van $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ en $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ geschat op $5 \cdot 10^{-6}$. Verwaarloozen we de fout in A_A , dan is de verlangde relatieve fout in de p_{vA} , als we meten tot $d_A = 20$, ongeveer $20 \times 5 \times 10^{-6} = 1:10.000$. De apparatuur werd daarom op deze nauwkeurigheid ingericht. Uit de metingen zelf bleek, dat de toegelaten middelbare fout in de B 's nog groter kon zijn dan $5 \cdot 10^{-6}$, zonder dat de nauwkeurigheid van $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ erdoor beïnvloed werd. Daarom werd volstaan met metingen tot $d_A = 12.5$.

TWEEDE HOOFDSTUK.

DE APPARATEN EN DE GEBRUIKTE CONSTANTEN.

§ 4. *De meetmethode.* In hoofdzaak zijn de toestellen gelijk aan die, welke in Leiden gebruikelijk zijn ¹⁾. Het heliumgas bevond zich in een reservoir van ongeveer 40 c.c., door een staaicapillair verbonden met een piezometersteel. De hoeveelheid gas in het reservoir kon veranderd worden door het kwik in de piezometersteel tot verschillende hoogten op te persen.

Het reservoir werd dan op de verschillende meettemperaturen, in dit geval 0°, 20° en 100° C. gebracht. Voor en na de metingen werd de totale hoeveelheid gas bepaald bij 0° C. en 1 atmosfeer, of in ieder geval hierop herleid.

De hoeveelheid gas in het reservoir wordt nu berekend door de hoeveelheid in de piezometersteel van de totale hoeveelheid af te trekken. Daartoe werd de steel nauwkeurig op 20° C. constant gehouden en vooraf de isotherm van 20° C. gemeten.

De druk werd bepaald met gesloten manometers, welke waren vergeleken met de standaardmanometer van KAMERLINGH ONNES ²⁾.

§ 5. *De gesloten manometers.* Deze zijn ingericht als precisiepiezometers ³⁾ en bestaan dus uit steel, klein reservoir bovenaan en groot reservoir met U-buis onderaan. Ze zijn van boven gesloten,

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES en H. H. FRANCIS HYNDMAN, Comm. Leiden N°. 69.

J. C. SCHALKWIJK, Comm. Leiden N°. 70.

H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK, Comm. Leiden N°. 97a.

H. A. KUYPERS en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 165a.

G. P. NIJHOFF en W. H. KEESOM, Comm. Leiden N°. 188b.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 50.

³⁾ H. KAMERLINGH ONNES en H. H. FRANCIS HYNDMAN, Comm. Leiden N°. 78c.

gevuld met helium en staan in een met kwik gevulde persbus. Het doel van deze gesloten manometers is, het lastige werk met de open manometer tot een minimum te beperken. Bovendien kan de bereikte nauwkeurigheid iets worden opgevoerd, daar in verband met het sneller aflezen de menisci in die korte tijd minder verlopen.

Bij het ijken van een gesloten manometer zou men in het algemeen kunnen volstaan met een volumecalibratie uit te voeren en de manometer dan te vullen met een gas, waarvan de correcties, d.w.z. de afwijkingen van de ideale gaswet, bekend zijn. De druk zou dan uit het volume kunnen berekend worden. Men vertrouwt dan echter op de correcties van het gas, echter is er van geen gas bij die druk de correctie met de door ons vereischte nauwkeurigheid bekend. Verder zouden eventueele calibratiefouten een groote invloed hebben.

Men moet dus zelf een drukealibratie verrichten. Eigenlijk zou dan de volumecalibratie kunnen vervallen. Deze dient nu immers alleen om kleine onregelmatigheden in de steel in rekening te kunnen brengen, en als het aantal drukealibratiepunten groot genoeg is, is dit niet meer noodig. In de practijk blijkt het echter economischer te zijn een nauwkeurige volumecalibratie te verrichten en de manometer dan nog in ± 15 punten met de standaardmanometer te vergelijken, zoodat deze laatste weg gevolgd is.

De volumecalibratie geschiedt meestal op de volgende wijze: men zet een kraantje aan de manometer, vult de manometer met kwik, laat het kwik telkens over een lengte van 3 cm eruit loopen en weegt het. Eenvoudiger en nauwkeuriger kan de calibratie geschieden met behulp van een capillair *C* (fig. 2), welke via een kraan *A* met de ondersteboven opgestelde manometer *M* is verbonden. De manometer wordt op dezelfde temperatuur gehouden als de capillair, door ze samen in een watermantel op te stellen.

De calibratie geschiedt nu als volgt: De manometer wordt gevuld tot streep 0, de capillair *C* ongeveer tot *D*. Men opent kraan *A* en laat het kwik tot streep 3 zakken, waardoor het kwik in de capillair tot *C* stijgt. Vervolgens sluit men kraan *A*, opent

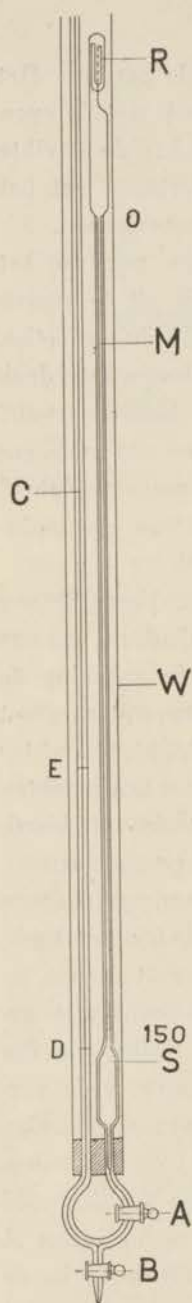


Fig. 2.

kraan *B* en laat het kwik uit de capillair tot *D* wegstromen. Hierna wordt de geheele bewerking herhaald, totdat de manometer over zijn geheele lengte, dat is 150 cm, gecalibreerd is.

Men kent nu de volumeverhouding van de stukjes van de manometer uit de verhouding van de stukjes capillair. Als men vervolgens nog een totaalecalibratie verricht, waarbij dus het kwik wèl gewogen wordt, kan men het volume van de stukjes afzonderlijk berekenen. In het geheel werden drie series bepalingen uitgevoerd. Hierbij werden door toepassing van de boven geschetste methode ongeveer 150 wegingen uitgespaard.

De beschreven methode is ook wat nauwkeuriger dan de kwikweegmethode, daar men geen kwik kan morsen, en de temperatuur tijdens de calibratie er niet toe doet, mits deze voor manometer en capillair steeds hetzelfde is. Hiertoe wordt af en toe in de watermantel geroerd.

Verder vermijdt men cumulatie van kleine systematische fouten in de gebruikte gewichten, terwijl aflezen van de capillair op 0.01 mm een nauwkeuriger resultaat geeft, dan het wegen tot op 1 m.g., wat eerst gebruikelijk was. Immers de menisci werden afgelezen met een cathetometer, en de capillair was zoo nauw gekozen (doorsnede 0.297 mm²), dat de dan nog overblijvende afleesfout van 0.01 mm geheel te verwaarlozen was.

Na afloop van de calibratie werd de manometer met helium ¹⁾ gevuld en in de persbus gezet. Hierna kon met de calibratie met de standaardmanometer van KAMERLINGH ONNES worden begonnen ²⁾.

¹⁾ Gezuiverd volgens de methode van blz. 51.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N^o. 44.

Zooals bekend, is het principe hiervan, dat in plaats van één lange kwikzuil genomen wordt een aantal achter elkaar geschakelde kwikkolommen, ieder van ± 3 m lengte, terwijl de druk van de eene kolom op de ander wordt overgebracht door middel van samengeperste lucht. Deze kolommen zijn alleen boven en beneden van zoodanige diameter, dat de capillaire depressie klein is, de rest van de kolom is nauw gehouden om kwik te besparen. Ze kunnen dus alleen boven en beneden worden afgelezen, zoodat het overblijvende interval van 3 m moet worden overbrugd, door aan het eind van de manometer een U-buis te schakelen, die over zijn geheele lengte afgelezen kan worden.

Om nu bij de isothermmetingen een nauwkeurigheid van 1:10.000 te verkrijgen, moet de calibratie van de gesloten manometers nauwkeuriger geschieden. De meetstaven, die aanwezig waren, werden vervangen door nieuwe, nauwkeuriger verdeelde meetstaven, vervaardigd op een in het laboratorium aanwezige verdeelmachine en geijkt met behulp van een cathetometer.

De cathetometer was speciaal voor deze metingen aangeschaft van de Société Genevoise en door deze voorzien van een schaalverdeeling, welke in eerste benadering juist is bij 20° C. De schaal werd nog eens door de Société Genevoise gecontroleerd met een standaardmeter¹⁾, waarbij bleek dat de schaal een kleine, over de lengte van de schaal tamelijk regelmatig aangroeiende fout vertoonde, welke voor de geheele lengte bij 20° C. — 0.014 mm bedroeg. De lengte van de cathetometer is 1.38 m.

De verschillende manometers, uitgezonderd het laatste variabele

¹⁾ De standaardmeters van de Soc. Gen. worden volgens hun opgave periodiek vergeleken met de internationale schaal van Sèvres, en met de nationale schalen van Bern, Charlottenburg en Teddington. Zij kennen de fouten van hun schaal tot op ongeveer 0.2%. De nauwkeurigheid, waarmee de schaal van de cathetometer geijkt is, bedraagt ongeveer 3%. De schaalverdeeling is aangebracht op een zilveren band, welke echter de uitzetting van de bronzen kolom, waarin de schaal is ingelegd, volgt.

U-been, werden afgelezen met behulp van theodolieten, waarmee $\frac{1}{20}$ mm nog gemakkelijk geschat kon worden. De meniscushoogte werd afgelezen met behulp van in het brandvlak van de theodolieten aangebrachte schaaltes. Hoewel dit iets minder nauwkeurig was dan het instellen op de kruisdraad, gevolgd door omeirkelen naar de meetstaven, had deze methode het voordeel, dat ze minder tijdroovend was, terwijl de nauwkeurigheid voor de bepaling van de capillaire depressie nog voldoende groot was. Om parallaxefouten te vermijden, waren alle schalen en menisci op dezelfde afstand van de theodolieten gebracht.

De aflezing van het laatste, veranderlijke U-been kon natuurlijk niet met de theodolieten, die een vaste opstelling hadden, geschieden. Verder moet de nauwkeurigheid grooter zijn, immers in het geval dat in dit laatste been slechts een kleine kolom kwik staat, wordt een fout van $\frac{1}{20}$ mm relatief te groot. Dr. NIJHOFF had dan ook dit U-been vervangen door een klein model open manometer, uit drie buizen van 1 m lengte bestaande. Het voordeel van dit instrument bestond hierin, dat men nu de lengte met een gewone cathetometer kon bestrijken, zoodat men nu nog 0.01 mm kon aflezen¹⁾.

Voor ons was echter het groote bezwaar, dat de aflezing veel te lang duurde, waardoor de menisci dan te veel verliepen. Daarom werd de meer genoemde U-buis weer in gebruik genomen en een afleesinrichting gemaakt als volgt:

Een nauwkeurig verdeelde staaf werd tusschen de beenen van de U-buis opgehangen. Ervóór werden, om een nauwkeurig verticaal gestelde as draaibaar en verschuifbaar, zoogenaamde Pye-kijkertjes aangebracht. Deze kijkertjes hebben een geringe insteldiepte, zoodat de toppen van de menisci en de schaal van de meetstaaf nauwkeurig in een vlak moeten liggen. Dit voorkomt parallaxe-

¹⁾ G. P. NIJHOFF en W. H. KEESOM, Comm. Leiden N°. 1796, blz. 14.
G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 15.

fouten bij niet nauwkeurig horizontaal stellen van de kijkertjes, wat bij contrôleproeven dan ook bleek¹⁾).

Verder bevinden zich in de brandvlakken van de kijkertjes fijn verdeelde schaaltes, waarmee het mogelijk is, $\frac{1}{20}$ mm af te lezen en 0.01 mm nog gemakkelijk te schatten. Door enkele strepen van de schaal af te lezen en dan het kijkertje te richten op de menisci, kon de stand hiervan op de schaal door interpolatie gevonden worden. De bij de standaardmanometer vroeger altijd noodige barometer kon, evenals bij het kleine model van Dr. Nijhoff, vervallen, door het toen met de buitenlucht in verbinding staande been van genoemde U-buis leeg te pompen en met een MacLeod te contrôleeren. Daar het systeem dan gesloten is, is men onafhankelijk van de barometerstand en is dus de druk ook nog iets meer constant.

Een aanmerkelijke fout kan nog veroorzaakt worden door onzekerheden in de temperatuur, die in ongunstige gevallen boven en beneden in de kamer tot 5° C. toe kan verschillen. Een eenvoudig middel om de fout te verkleinen is het roeren van de lucht met behulp van een groote ventilator, welke het verschil tot 0.2° C. terugbracht. Dit liet een onzekerheid in de metingen van niet meer dan 1:60.000, aannemende een fout in de temperatuur van 0.1° C.

¹⁾ We moeten eigenlijk drie soorten van parallaxefouten onderscheiden als de top van de meniscus en de schaal van de verdeelde staaf zich niet op dezelfde afstand van het kijkertje bevinden en tevens het kijkertje niet horizontaal staat. Aangezien het omcirkelen van de meniscus naar de schaal geen fouten oplevert, zullen we gemakshalve deze twee achter elkaar geplaatst denken. We krijgen dan de volgende parallaxefouten:

1°. De projectie van de top van de meniscus valt niet op de in hetzelfde horizontale vlak gelegen streep van de schaal.

2°. De lijn door de as van de kijker raakt de meniscus niet in de top, doch in een lager gelegen punt.

3°. De beelden van de verdeelde staaf en van de top vallen niet samen in het beeldvlak van het oculair, wat bij verplaatsen van het oog verschillende waarden geeft.

Vallen nu genoemde beelden samen, dan verdwijnen fouten 1°, en 3°, terwijl fout 2°, bij niet horizontaal gestelde kijker blijft bestaan. Deze laatste fout is echter verwaarloosbaar klein.

Alle buizen waren goed ingepakt en de thermometers in warmtegeleidend verband met de manometers gebracht. Tenslotte werden correcties aangebracht voor de capillaire depressies, die bij alle buizen klein zijn, voor de drukoverbrenging van de eene buis naar de ander, en voor de compressibiliteit van kwik. Deze laatste correctie bedraagt $\frac{1}{2} \alpha p^2$, waarin p de druk is in atm., terwijl voor α met voldoende nauwkeurigheid kan genomen worden $4 \cdot 10^{-6}$ ¹⁾.

De aldus in de standaardmanometer verkregen druk werd op de gesloten manometer overgebracht met behulp van een peilglas ²⁾, dat evenals de gesloten manometer zelf, op 0.01 mm werd afgelezen met een cathetometer. Op deze wijze hebben wij geijkt de geheel nieuwe M 20 voor een meetbereik van 22 tot 6 atm. en de reeds door Dr. NIJHOFF gebruikte M 6 ³⁾, voor 6—2 atm.

De diameter van de M 20 bedraagt 2.70 mm, zoodat men een tamelijk groote capillaire depressie krijgt. Zijn de menisci bij ijking en isothermmeting even hoog, dan valt een eventueele fout in de capillaire depressie er weer uit. De menisci kunnen echter nog al eens in hoogte verschillen en de fouten in de opgegeven waarden van de capillaire depressie behoeven bij verschillende hoogte van de meniscus niet hetzelfde te zijn: de fouten bij meting en ijking heffen elkaar dan niet op.

Daarom werd de capillaire depressie door ons zelf nog eens gemeten. Voor een buisje met diameter 2.70 mm werden voor menisci, die varieerden van een hoogte van 0.54 tot 0.68 mm, waarden gevonden, die overeenstemden met die van SCHLEIERMACHER-DELCROS ⁴⁾.

¹⁾ J. C. SCHALKWIJK, Diss. Leiden 1902, blz. 12. Zie verder dit proefschrift, blz. 22.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES en H. H. FRANCIS HYNDMAN, Comm. Leiden N^o. 84, plaat 1, fig. 1.

³⁾ G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 16.

⁴⁾ SCHLEIERMACHER-DELCROS, herzien door SURING. Ber. über d. Tät. d. Kgl. Preusz. Meteor. Inst. v. J. 1916, blz. 35. Zie ook Int. Crit. Tables, Deel I, blz. 70.

Alle fouten in de calibratie samengenomen, komt men nu tot het volgende resultaat:

De afleesfouten van de standaardmanometer bedragen boven en beneden $\frac{1}{20}$ mm, dit geeft maximaal een fout van 0.10 mm per buis. De temperatuurfout bedraagt 0.1°C ., dit geeft $0.1 \times 0.00018 \times 3000 = 0.05$ mm onzekerheid. Per buis geeft dit een fout van 1:20.000. Over meerdere buizen genomen vallen de fouten gedeeltelijk tegen elkaar weg. Daar we echter hebben verwaarloosd kleine fouten in de meetstaven, de capillaire depressie, de aflezing van de gesloten manometer, enz., kan men voor de M 20 de eindnauwkeurigheid toch ongeveer 1:20.000 stellen.

Met de M 6 zal een relatief niet zoo groote nauwkeurigheid bereikt kunnen worden als met de M 20, daar bij eerstgenoemde manometer het aantal benodigde buizen veel kleiner is, terwijl de fouten in de capillaire depressie, enz. even groot blijven.

Inderdaad werd met de M 20 bij verschillende ijkingen een overeenstemming gevonden van 1:20.000, bij de M 6 slechts 1:5000.

§ 6. *Het gebruikte glas.* a. De geheele apparatuur bestond oorspronkelijk uit Thüringer glas. Bij de metingen echter van de 100° -isotherm in de stoom van het stoompuntstoestel sprong tot tweemaal toe het kleine reservoir, waardoor de reeds bereikte resultaten grootendeels verloren gingen. Afgezien van de vraag, of dit aan de glassoort ligt of niet, kan men dit in het algemeen voorkomen, door het reservoir ook onder uitwendigen druk te brengen ¹⁾, door het n.l. te omgeven met een stalen mantel, waarin men dezelfde druk toelaat als binnen het reservoir. De kitplaatsen moeten dan echter gekoeld worden, wat aanmerkelijke onzekerheden in de temperatuur van het gas daar ter plaatse kan veroorzaken. Neemt men metalen reservoirs, dan heeft men geen uitwendige druk noodig, doch ook metalen reservoirs hebben nadeelen, zooals groote adsorptie door de wand en volumeveranderingen ²⁾. We hebben dus gezocht

¹⁾ L. HOLBORN en H. SCHULTZE, Ann. d. Phys. (4) 47, 1089, 1915.

²⁾ L. HOLBORN en J. OTTO, Zs. f. Phys. 31, 1, 1925.

naar een oplossing, waarbij wij glazen reservoirs alleen onder inwendige druk behoefden te brengen.

Nu kan men eenige oorzaken voor het springen van reservoirs aanwijzen:

- 1°. Uitloogen van het glas door stoom.
- 2°. Spanningen in het glas.

De eerste factor speelt bij het gebruikte Thüringer glas een voorname rol, zooals b.v. reeds blijkt uit de proeven van MYLIUS en FOERSTER¹⁾. Zij verhitten een hoeveelheid van 20 gram glaskorrels 5 uur lang in een platinakolf met 70 c.c. water en bepaalden de gewichtsafname van de glaskorrels. Enkele resultaten waren:

gewichtsafname Thüringerglas	118 m.g.	}	per 20 gram ²⁾ .
„ Jena-thermometerglas	6.4 „		

Om te onderzoeken, of dit uitloogen tot springen van het reservoir aanleiding kon geven, werd een achttal reservoirs gemaakt, vier van Thüringer-, vier van Jena 16^{III}-glas. Het glas was dun genoeg om geen last te hebben van spanningen. De reservoirs werden nu onder druk gebracht en aan stoom blootgesteld. Na eenige honderden uren sprong een reservoir van Thüringer glas, de Jena-reservoirs bleven heel. Hoewel dit niet geheel overtuigend is, wijst dit resultaat toch wel in de richting, dat uitloogen de oorzaak kan zijn.

Dat spanningsvrijheid een van de eerste voorwaarden is voor groote drukvastheid van glas, is reeds meermalen aangetoond³⁾. Daar het bij de isothermen gebruikte reservoir een wanddikte had van ± 3 mm, kunnen hierin reeds aanmerkelijke spanningen optreden. Teneinde de invloed hiervan na te gaan, werd een viertal reservoirs gemaakt van een glassoort, welke ook bijzonder weinig uitloogt, en wel van het nieuwe glas Jena 2954^{III}. Twee ervan werden spanningsvrij gemaakt door ze op $\pm 540^{\circ}$ te brengen,

¹⁾ F. MYLIUS en F. FOERSTER, Zs. f. Instr. 9, 117, 1889.

²⁾ Sommige Thüringer glassoorten leverden betere resultaten op, doch in het gunstigste geval was het toch nog vijfmaal zoo oplosbaar als Jena-thermometerglas.

³⁾ Zie noot 1, blz. 17.

eenigen tijd hierop te houden en zeer langzaam af te koelen. Aangenomen werd, dat ze spanningsvrij waren, als ze in een toestel van NÖRREBERG bekeken, geen kleuren en lichte vlekken meer te zien gaven. Dit is volgens THIENE ¹⁾ voor spanningsvrijheid voldoende. De beide andere reservoirs werden niet spanningsvrij gemaakt. Vervolgens werden deze reservoirs in stoom gebracht en onder inwendige druk gezet. Na korte tijd sprong een reservoir precies op een spanningsring. De andere reservoirs zijn steeds heel gebleven.

In het vervolg werden dus alle apparaten voor de thermometrie, enz. zeer nauwkeurig spanningsvrij gemaakt ²⁾. Ook om andere redenen is dit van groot belang, daar er, zooals bekend is, ook groote invloed bestaat op de thermische en elastische naverking van het glas en op de uitzettingcoëfficiënt. We komen hierop nog nader terug.

Als materiaal voor een nieuw reservoir werd nu het reeds genoemde glas 2954III gekozen. Dit verdiende de voorkeur boven de oudere glassoorten 16III en 59III vanwege enkele door THIENE naar voren gebrachte eigenschappen ³⁾:

1°. De ijspuntsdepressie van uit dit glas vervaardigde thermometers is klein, d.w.z. wordt de thermometer vóór en na metingen bij 100° C. in ijs gebracht, dan is het verschil in aflezing zeer gering. Dit is natuurlijk van groot belang, wanneer binnen korte tijd isothermen bij verschillende temperaturen gemeten moeten worden.

2°. De uitzettingcoëfficiënt is klein en kan door een nagenoeg lineaire formule worden voorgesteld. Hierdoor is het mogelijk, interpolaties zeer nauwkeurig te verrichten.

Door onze eigen onderzoekingen konden wij hieraan nog enkele gegevens toevoegen:

3°. Het glas vertoont bijna geen elastische naverking. Plaatst

¹⁾ H. THIENE, Glas, Erster Band, blz. 305.

²⁾ Hoe dit voor 16 III geschiedde zie o.a. Diss. P. G. CATH, blz. 40.

³⁾ H. THIENE, Glas und Apparat, 8, 83, 1927.

men een reservoir, met kwik gevuld, in ijs en zet men druk op, dan loopt het kwik in de steel niet na en het komt na afblazen van de druk weer in de oorspronkelijke stand terug.

4°. De seculaire variaties zijn zeer gering. Als men een reservoir voor en na de metingen calibreert, blijkt het volume niet merkbaar veranderd te zijn. Dit was met de vroegere reservoirs nooit bereikt. Opgemerkt dient echter te worden, dat deze nooit zoo zorgvuldig spanningsvrij waren gemaakt, zooals een onderzoek met het toestel van NÖRRENBURG uitwees.

5°. De compressibiliteit is klein en verschilt bij 0° en 100° C. slechts 0.3 %. Dit geeft bij de isothermen van 0° C. en 100° C. nagenoeg dezelfde correcties.

b. Daar de compressibiliteit van het glas noodig is, om de uitzakking van het reservoir te bepalen bij metingen onder druk, en deze niet bekend was, werden hiervan door ons zelf metingen verricht. Gevolgd werd de methode, waarbij de daling van kwik wordt waargenomen in de capillair van een reservoir, als men druk op dit kwik zet. Men brengt dan een correctie aan voor de compressibiliteit van het kwik. Nu zijn echter van de compressibiliteit van kwik bij 100° C. geen nauwkeurige metingen verricht, zoodat uit de bekende metingen een waarde moest afgeleid worden, wat we aldus hebben gedaan:

De meest nauwkeurige metingen zijn die van BRIDGMAN¹⁾. Hij leidt voor de compressibiliteit van kwik een tweetal formules af²⁾:

$$0^{\circ} \text{ C. } \quad z_{0^{\circ} \text{ C.}} = 3.818 - 57.13 \cdot 10^{-6} \cdot p \quad (1) \quad p < 7000 \text{ kg/cm}^2$$

$$22^{\circ} \text{ C. } \quad z_{22^{\circ} \text{ C.}} = 3.900 - 60.00 \cdot 10^{-6} \cdot p \quad (2) \quad p < 12000 \text{ kg/cm}^2$$

waarbij echter voor beide temperaturen nog een afwijkingskromme noodig is. Voor de compressibiliteit bij 1 atm. leidt hij uit genoemde formules en de afwijkingskromme af:

$$z_{0^{\circ} \text{ C.}} = 3.80 \quad (3)$$

$$z_{22^{\circ} \text{ C.}} = 3.95.^3)$$

¹⁾ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. 47, 347, 1911.

²⁾ De factor 10^{-6} is gemakshalve weggelaten.

³⁾ In LANDOLT-BÖRNSTEIN I, blz. 97, staan waarden voor de compressibiliteit,

We zien uit (1) en (2), dat de drukafhankelijkheid van de compressibiliteit voor beide temperaturen ongeveer hetzelfde is.

$$\left(\frac{\partial \kappa_{0^\circ \text{C.}}}{\partial p}\right)_t = -57.13 \cdot 10^{-6}; \left(\frac{\partial \kappa_{22^\circ \text{C.}}}{\partial p}\right)_t = -60.00 \cdot 10^{-6}.$$

Met inachtneming van de afwijkingskromme is deze overeenkomst echter slechts waar tot 2500 kg/cm².

Om nu te komen tot de compressibiliteit bij 100° C. maken we gebruik van de metingen van CARNAZZI¹⁾. Deze metingen zijn niet zoo nauwkeurig. Volgens BRIDGMAN is deze onnauwkeurigheid meestal te wijten aan de onjuiste compressibiliteitscoëfficiënt, die men voor het glazen reservoir gebruikt²⁾. We mogen echter wel aannemen, zooals hieronder nog nader wordt uiteengezet, dat het algemeene verloop van de compressibiliteit met de temperatuur wel goed zal zijn. We leiden uit zijn metingen af voor de compressibiliteit van kwik bij 1 atm.:

$$\begin{aligned} \kappa_{0^\circ \text{C.}} &= 3.75 \\ \kappa_{20^\circ \text{C.}} &= 3.83 \\ \kappa_{100^\circ \text{C.}} &= 4.08. \end{aligned} \quad (4)$$

Evenals BRIDGMAN vindt ook CARNAZZI bij de verschillende temperaturen eenzelfde drukafhankelijkheid voor de compressibiliteit, in het temperatuurgebied 20—110° C. en het drukgebied 1—2500 kg/cm².

Nu blijkt verder uit de metingen van CARNAZZI, dat de compressibiliteit bij constante druk een lineaire functie van de temperatuur is. Stellen we dit verband voor door:

$$\kappa_{t^\circ \text{C.}} = \alpha + \beta t$$

dan krijgen we uit (4):

$$\alpha = 3.75 \quad \beta = 0.0033.$$

welke niet kloppen met bovenstaande, en ontleend zijn aan hetzelfde artikel. In LANDOLT-BÖRNSTEIN 1er Erg., blz. 25, staan boven aangehaalde formules, echter zonder de noodzakelijke afwijkingskrommen.

¹⁾ P. CARNAZZI, Il nuovo Cimento, 5, 180, 1903.

²⁾ Ter verduidelijking zij hier even opgemerkt, dat het bij CARNAZZI ging over de compressibiliteit van massief glas, daar het reservoir zoowel onder inwendige als uitwendige druk stond, wat bij ons niet het geval is.

Uit de waarden van BRIDGMAN zouden we met (3) echter krijgen:

$$\alpha = 3.80 \quad \beta = 0.0068.$$

Nu is bij BRIDGMAN het temperatuurinterval klein, de metingen zijn daarentegen nauwkeuriger dan die van CARNAZZI. De laatste heeft echter gemeten over een $5 \times$ zoo groot temperatuursinterval. Dit in aanmerking nemend kennen we diens β het gewicht 2 toe. We krijgen dan voor β de waarde 0.0045.

Voor α nemen we de waarde van BRIDGMAN 3.80, zoodat we nu de volgende waarden krijgen bij één atmosfeer:

$$\begin{aligned} \alpha_{10^\circ \text{C.}} &= 3.80 \\ \alpha_{22^\circ \text{C.}} &= 3.90 \\ \alpha_{100^\circ \text{C.}} &= 4.25. \end{aligned} \quad (5)$$

Hiervan hebben we bij onze metingen gebruik gemaakt.

Wat nu de bereikte nauwkeurigheid in de aldus berekende compressibiliteit van kwik betreft, valt het volgende op te merken: De β -waarden van BRIDGMAN en CARNAZZI kloppen niet mooi. Berekenen we de β van BRIDGMAN uit zijn formules (1) en (2), welke over het geheele gebied genomen natuurlijk zoo goed mogelijk met de metingen overeenkomen, dan komt er:

$$\beta = 0.0038,$$

wat veel beter met CARNAZZI zou kloppen. Dit maakt het dus waarschijnlijk, dat de afgeleide waarde van β niet al te laag is. Zooals reeds gezegd is, kan men de absolute waarde van de compressibiliteit volgens CARNAZZI niet te best vertrouwen. Dat diens β echter tamelijk goed moet zijn, kan als volgt beredeneerd worden. CARNAZZI ontleent zijn waarden voor de compressibiliteit van het glas aan AMAGAT, zonder er zeker van te zijn, of zijn glas van dezelfde samenstelling is als dat van AMAGAT. Hij neemt voor de temperatuurafhankelijkheid van de elasticiteit voor glas 3% per 100°C. aan. Volgens WINKELMANN¹⁾ is dit voor de toen bekende glassoorten een maximum waarde. Nu wordt de compressibiliteit

¹⁾ A. WINKELMANN, Ann. d. Phys. u. Chemie 61, 105, 1897.

van kwik gevonden door de compressibiliteit van glas van de totaal gevonden compressibiliteit af te trekken. Hieruit volgt, dat de uit de gegevens van CARNAZZI berekende β een minimum is. We krijgen de maximum waarde als we voor de temperatuurafhankelijkheid van het glas 0 % nemen. Dit geeft voor de β van CARNAZZI:

$$\beta = 0.0040.$$

De aangenomen waarde $\beta = 0.0045$ zal dus waarschijnlijk niet meer dan ongeveer 20 % fout zijn. De absolute waarde van $\alpha_{0^\circ\text{C.}}$ volgens BRIDGMAN is zeer goed. We kunnen de nauwkeurigheid hiervan op ongeveer $1/2$ % stellen. De door ons afgeleide $\alpha_{100^\circ\text{C.}}$ kan dan op ongeveer 3 % nauwkeurig geschat worden. Dit is voor de meting van de volumeverandering van het reservoir ruim voldoende. Immers de volumeverandering van ons reservoir wordt gevonden door die van het kwik van de totaal gemeten volumeverandering af te trekken. De volumeverandering van het reservoir is ongeveer $2 \times$ zoo groot als die van het kwik, zoodat bij aftrekken de fout in de volumeverandering van het reservoir half zoo groot wordt, dus bij 100°C. ongeveer $1\frac{1}{2}$ %. Dit geeft bij de hoogste druk een fout van ongeveer 0.10 m.m.³ ofwel 1:400.000, wat te verwaarloozen is, ook voor het verschil in volume bij 0°C. en 100°C. , wat voor de $B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}}$ van zoo groot belang is.

Men kan natuurlijk de volumeverandering het beste meten aan het te gebruiken reservoir zelf. Dit is echter niet altijd mogelijk. Om dan van het reservoir, waaraan men de volumeverandering gemeten heeft, over te gaan op het reservoir, waarmee men de isothermen meet, kan men gebruik maken van de volgende formule¹⁾:

$$dV = V \frac{1}{E \left\{ 1 - \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 \right\}} \left[\left\{ 3(1 - 2\mu) \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 + 2(1 + \mu) \right\} P_2 - (5 - 4\mu) P_1 \right].$$

Hierin zijn R_1 en P_1 de straal en de druk in kg/cm² buiten, R_2 en P_2 de overeenkomstige grootheden binnen het reservoir.

¹⁾ J. C. SCHALKWIJK, Diss. Leiden 1902, blz. 106.

Men kan nu niet zonder meer, als men de in- en uitwendige diameter van het reservoir, waaraan de uitzakking gemeten is, kent, van een ander reservoir de uitzakking berekenen, daar μ onbekend is. Bij de meeste glassoorten is $\mu = \pm 0.240$, welke waarde hier ook is aangenomen. Men vindt dan hiermede:

$$E_{0^{\circ}\text{C.}} = 7.10 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2.$$

$$E_{100^{\circ}\text{C.}} = 7.08 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2.$$

Het gebruikte reservoir had de volgende afmetingen:

$$R_1 = 1.210 \text{ cm} \quad R_2 = 0.815 \text{ cm} \quad V = 38.727 \text{ cc}$$

Het reservoir, waarmee de isothermen werden bepaald:

$$R_1 = 1.320 \text{ cm} \quad R_2 = 0.830 \text{ cm} \quad V = 41.717 \text{ cc}$$

Berekent men nu voor dit laatste reservoir het verband tusschen een fout in de μ en een fout in de berekende uitzakking, dan blijkt de fout in de μ ongeveer 30 % te mogen bedragen, voordat de fout in de uitzakking het bedrag van 0.1 mm³ overschrijdt. De invloed op de $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ is geheel zonder beteekenis, zoodat dus voorgaande formule zonder bezwaar op verschillende reservoirs kan worden toegepast om de uitzakking te berekenen.

De absolute nauwkeurigheid van de bepaling van E kan men ongeveer op 1 % stellen. Dit werd nog gecontrôleerd, door E direct te meten met behulp van de doorbuiging van een glazen staaf. Dit kon ook gebeuren met een nauwkeurigheid van ongeveer 1 % en leverde op:

$$E_{20^{\circ}\text{C.}} = 7.20 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2.$$

Interpolatie uit de vorige waarden geeft:

$$E_{20^{\circ}\text{C.}} = 7.10 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2.$$

Een verschil dus van 1.5 %, wat op de grens van de nauwkeurigheid is. Zoodat uit het voorgaande volgt, is deze waarde te onnauwkeurig om er een waarde van de μ uit te bepalen¹⁾.

¹⁾ Hierbij betuig ik mijn dank aan den heer J. J. MEHUIZEN, Phil. Nat. Cand., die een gedeelte van deze metingen heeft verricht.

§ 7. *De uitzettingscoëfficiënt van het glas.* Evenals het verschil in compressibiliteit bij 0° C. en 100° C. is het verschil in volume van het reservoir door de thermische uitzetting tusschen die temperaturen van groot belang voor de waarde $B_{100^{\circ}C.} - B_{0^{\circ}C.}$.

Nu geeft THIENE¹⁾ op voor de lineaire thermische uitzetting in mm tusschen 0° C. en 500° C. voor een staaf van 2954^{III} van 1 meter:

$$0.6128 \frac{t}{100} + 0.01473 \left(\frac{t}{100} \right)^2.$$

Hieruit volgt voor de kubieke uitzettingscoëfficiënt tusschen 0° C. en 100° C.:

$$3 \alpha_{0^{\circ}C.}^{100^{\circ}C.} = 0.00001883.$$

Wegens de groote belangrijkheid werd de kubieke uitzettingscoëfficiënt zelf nog eens bepaald door kwik uit het reservoir te laten loopen bij verwarming van 0° C. tot 100° C. en dit kwik te wegen. De uitzettingcoëfficiënt van kwik werd bekend verondersteld en hiervoor werd genomen:

$$\Delta_{0^{\circ}C.}^{100^{\circ}C.} = 0.00018250.$$

Het resultaat was oorspronkelijk:

$$3 \alpha_{0^{\circ}C.}^{100^{\circ}C.} = 0.00001787 \pm 8.$$

Het verschil met THIENE is aanmerkelijk. Daar de overeenkomst tusschen tal van metingen zeer voldoende was, kan de fout dus slechts in systematische afwijkingen gezocht worden. Het is van belang, dit eens na te gaan, temeer daar dergelijke onverklaarde afwijkingen meer voorkomen (zie noot 2).

Allereerst komt in aanmerking de kubieke uitzettingscoëfficiënt van kwik zelf. Tot voor korte tijd²⁾ was te Leiden in gebruik de waarde van THIESEN³⁾, zooals deze berekend is door SCHEEL en HEUSE⁴⁾:

$$\Delta_{0^{\circ}C.}^{100^{\circ}C.} = 0.0001826.$$

¹⁾ H. THIENE, *Glas und Apparat* 8, 83, 1927.

²⁾ W. H. KEESOM en A. BIJL, *Comm. Leiden* N°. 203a.

³⁾ M. THIESEN, K. SCHEEL en L. SELL, *Wiss. Abh. d. P. T. R.* 2, 73, 1895.

⁴⁾ K. SCHEEL en W. HEUSE, *Verhandlungen der Deutschen Phys. Ges.* 14, 139, 1912.

Deze waarde is bepaald met behulp van dilatometers, waarvan de uitzettingscoëfficiënt bekend was. Nu bleek uit andere bronnen ¹⁾, dat het glas niet geheel spanningsvrij was. Dit kan tot aanmerkelijke fouten in de uitzettingscoëfficiënt ervan aanleiding geven, volgens THIENE tot enkele procenten toe. Dit geeft dus een onzekerheid in de genoemde uitzettingscoëfficiënt.

Een andere waarde is die, bepaald door CALLENDAR ²⁾ volgens de directe methode van DULONG en PETIT:

$$\Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{100^{\circ}\text{C.}} = 0.00018205.$$

Deze waarde wijkt echter sterk van alle andere waarden af, bovendien klopt de hiermee gemeten uitzettingscoëfficiënt van kwarts door HARLOW ³⁾ er niet mede, daar men in verband met de door HARLOW ook direct gemeten uitzettingscoëfficiënt van kwarts een veel te groote anisotropie van het glas zou moeten aannemen.

Zoowel volgens de indirecte als volgens de directe methode is alleen gemeten door CHAPPUIS. Hij vond de volgende waarden:

$$\text{Indirecte methode} \dots\dots \Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{100^{\circ}\text{C.}} = 0.00018254 \text{ } ^4).$$

$$\text{Directe methode} \dots\dots\dots \Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{100^{\circ}\text{C.}} = 0.00018248 \text{ } ^5).$$

Kent men de laatste metingen het gewicht 2 toe, dan komt men tot de waarde:

$$\Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{100^{\circ}\text{C.}} = 0.00018250.$$

In een critische beschouwing over de uitzettingscoëfficiënt komt HARLOW ⁶⁾ uit een groot aantal metingen tot dezelfde waarde. Deze waarde is nu door ons ook aangenomen ⁷⁾.

¹⁾ Wärmetabellen P. T. R. 1919, blz. 23.

²⁾ H. L. CALLENDAR en H. MOSS, Phil. Trans. (A) 211, 1, 1911.

³⁾ F. J. HARLOW, Proc. Phys. Soc. London 24, 30, 1912.

⁴⁾ P. CHAPPUIS, Trav. Mém. Bur. Int. d. Poids et Mes. 13, 1, 1903.

⁵⁾ P. CHAPPUIS, Trav. Mém. Bur. Int. d. Poids et Mes. 16, 1, 1917.

⁶⁾ F. J. HARLOW, Phil. Mag. 7, 674, 1929.

⁷⁾ Van hoe groot belang de uitzettingscoëfficiënt van kwik is voor de spanningcoëfficiënt, moge hieruit blijken, dat de verandering van 0.0001826 in 0.0001825 een daling van één geeft in de laatste decimaal van de spanningcoëfficiënt. Daar de waarde $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ door een dergelijke fout *niet* zou veranderen, komt deze fout dus ten volle in de temperatuurscoëfficiënt van de Avogadrotoestand, en dit geeft een fout van 0.007°C. in het ijspunt.

Men kan de onnauwkeurigheid in de uitzettingscoëfficiënt van kwik zeker stellen op ± 5 in de laatste decimaal. Dit geeft eenzelfde onnauwkeurigheid in de laatste decimaal van de glasuitzetting, zoodat hieruit het verschil met THIENE niet kan verklaard worden.

In de tweede plaats zou men met betrekking tot het niet kloppen van onze uitzettingscoëfficiënt van 2954^{III} met die van THIENE kunnen denken aan een verschil in uitzettingscoëfficiënt // de lengte-as van het reservoir en \perp erop. Dit zou een gevolg kunnen zijn van anisotropie van het glas, ontstaan bij het trekken, welke niet verdwijnt bij spanningsvrij maken van het glas. Dit verschil is reeds geconstateerd door PETERS en CRAGOE¹⁾ aan Jena-glas 59^{III}, waarvoor zij vonden:

$$// \text{ as } z_{0^{\circ} \text{ C.}}^{100^{\circ} \text{ C.}} = 64 \cdot 10^{-7}$$

$$\perp \text{ as } z_{0^{\circ} \text{ C.}}^{100^{\circ} \text{ C.}} = 62 \cdot 10^{-7}.$$

Neemt men dan voor de kubieke uitzettingscoëfficiënt van het glas $3 \times$ de lineaire, dan komt men dus 4 te hoog, wat het verschil met THIENE voor een groot gedeelte zou kunnen verklaren. Nog een andere oorzaak zou hierin gelegen kunnen zijn, dat de kubieke uitzettingscoëfficiënt afhankelijk is van de dikte van het glas. Bepalingen van de uitzettingscoëfficiënt aan dunwandige reservoirs door anderen²⁾ leverden verschillende waarden voor de uitzettingscoëfficiënt van het glas op, waaronder nog veel lagere waarden dan de onze. Het blijkt hieruit, dat het nog zeer de vraag is, of men voor deze glassoort eens voor al een uitzettingscoëfficiënt kan opgeven.

Met het doel om opheldering te brengen in deze moeilijkheden, is te Leiden een uitvoerig onderzoek over de lineaire uitzettingscoëfficiënt van 2954^{III} verricht³⁾.

¹⁾ C. G. PETERS en C. H. CRAGOE, *Scient. Pap. Bur. of Stand.* 16, 449, 1920 (N^o. 393).

²⁾ Metingen aan gastermometers van 2954^{III} zijn nog verricht door Mej. H. VAN DER HOEST en K. W. TACONIS en door A. BIJL en B. G. DAMMEIS.

³⁾ W. H. KEESOM en D. DOBORZYŃSKI, nog niet gepubliceerd.

Metingen van de lineaire uitzettingscoëfficiënt aan een dunwandig vacuumglas leverden op:

$$3 \alpha_{00}^{100^{\circ} \text{C.}} = 0.00001858 \pm 15.10^{-8}$$

Hoewel ook deze waarde nog niet met de onze overeenkomt, is het verschil reeds kleiner dan het verschil met de waarde van THDENE. Om nog nauwkeuriger te kunnen vergelijken, werden nog metingen verricht volgens de interferometermethode aan glas van hetzelfde smeltsel en van dezelfde wanddikte als dat, waarvan ons reservoir was gemaakt. Gemeten werd zowel // als \perp de trekas van het glas.

Deze onderzoeken zijn echter nog niet zoover voltooid, dat hier reeds definitieve resultaten kunnen worden medegedeeld.

Tenslotte zou er nog een systematische fout kunnen zijn, welke te zoeken is bij onze metingen zelf. De mogelijkheid bestaat namelijk, dat er lucht op de wand van het reservoir is geadsorbeerd, welke bij 100°C. loskomt en veroorzaakt, dat er te veel kwik uit het reservoir stroomt. Dit heeft tot gevolg een te kleine uitzettingscoëfficiënt van het glas. Immers men meet aan de uitgelopen hoeveelheid het verschil in uitzettingscoëfficiënt van kwik en glas. Door dit uit de uitgelopen hoeveelheid berekende verschil in uitzettingscoëfficiënt van de uitzettingscoëfficiënt van kwik af te trekken vindt men die van het glas.

Het bleek nu mogelijk, de invloed van het gas op de wand na te gaan, en wel met behulp van de compressibiliteit.

Uit de formule van SCHALKWIJK (zie pag. 23) blijkt, dat er een lineair verband bestaat tusschen de volumeverandering van het reservoir en de druk. Nu zal er een afwijking van een rechte lijn optreden, als er gas in het reservoir aanwezig is, daar dit niet volgens lineair verband, doch volgens de wet van BOYLE gecompri-meerd zal worden. Bij een bepaalde druk zal het volume ervan beneden de grens van waarneembaarheid komen en zal dus alleen de rechte lijn overblijven. Door deze rechte te extrapoleren naar

lage druk, kan de hoeveelheid gas, losgekomen van de wand, gevonden worden. Men kan dit nu doen zoowel bij 0° C. als bij 100° C. en uit het verschil in hoeveelheid gas een correctie afleiden voor de glasuitzetting.

Het reservoir, waaraan de uitzetting was gemeten, was niet bij hogere temperaturen leeggepompt. Er trad bij 0° C. pas een afwijking van de rechte lijn op beneden 1 atmosfeer. Daar de bepaling van de uitzettingscoëfficiënt bij atmosferische druk geschiedde, behoefde hier dus geen correctie te worden aangebracht (fig. 3).

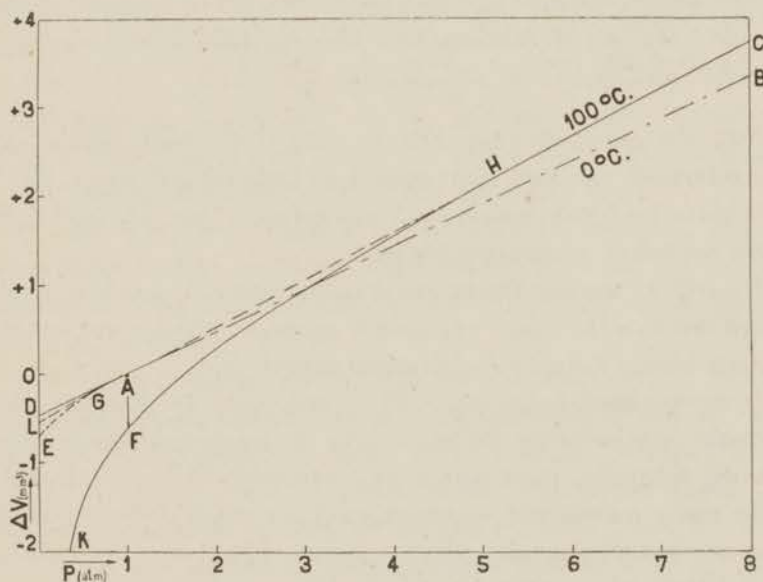


Fig. 3.

Bij 100° C. evenwel trad reeds een afwijking op bij $\pm 4-5$ atmosferen. Uit de afwijking bij 1 atmosfeer kon nu een correctie berekend worden van 0.0000 0013, wat de uitzettingscoëfficiënt bracht op:

$$\beta \approx_{0^{\circ}\text{C.}}^{100^{\circ}\text{C.}} = 0.00001800.$$

Deze waarde hebben we bij onze metingen aangehouden.

In figuur 3 is zoowel voor 0° C. als voor 100° C. de verandering van volume van het reservoir uitgezet tegen de druk. *LHC* en *DGB* zijn de rechten, welke men vindt als er geen gas van de wand komt, en berekend volgens SCHALKWIJK. De rechten zijn gelegd door het punt *A*, m.a.w. uitgezet zijn de verschillen in volume van het volume bij 1 atm. De werkelijk gevonden lijnen zijn *KHC* en *EGB*. Het verschil tusschen deze krommen bij 1 atm. wordt voorgesteld door *AF*, wat ons dus direct de fout in het volume bij 100° C. geeft, dus de hoeveelheid kwik, die er teveel is uitgelopen.

Bij nieuwe bepalingen werd het reservoir eerst bij hooge temperatuur leeggepompt en in vacuo met verwarmd en uitgepompt kwik gevuld. Het effect was nu veel kleiner, doch geheel verdwenen was het niet.

§ 8. *De constante temperaturen.* Bij 0° C. werd gemeten met ijs, verkregen van met lucht verzadigd gedestilleerd water, dat op zijn zuiverheid was onderzocht, en overgoten met afgekoeld, met lucht verzadigd gedestilleerd water.

Bij 100° C. werd gebruikt een stoompuntstoestel, zooals te Leiden gebruikelijk is ¹⁾. Daar een nieuw apparaat noodig was, werden meteen enkele kleine veranderingen aangebracht.

Daar de glazen koeler wel eens sprong, werd een metalen koeler gemaakt. De verticale kolom, waarin de meetapparaten in stoom worden gehangen, werd niet meer vastgesoldeerd op de kookketel, maar met een flens met schroeven erop bevestigd. Dit vergemakkelijkt zeer het schoonmaken van het toestel, terwijl door een pakking-ring lekken kon worden voorkomen.

De binnenste koperen mantel werd dubbel genomen. Door het ertusschen blijvende stoomlaagje is dan de geleiding veel kleiner. Dit kan van belang zijn, als de stoom in de buitenste mantel door aanraking met de buitenwand te veel afkoelt.

Boven in het toestel werd een scherm gemaakt, om te verhinderen,

¹⁾ W. H. KEESOM en Mej. H. VAN DER HORST, Comm. Leiden N^o. 188a, blz. 7, fig. 1.

dat eventueel van het deksel terugvallende druppels op het in de stoom gebrachte apparaat zouden vallen.

Om het gedestilleerde water schoon te houden, werd bij het soldeeren alleen gebruik gemaakt van zuiver tin. Aan de isolatie van het geheel besteedden wij zeer bijzondere zorg.

Om te bepalen, binnen welke grenzen nu de temperatuur constant en op de juiste waarde was, werd het apparaat op verschillende manieren beproefd. Wij gebruikten daarvoor een standaardkwikthermometer, geijkt bij de P.T.R. Gevarieerd werden de stroomsterkte, de koeling, de plaats van de thermometer in het toestel, terwijl de invloed werd nagegaan van in de stoomkolom aangebrachte voorwerpen van verschillende afmetingen. Wat dit laatste betreft, achtten wij het namelijk niet uitgesloten, dat een groot reservoir, zooals dat van de gasthermometer, invloed zou kunnen hebben op de druk, dus op de temperatuur daar ter plaatse.

Het onderzoek leverde de volgende resultaten op:

1°. Er werd geen verschil in temperatuur gevonden, als men warmtehoeveelheden toevoerde, varierende van 84 tot 598 calorieën per seconde. De waarneem nauwkeurigheid bedroeg enkele duizendsten van een graad.

2°. Veel of weinig koelen, wat invloed heeft op de snelheid, waarmee de stoom condenseert en op de temperatuur van het terugvallende water, bleek een kleine invloed op de overdruk in het toestel te hebben. Deze overdruk wordt bepaald met behulp van een watermanometer en bedraagt meestal ongeveer 2 mm water. De bovengenoemde invloed op deze overdruk bedroeg ongeveer 1 mm water. De kwikthermometer volgde echter de hierdoor veroorzaakte verandering in temperatuur na eenige tijd, zoodat er behalve schommelingen geen fouten in de temperatuur ontstonden.

3°. Vorm, grootte en plaats van in de dampkolom gebrachte voorwerpen waren zonder invloed op de temperatuur, evenmin als de plaats van de thermometer.

4°. Er is nog een veranderlijke, welke men niet in de hand heeft, namelijk de barometerstand. Is deze constant, dan is, zooals

uit het voorgaande blijkt, de temperatuur tot op enkele duizendsten van een graad te vertrouwen. Is dit niet het geval, dan krijgt men behalve de onaangename schommelingen ook onzekerheden in de temperatuur, welke tot 0.02°C . kunnen gaan, in den regel echter veel kleiner zijn ¹⁾.

Bij de berekening van de temperatuur uit de druk werd gebruik gemaakt van de tabellen van P. CHAPPUIS ²⁾, berekend door CH. VOLET, welke tot op een duizendste graad met die van anderen overeenstemmen binnen het door ons gebruikte gebied, dat zich uitstreckte van drukken van 75 cm tot 77 cm kwik. De

afgelezen druk werd natuurlijk eerst met $\frac{76}{75.9529}$ vermenigvuldigd,

om deze voor 45°N.B. berekende tabellen te kunnen gebruiken.

Bij 20°C . werd de temperatuur constant gehouden met een thermostaat en afgelezen op in $\frac{1}{50}^{\circ}\text{C}$. verdeelde thermometers, waarvan $\frac{1}{500}^{\circ}\text{C}$. nog goed te schatten was. Ze werden voortdurend vergeleken met een tweetal kwikstandaardthermometers, geijkt door de P. T. R. Toen de thermometers pas nieuw waren (Maart 1930), liepen ze ongeveer 0.001°C . per maand op, later werd dit minder.

Als de thermometers zich in de watermantels bevonden, was het nog noodig, een correctie aan te brengen voor de hydrostatische druk van het water. De grootte van deze correctie kan op de volgende wijze bepaald worden:

De thermometer wordt door een doorboorde kurk gestoken in een flesch met water. Het water kan nu onder druk gebracht worden door een kraan te openen, welke het water in verbinding brengt met een kwikkolom. Door een andere kraan te openen, kan de druk weer opgeheven worden. Men houdt op deze wijze de thermometer in hetzelfde gedeelte van de vloeistof, zoodat fouten door temperatuurverschillen worden voorkomen. De correctie bleek nu

¹⁾ Het onderzoek van het stoompuntstoestel werd uitgevoerd door den heer J. DROP, Chem. Drs., wien ik hiervoor mijn dank betuig.

²⁾ Ontleend aan LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2er Erg. II, blz. 1284.

te bedragen 0.011°C . per 10 cm kwikdruk, ofwel 0.008°C . per meter water.

De temperatuurstijging tengevolge van de adiabatische compressie van het water bedraagt:

$$(\partial t/\partial p)_s = 137 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C./atm.}$$

en is dus verwaarloosbaar klein.

Wat de genoemde standaardkwikthermometers betreft, valt het volgende op te merken. De eerste, P.T.R. 45311, dateerde van 1911. Daar de gasthermometer, waarmede deze thermometer door de P.T.R. geijkt was, sinds die tijd zeer geperfectionneerd is, was het gewenscht, deze kwikthermometer nog eens te contrôleeren.

Daartoe werd in 1930 een nieuwe standaardthermometer aangeschaft, TLMG 97253. De correctie van het nulpunt was volgens de P.T.R., filiaal Ilmenau, 0.00°C . Daar nieuwe thermometers wel eens aan veranderingen onderhevig zijn, werd direct na aankomst de thermometer door ons in gedestilleerd-water-ijs gecontrôleerd. We vonden daarbij een stand van 0.02, wat dus een correctie geeft van -0.02°C . Volgens voorschrift was de geheele kwikdraad op 0°C . Het ijs moet dan boven het nulpunt van de thermometer staan. Om dit nulpunt dan nog af te kunnen lezen, is in het ijs een horizontaal buisje aangebracht. De thermometer wordt nu tot aan het nulpunt door een in het buisje aangebracht gat gestoken, zoodat men dit nulpunt via de glazen wand van het vat en via het buisje kan aflezen. De laag ijs erboven mag niet te groot zijn, met het oog op eventueel optredende druk op het thermometerreservoir. Om bovengenoemde redenen werd de gevonden correctie als reëel beschouwd, en op de geheele schaal aangebracht. De $B_{0^{\circ}\text{C}}$. en $B_{100^{\circ}\text{C}}$. kwamen echter te laag te liggen t. o. v. de $B_{20^{\circ}\text{C}}$., wat op een fout in de standaardthermometer bij ongeveer 20°C . wees.

Daarom werden de standaardkwikthermometers nog eens vergeleken met de gasthermometer en een platinaweerstandsthermometer bij 20° en 21°C .

De thermometers waren samen met een roerder en een thermoreguleur¹⁾ opgesteld in een met water gevuld glazen vat. De temperatuur werd de geheele dag tot op 0.002°C . nauwkeurig constant gehouden. De platinathermometer wees gemiddeld 0.003°C . lager aan dan de gasthermometer, wat op de grens van de meetnauwkeurigheid is. Na middelen werden de volgende correcties voor de standaardthermometers gevonden:

P.T.R. 45311 + 0.022

TLMG 97253 + 0.027,

dus de standaardthermometers wezen te laag aan. De door ons gevonden correcties werden nu op de thermometeraflezingen aangebracht.

Het nulpunt van de tegelijkertijd aangeschafte thermometer voor 100°C ., P.T.R. 1733, bleek goed te zijn.

§ 9. *De elektrische thermostaat.* Voor het constant houden van de temperatuur bij 20°C . wordt gebruik gemaakt van een thermostaat. Aanvankelijk werd gebruik gemaakt van die van SCHALKWIJK²⁾. Deze bestaat uit een drietal vaten. Het eerste loopt steeds iets over, om door middel van een constante hoogte een constante doorstroomsnelheid van het water te krijgen. Het tweede vat bevat de reguleur en een roerder en wordt met gas verwarmd, het derde vat dient om de overgebleven schommelingen op te heffen. De temperatuur, die in het tweede vat nog 0.1°C . schommelde, werd dan op 0.01°C . constant.

Een groot bezwaar was de lange insteltijd (ongeveer een uur), terwijl bij kleine haperingen de temperatuur weer vrij lang bleef schommelen. Men kan de insteltijd alleen bekorten, door het groote mengvat te laten vervallen. Het door het tweede vat geleverde water mag dan echter nog slechts kleine schommelingen vertoonen. Behalve een voldoende nauwkeurigheid is dan echter nog noodig een zeer snelle instelling.

In de literatuur vindt men meestal thermoreguleurs beschreven,

¹⁾ Zie voor de thermoreguleur § 9.

²⁾ J. C. SCHALKWIJK, Comm. Leiden N°. 70, blz. 15.

welke bedoeld zijn voor opstelling met de te gebruiken apparaten samen in één vat. Door de groote warmtecapaciteit van het geheel is dan een snelle instelling niet noodig, en kan men b.v. volstaan met groote glazen kwikreservoirs, enz.

Nu is vanwege de lengte van manometers en piezometers de opstelling in een groot vat samen met roeders en thermoreguleur constructief nogal lastig, terwijl bovendien de aflezing bemoeilijkt wordt¹⁾. We moeten dus vasthouden aan de afzonderlijke thermostaten, die het water, reeds op constante temperatuur gebracht, aan de watermantels toevoeren.

Het leek ons daarom gewenscht, zelf een thermoreguleur voor dit doel te maken. Uitgegaan kon worden van een reeds aanwezige reguleur, welke de temperatuur op $\pm \frac{1}{20}^{\circ} \text{C}$. constant hield, en welke werkte volgens het volgende bekende principe:

Stijgt door verwarming het kwik in een glazen buis op, dan wordt op een bepaald punt contact gemaakt en een stroom gesloten, welke door middel van een relais de verwarmingsstroom verbreekt, tot door dalen van het kwik de verwarmingsstroom weer gesloten wordt.

De thermoreguleur moet nu aan de volgende eischen voldoen om een goed constante temperatuur te leveren:

1°. De vormverandering van de meniscus van het opstijgende kwik en de lengte van de vonk bij het verbreken van het contact van het kwik met de platinadraad in de glazen buis mogen geen invloed op de verkregen temperatuur hebben. De stijging van het kwik voor een kleine temperatuurverandering moet dus groot zijn. Dit kan bereikt worden door de glazen buis *D*, waarin het contact tot stand komt, nauw te nemen (fig. 4), door de reguleur een groot volume te geven en door te vullen met een vloeistof met groote

¹⁾ Een voorname kwestie bij het aflezen via watermantels is de dikte van de waterlaag. De fout in de aflezing van een of andere streep via een watermantel is, als de glazen wand niet volkomen verticaal staat, des te grooter naarmate de waterlaag dikker is. Dit is de reden, waarom KAMERLINGH ONNES (zie H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 50 en J. C. SCHALKWIJK, Comm. Leiden N°. 70III) de voorkeur gaf aan watermantels van kleine doorsnede.

uitzettingscoëfficiënt. Voor de glazen buis is gekozen een capillair met een doorsnede van 0.5 mm^2 . De doorsnede mag niet kleiner

zijn, daar er anders kwik kan blijven hangen. Als vloeistoffen met een groote uitzettingscoëfficiënt komen in aanmerking o.a. acetone, alcohol, toluol, aethyl-aether, enz.

Wat de inhoud betreft, deze kan niet willekeurig groot gekozen worden in verband met de 2e eisch, en in verband met de gewenschte kleine hoeveelheid water in de thermostaat.

2°. De thermoreguleur moet zeer snel instellen. Als deze immers achterblijft, blijven er temperatuurfluctuaties over¹⁾.

Behalve deze fluctuaties echter, kan een traag regelende thermostaat ook nog blijvende veranderingen in de gemiddelde temperatuur leveren. Wordt b.v. de kamertemperatuur lager, dan is de temperatuur van het in de thermostaat terugkomende water lager, en de periode, gedurende welke het water opgewarmd wordt, wordt langer. De tijd-temperatuurkromme verandert nu van vorm. Is de amplitude van deze periodieke kromme groot, tengevolge

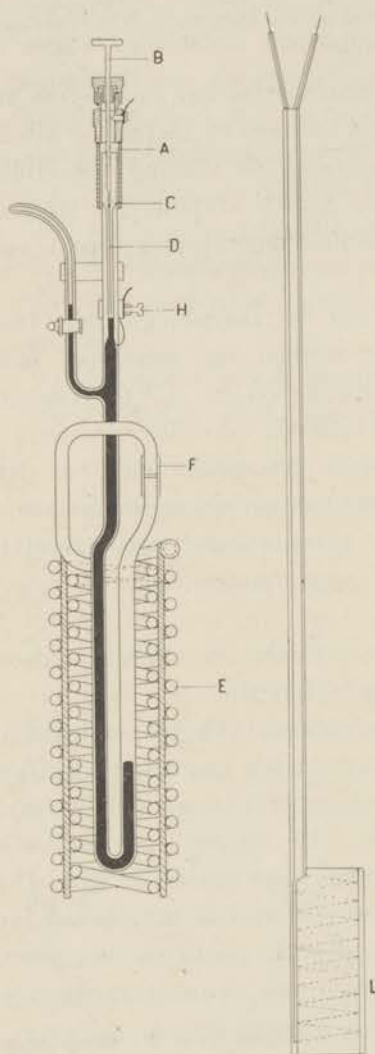


Fig. 4.

¹⁾ Ook bij continu regelende thermostaten levert de traagheid fluctuaties, zoodat continu regelende thermostaten, wat dit betreft, hier geen voordeelen bieden.

van de traagheid, dan kan door deze vormverandering de resulterende gemiddelde temperatuur veranderen. Hoe kleiner de traagheid, des te kleiner dit effect.

Een geringe traagheid is hier bereikt door het vloeistofreservoir de vorm van een dubbele spiraal *E* te geven, waardoor het oppervlak zeer groot is. Om een snelle temperatuursuitwisseling te krijgen is voor deze spiraal genomen een dunwandige roodkoperen buis. Deze is gevuld met een vloeistof met een groote temperatuurgeleidingscoëfficiënt = $\frac{\text{warmtegeleidingscoëfficiënt}}{\text{soortelijke warmte} \times \text{dichtheid}}$. Hiervoor kwamen in aanmerking:

toluol	0.00095
aceton	0.00103
alcohol	0.00100 ¹⁾ .

Hiervan heeft aceton de grootste uitzettingscoëfficiënt, wat voor de 1e voorwaarde noodig was, zoodat aceton werd gekozen.

Wat nu de technische uitvoering betreft, valt nog het volgende op te merken. Aan de koperen spiraal is bij *F* een glazen U-buis gesoldeerd, gevuld met het kwik, dat bestemd is om het contact te maken.

Boven het kwik in de capillair bevindt zich een edelgas, of stikstof, om de vorming van kwikoxyde te voorkomen. Om nu de thermoreguleator regelbaar te maken, is de contactdraad, welke van platina is, aan een schroef *B* verbonden, welke door een pakkingbus *A* is gevoerd. Een omwenteling van de schroef komt overeen met ongeveer $\frac{1}{200}$ graad. Om de glascapillair niet onnoodig lang te maken, kan de stand van het kwik in de capillair nog grof geregeld worden met behulp van een kraantje, waaraan verbonden is een slang en trechter, gevuld met kwik. Door de trechter te laten stijgen en dalen stelt men bij de gewenschte temperatuur eerst grof in tot de platinapunt en sluit dan het kraantje. Daar dit in de

¹⁾ Berekend uit opgaven van LANDOLT-BÖRNSTEIN.

practijk goed voldeed, kan de vroeger aangebrachte grofregeling, welke hierin bestond, dat de platinadraad door een tweede pakkingbus eerst grof heen en weer kon worden geschoven, als overbodig zijnde, vervallen ¹⁾). Bovenin de reguleur is nog een ruimte *C* overgelaten om springen van de thermoreguleur bij warm weer, enz. en amalgameeren van het koper te voorkomen. Het aanbrengen van deze veiligheidsruimte heeft een bezwaar, n.l. als de temperatuur ervan verandert, verandert de druk van het edelgas op het kwik. Er mag dus in de koperen spiraal absoluut geen lucht overblijven. De compressibiliteit van aceton en kwik zijn zoo klein, dat de genoemde drukverandering op het volume hiervan geen invloed heeft.

Om de temperatuur in de thermostaat te verhoogen, wordt van een elektrische verwarming gebruik gemaakt. Oorspronkelijk werd hiervoor genomen een draad, direct in het water, daar hierbij de warmtecapaciteit, dus de traagheid, zoo klein mogelijk is. Deze draad ging echter spoedig stuk.

Een nichroomdraad werd nu op een met dun mica bekleede koperen cylinder gewonden. Hieromheen werd een tweede, op dezelfde wijze bekleede koperen cylinder geschoven, hieraan werd een buisje met toevoerdraden bevestigd en het geheel dichtgesoldeerd (fig. 4, rechts).

De totale warmtecapaciteit van de reguleur bedraagt 85 calorieën, het volume van de thermostaat, waarin de reguleur past, $1\frac{1}{2}$ l. Bij de metingen was de temperatuur op $\pm 0.005^\circ \text{C}$. constant, als de kamertemperatuur niet meer dan 2°C . veranderde. Als de kamertemperatuur meer veranderde, kon met de fijnregeling worden bijgeregeld ²⁾). Er werd voor gezorgd, dat opwarm- en afkoelperiode ongeveer even lang waren. Deze bedroegen dan ongeveer 20 seconden. Bij het in werking stellen wordt, met een weinig

¹⁾ J. J. M. VAN SANTEN, Wis- en Nat. Tijdschr. 6, 59, 1932; Comm. Leiden N^o. 227a.

²⁾ Is de opstelling gunstiger, zooals bij alle apparaten in één vat (blz. 33), dan kan natuurlijk de temperatuur beter constant zijn, b.v. op 0.002°C .

bijvoegen van warm of koud water, de constante temperatuur in ± 15 minuten bereikt.

Tenslotte zij er op gewezen, dat het verwarmingsselement *L* niet *in* de acetonspiraal mag gestoken worden, doch eronder moet blijven. Dit heeft de volgende reden: De gemiddelde temperatuur van de spiraal komt bij benadering overeen met een stand van het kwik in de capillair precies in contact met de platina-draad. Als het water, dat beneden in de thermostaat aankomt, nu wordt opgewarmd, terwijl het reeds langs de onderste windingen van de spiraal opstijgt, dan is de temperatuur hiervan afhankelijk van die van het binnenkomende water. Is dit water b.v. plotseling kouder, dan zijn de onderste windingen te koud, corresponderende met te warme windingen bovenaan en met te warm water, dat bovenaan de thermostaat verlaat.

Het vullen van de thermoreguleator geschiedt als volgt: De koperen spiraal en de hieraan gesoldeerde U-buis worden goed vacuum gepompt en via een T-stuk met aceton gevuld. Eventueel in de spiraal achtergebleven luchtballen worden eruit verwijderd door de spiraal te rollen. Door druk op te zetten kan men contrôleeren of de spiraal vrij van luchtballen is, de aceton mag dan niet merkbaar zakken. Vervolgens schenkt men kwik in de glazen U-buis, welke natuurlijk niet verder vol loopt dan tot beneden in de bocht. Men verwarmt nu de spiraal tot enkele graden boven de maximale temperatuur waarbij men de reguleator denkt te gebruiken, of eventueel boven de hoogst voorkomende kamertemperatuur. De aceton borrelt nu door het kwik. Men is er dan zeker van, dat bij gebruik nooit meer aceton door het kwik borrelt, wat natuurlijk het kwikcontact zou verontreinigen en de instelling zou veranderen. Bij afkoelen stijgt het kwik in het tweede been van de U-buis op. Dit been is wederom zoo lang gekozen, dat het kwik bij de laagst voorkomende temperatuur nog niet de soldeerplaats bereikt. Dan wordt de pakkingbus erop gelakt, vervolgens wordt de reguleator in ijs gezet en leeggepompt. De laatste resten aceton worden nu uit het kwik weggepompt, tevens kan men aan het blijven staan

van het kwik nog eens contrôleeren, of de spiraal lucht vrij is. Dan wordt de boven het kwik zich bevindende ruimte met een edelgas gevuld, van zoodanige druk, dat bij de hoogste stand van het kwik in de veiligheidsruimte de druk pas ± 2 atm. is. Als dan de reguleteur wordt verwarmd, stijgt het kwik op in de capillair en in het kraantje *K*. Aan het nog gesloten kraantje wordt nu de slang met reservoir, gevuld met kwik, gezet. Door dit reservoir laag te houden en de kraan *K* te openen, stijgt het kwik door het kraantje op, naar buiten, de laatste resten gas voor zich uitdrijvend. Door deze resten met wederom gesloten kraan door de slang weg te laten borrelen, is nu een directe kwikverbinding met de capillair tot stand gebracht, waarmede de grofregeling gereed is.

De elektrische schakeling is weergegeven in fig. 5. *D* is het verwarmingselement, *K* het relais, *L*

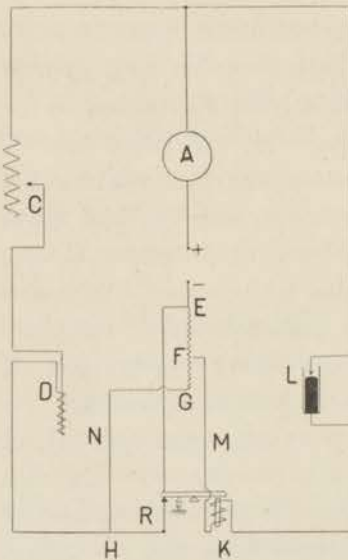


Fig. 5

het kwikecontact in de reguleteur.

In plaats van twee stroombronnen, een van hoog voltage voor de verwarming en een van laag voltage (accu) voor het relais, is slechts één stroombron gebruikt met een weerstand voor het relais, wat tijdens de metingen een oorzaak van storingen minder geeft.

Wordt het water verwarmd, dan gaat de stroom via *ACDHRE*. Maakt het kwik bij *L* contact, dan verbreekt de stroom *ALKMFE* door het relais de verwarmingsstroom. Nu is in verband met de dunne platinadraad deze relais-

stroom maar zwak, wat de oorzaak ervan is, dat het relais wel eens weigert. Hiervoor is nu nog de extradraad *ING* aangebracht. Als het kwikecontact tot stand komt en het relais weigert, treedt er

buiten de reeds genoemde zwakke relaisstroom een sterke stroom *ALKMFGNHRE* op, welke het relais zeker overtrekt. De sterke stroom is nu meteen verbroken en de zwakke relaisstroom blijft over om het anker vast te houden. Om de sterke stroom te krijgen is het stuk *FG* van de weerstand *EG* klein gekozen, varieerende van 200—400 Ω . Het andere stuk *EF* is 1600—1800 Ω .

De weerstand van het verwarmingselement is 60 Ω , de gebruikelijke stroomsterkte ± 0.9 A. en de gelijkstroomspanning van de kabel 60 V.

Teneinde ervoor te zorgen, dat we het water slechts een geringe opwarming behoeven te geven, wordt het water rondgepompt (fig. 6).

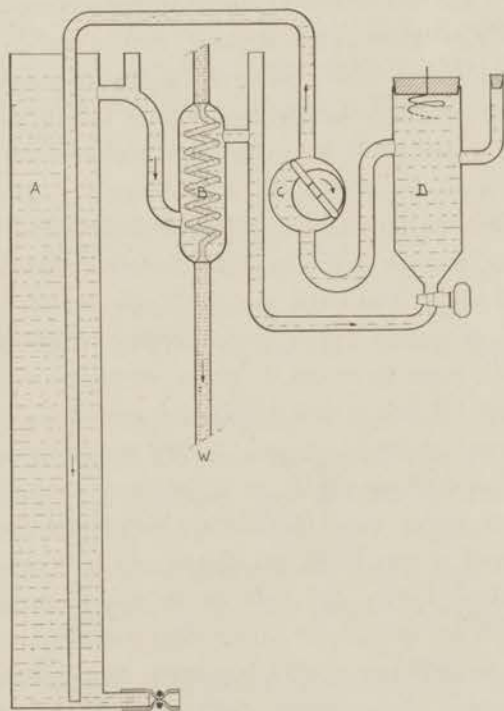


Fig. 6.

Het water, in de thermostaat *D* op temperatuur gebracht, wordt door het pompje *C* in de watermantel *A* gepompt. Gemakshalve is

er slechts één watermantel geteekend; zijn er meer, dan zijn ze parallel geschakeld. Door gebruik te maken van het tegenstroom-principe, werden de laatste eventueel overgebleven fluctuaties van de thermostaat opgeheven, waardoor de vroeger gebruikte roeders, welke de menisci zeer deden trillen, kunnen vervallen. Van fluctuaties bemerkt men niets meer, terwijl 0.002°C . op de thermometers nog zeker kan geschat worden. De fluctuaties zijn dus kleiner of de thermometers volgen blijkbaar de nog overgebleven fluctuaties niet meer. Men kan aannemen, dat de dikwandige mano- en piezometers ze dan ook niet meer volgen. Verder is de hoeveelheid water, bij een tamelijk wijde invoerbuis, in de eigenlijke watermantel veel geringer, met als gevolg grooter doorstroomsnelheid en dus kleiner afkoeling. Het water stroomt dan naar de thermostaat terug. Dit geschiedt via een koeler *B*, welke in gebruik wordt genomen als door te hooge kamertemperatuur het in de thermostaat terugkomende water reeds boven de regeltemperatuur is. Door de binnenspiraal van de koeler wordt leidingwater geleid, door de buitenmantel het thermostaatwater, omdat de wrijving in de buitenmantel klein is, wat de stroomsnelheid ten goede komt. De geheele apparatuur is flink geïsoleerd met wol. De watermantels echter zijn geïsoleerd met dikke vilten ringen, welke verschuifbaar zijn en aldus een stukje open laten om de mano- of piezometer af te lezen.

Soms stroomt het water niet voldoende snel uit de watermantel naar de thermostaat terug, doordat boven in de koeler zich lucht verzamelt en het drukverval dan te klein wordt. Daarom is aan de verbinding van koeler naar thermostaat een luchtafvoer gemaakt.

De thermostaat is van boven afgesloten, om te voorkomen dat bij plotselinge stilstand van het pompje de thermostaat gaat overloopen, doordat het water b.v. door het pompje heen teruglekt. Geschiedt dit terugleken slechts langzaam, dan is het niet noodig om de thermostaat af te sluiten, doch kan men volstaan met een afsluiting aan het pompje, welke men dan nog tijdig kan sluiten.

Men kan ook in de afvoer van het pompje een ventiel aanbrengeu, wat speciaal voordeel is, als er luchtbellen uit de leiding

moeten worden gepompt, of het water hoog moet worden opgevoerd.

De opwarming van het water door het pompje is volledig te verwaarloozen.

§ 10. *De calibraties.* Om met ééne gasvulling meerdere isothermpunten te kunnen meten, moet de piezometersteel wijd genomen worden. Gekozen werd de steel, die door Dr. NIJHOFF reeds werd gebruikt¹⁾. Deze steel werd nog enkele malen overgecalibreerd, waarbij kleine verschillen met de resultaten van Dr. NIJHOFF werden gevonden.

Een moeilijk punt bij een wijde steel is altijd het volume van de meniscus. De straal van de piezometersteel varieert van 0.598 em onderaan tot 0.574 em bovenaan. In dit gebied bestaan over het volume van de meniscus alleen metingen van PALACIOS²⁾. Het blijkt volgens deze metingen, dat het volume als volgt van de meniscushoogte afhangt:

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

A en B zijn functies van de straal:

$$A = -0.585 r + 2.769 r^2.$$

B wordt aan een grafiek ontleend en heeft voor $r = 0.500$ em de waarde 0.620, voor $r = 0.600$ de waarde 0.640 en voor $r = 0.574$ de waarde 0.632.

PALACIOS heeft zijn menisci uitgemeten met een sferometer en hieruit de inhoud berekend. Voor het gebied van $r = 0.7$ em tot $r = 1.2$ em zijn er nog metingen van SCHEEL en HEUSE³⁾. Zij hebben de inhoud bepaald door een meniscus te doen ontstaan op een glazen buis, dan het volume ervan te bepalen door de meniscus plat te drukken en dit kwik op te laten stijgen in een geealibreerde capillair.

Deze metingen kloppen echter niet geheel met die van PALACIOS,

¹⁾ G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 9.

²⁾ J. PALACIOS, *Anales de la Soc. Esp. de Fis. y Quím.* 17, 275, 1919. *Phys. Zs.* 24, 151, 1923.

³⁾ K. SCHEEL en W. HEUSE, *Ann. d. Phys.* (4) 33, 295, 1910.

doch geven waarden voor de inhoud, die ongeveer 10 mm^3 lager zijn.

Leggen we krommen door de punten van SCHEEL en HEUSE en extrapoleeren we deze krommen tot in het gebied van $r = 0.574$, dan vinden we nog een verschil met PALACIOS van 8 mm^3 .

Daar ook bij de gasthermometer het meniscusvolume van groot belang is, heeft men te Leiden een onderzoek naar het volume van de meniscus ingesteld volgens een nieuwe methode en wel door de meniscus met behulp van Röntgenstralen af te beelden op een photographische plaat.

Voor een buis met straal $r = 0.587$, wat ongeveer overeenkomt met het gemiddelde van de piezometersteel, werd een waarde gevonden voor het volume van de meniscus, 5.1 mm^3 lager dan PALACIOS voor een meniscushoogte van $h = 0.140$ ¹⁾. De middelbare fout in deze metingen was ongeveer 1 mm^3 .

Om te contrôleeren of er geen onbekende systematische fout in de metingen zat, hebben wij deze waarde nog gecontrôleerd op de volgende eenvoudige wijze:

Een buis van een straal $r = 0.587$ is verbonden met een gecalibreerde capillair. In de buis bevindt zich kwik, waarvan de meniscushoogte gevarieerd kan worden door de druk in de capillair zeer voorzichtig te veranderen. Als dit langzaam gebeurde, bleef de rand van de meniscus op zijn plaats en men kon dan de volumeverandering van de meniscus direct in de capillair aflezen. De methode lijkt zeer veel op die van SCHEEL en HEUSE, heeft echter, doordat de meniscus *in* de buis staat en niet er bovenop, het voordeel, dat men meer in de omstandigheden werkt, waarin zich de meniscus tijdens de metingen bevindt.

Een nadeel is echter, dat men slechts verschillen in volume kan meten, en niet de absolute waarde, zoodat de methode meer als een gemakkelijk uit te voeren contrôle moet beschouwd worden.

Door vele series te nemen, bleek het mogelijk, het verschil in

¹⁾ Hierbij betuig ik mijn dank aan Mej. H. VAN DER HÖBST, Phil. Nat. Dra. en K. W. TACONIS, Phil. Nat. Cand., die aan hun metingen een serie, speciaal voor een buis met deze straal, hebben toegevoegd.

volume na te gaan voor menisci van een hoogte $h = 0.170$ cm tot $h = 0.050$ cm.

Als de formules van PALACIOS goed zijn, moet dit verschil in volume natuurlijk kloppen met het overeenkomstige verschil, dat men uit deze formules kan berekenen. Dit bleek niet het geval te zijn, de door ons gevonden verschillen waren kleiner. Door de door ons gevonden verschillen werd als functie van het hoogteverschil een kromme gelegd. Deze kromme moet geëxtrapoleerd door $h = 0$, $v = 0$ gaan; dit kan bereikt worden door de kromme te verschuiven. Men kan nu de absolute waarde van het meniscusvolume uit de grafiek aflezen. Met inbegrip van de extrapolatiefout kunnen wij de totale fout op ± 1.5 mm³ schatten. Het aldus gevonden verschil met PALACIOS bedraagt voor $h = 0.140$ nu 7.6 mm³.

Uit de waarden 5.1 mm³ en 7.6 mm³ werd een gemiddelde genomen van 6.2 mm³, waarbij dus aan het eerste getal een iets grooter gewicht werd toegekend ¹⁾. Daar $h = 0.140$ cm de gemiddelde meniscushoogte bij de metingen was, en de meniscushoogten niet veel uiteenliepen, werd gemakshalve het volume van de meniscus steeds volgens PALACIOS berekend en de vaste waarde van 6.2 mm³ eraf getrokken.

Om een denkbeeld te geven van de volumina, waarom het hier gaat, zij vermeld, dat voor een straal van $r = 0.587$ cm en een hoogte $h = 0.140$ cm het volume van de meniscus 91.8 mm³ wordt.

De verdere calibraties werden op de gewone wijze uitgevoerd. De bereikte nauwkeurigheid was voor het klein reservoir zoodanig, dat de middelbare fout ongeveer 1 mm³ bedroeg, voor de staalcapillair ook hoogstens 1 mm³.

Het groot reservoir, dat zich aan de piezometersteel bevindt, en dat een volume heeft van ongeveer 440 cm³, werd eveneens met kwik gecalibreerd. Hierbij was nog een correctie noodig van 8 mm³ voor de uitzakking. De verdere calibratiefouten komen niet in aanmerking.

¹⁾ Als we vergelijken met de geëxtrapoleerde waarde van SCHEEL en HEUSE (zie blz. 44), die een verschil van 8 mm³ met PALACIOS gaf, zien we dat de overeenstemming niet slecht is.

DERDE HOOFDSTUK.

DE METINGEN EN RESULTATEN.

§ 11. *Voorloopige metingen.* Zooals reeds is medegedeeld, waren, voordat de metingen met het reservoir van 2954^{III} werden verricht, reeds metingen uitgevoerd met reservoirs van Thüringer glas. De 100°-isotherm ontbreekt bij deze metingen, wat haar waardeloos maakt voor de bepaling van $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$. Ze vormen echter wel een welkome contrôle op de absolute waarde van de B 's ¹⁾.

Een nadeel is natuurlijk, dat er geen normaalvolume na afloop is gemeten. De kans op groote fouten in het normaalvolume is echter zeer gering. Immers noch bij het proefpersen, noch bij de definitieve metingen konden wij eenig gasverlies constateeren, wat er dus op wijst, dat de methode van afsluiten goed is. Bovendien zijn om de plaatsen, waar lekken zouden kunnen optreden, n.l. de toppen van piezometersteel en klein reservoir, olieglaasjes aangebracht, welke ook in dit geval geen lekken aanwezen. Alleen waren de thermometers, bij de normaalvolumemeting gebruikt, in $\frac{1}{20}^{\circ}\text{C.}$ verdeeld en dus niet zoo nauwkeurig af te lezen als de later gebruikte, in $\frac{1}{50}^{\circ}\text{C.}$ verdeelde thermometers. Dit heeft waarschijnlijk een kleine afwijking in de ligging van de $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ en $B_{20^{\circ}\text{C.}}$ ten opzichte van elkaar tengevolge gehad.

De kubieke uitzettingcoëfficiënt van Thüringer glas tussehen 0° C. en 100° C. werd nog eens afzonderlijk gemeten. Er werd gevonden:

$$3 \alpha_{0^{\circ}\text{C.}}^{100^{\circ}\text{C.}} = 0.0000308.$$

¹⁾ Bij deze metingen, zowel als bij een groot gedeelte van de voorbereidingen en calibraties, mocht ik de hulp ondervinden van den heer H. H. KRAAK, Phil. Nat. Drs., wien ik hiervoor mijn dank betuig.

PENNING ¹⁾ vindt de volgende uitdrukking voor de uitzetting van Thüringer glas:

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

hierin is $k_1 = 2761$, $k_2 = 362$, waaruit volgt:

$$3 \alpha_{0^\circ \text{C}}^{100^\circ \text{C}} = 0.0000312.$$

Zooals uit het voorgaande volgt, hebben we deze waarde niet noodig gehad. De metingen waren hoofdzakelijk ondernomen, omdat het niet zeker was, of dit Thüringer glas van dezelfde samenstelling was als het door PENNING gebruikte.

De bovenstaande waarden komen echter voldoende goed overeen, om gebruik te mogen maken van de formule van PENNING, teneinde hiermede de uitzettingscoëfficiënt tussehen 0°C . en 20°C . te berekenen. Hiervoor vinden wij:

$$3 \alpha_{0^\circ \text{C}}^{20^\circ \text{C}} = 0.0000283.$$

De compressibiliteit van Thüringer glas bij 0°C . en 100°C . werd eveneens bepaald. De waarde van μ voor dit glas is 0.250.

Met behulp van de formule van SCHALKWIJK (blz. 23) werd berekend:

$$E_{0^\circ \text{C}} = 6.86 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2$$

$$E_{100^\circ \text{C}} = 6.57 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2.$$

Het verschil tussehen 0° en 100°C . is dus veel grooter dan bij 2954^{III}. De waarde van $E_{0^\circ \text{C}}$ klopt behoorlijk met die van SCHALKWIJK ²⁾:

$$E_{0^\circ \text{C}} = 6.80 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2.$$

Het glas vertoonde eenige depressie na meting bij 100°C ., terwijl het kwik bij drukopzetten lang naliep.

Verder werden alle correcties aangebracht, in het voorgaande

¹⁾ F. M. PENNING, Comm. Leiden N^o. 95b, blz. 28. Diss. Leiden 1923, blz. 37.

²⁾ J. C. SCHALKWIJK, Diss. Leiden 1902, blz. 106.

hoofdstuk beschreven, en bij de metingen de correcties, die in de volgende § bij de definitieve metingen worden beschreven. Gemeten werd zoowel met de gesloten manometer M 20 als met de M 6. Zooals reeds is medegedeeld, is de nauwkeurigheid, met de M 6 te bereiken, niet zoo groot als met de M 20 (zie blz. 17). Nadat uit deze isothermen gebleken was, dat de isothermpunten tot $d_A = 3$ toe op een rechte lagen binnen de grenzen van de met de M 6 te bereiken nauwkeurigheid, is bij de definitieve metingen alleen met de M 20 gemeten, omdat de M 6-punten tot de eindnauwkeurigheid van de B 's toch niets meer zouden bijdragen.

De berekening van de B 's is ook geschied volkomen analoog aan de berekening van de definitieve B 's, zoodat we hiervoor kunnen verwijzen naar blz. 58 en nu volstaan met de resultaten en de pv_A waargenomen — berekend op te geven. De waarde van het normaalvolume was:

$$v_0 = 534.969 \text{ cm}^3.$$

TABEL I.

	A_A	B_A	B
0°C.	0.999583	$0.5046 \cdot 10^{-3}$	$0.5048 \cdot 10^{-3}$
20°C.	1.07273	$0.5294 \cdot 10^{-3}$	$0.4935 \cdot 10^{-3}$

TABEL II.

Isotherm van helium voor 0° C.

Datum	N ^o .	$p_{\text{atm.}}$	d_A	p^{v_A} waarg.	p^{v_A} ber.	p^{v_A} waarg.-ber. $\times 10^5$
12 Juni 1930	1	5.47375	5.45924	1.00266	1.00234	+ 32
	2	4.95125	4.94070	1.00214	1.00208	+ 6
	3	4.50843	4.49892	1.00211	1.00185	+ 26
	4	4.14414	4.13679	1.00178	1.00167	+ 11
13 Juni 1930	1	5.45747	5.44432	1.00242	1.00233	+ 9
	2	4.93563	4.92530	1.00210	1.00207	+ 3
	3	4.51456	4.50427	1.00228	1.00186	+ 42
	4	4.14082	4.13220	1.00209	1.00167	+ 42
28 Nov. 1930	1	12.79495	12.71549	1.00625	1.00600	+ 25
	2	11.88354	11.81783	1.00556	1.00555	+ 1
	3	11.06017	11.00363	1.00514	1.00514	0
	4	9.24135	9.20128	1.00435	1.00423	+ 12
	5	7.88881	7.86038	1.00362	1.00355	+ 7
	6	6.89177	6.87148	1.00295	1.00305	- 10
	7	6.08308	6.06954	1.00223	1.00265	- 42
1 Dec. 1930	1	12.91904	12.83997	1.00616	1.00606	+ 10
	2	11.86970	11.80467	1.00551	1.00554	- 3
	3	11.06400	11.00970	1.00493	1.00514	- 21
	4	9.25210	9.21444	1.00409	1.00423	- 14
	5	7.87727	7.84992	1.00348	1.00355	- 7
	6	6.88323	6.86507	1.00265	1.00305	- 40
	7	6.09061	6.07805	1.00207	1.00265	- 58

TABEL III.

Isotherm van helium voor 20° C.

Datum	N ^o .	$p_{\text{atm.}}$	d_A	p^{v_A} waarg	p^{v_A} ber.	p^{v_A} waarg.-ber. $\times 10^5$.
5 Juni 1930	1	5.61534	5.22074	1.07557	1.07549	+ 8
	2	5.07028	4.71518	1.07531	1.07523	+ 8
	3	4.60346	4.28213	1.07503	1.07500	+ 3
	4	4.22565	3.93117	1.07490	1.07481	+ 9
6 Juni 1930	1	5.63278	5.23771	1.07543	1.07550	- 7
	2	5.08369	4.72793	1.07525	1.07523	+ 2
	3	4.62003	4.29768	1.07499	1.07501	- 2
	4	4.22909	3.93470	1.07482	1.07481	+ 1
25 Nov. 1930	1	13.87532	12.85331	1.07951	1.07953	- 2
	2	12.66162	11.73419	1.07904	1.07894	+ 10
	3	11.72209	10.87146	1.07824	1.07849	- 25
	4	9.70429	9.00641	1.07749	1.07750	- 1
	5	8.21783	7.63196	1.07677	1.07677	0
	6	7.13962	6.63394	1.07623	1.07624	- 1
	7	6.28873	5.84566	1.07579	1.07582	- 3
26 Nov. 1930	1	13.73960	12.72734	1.07953	1.07947	+ 6
	2	12.60650	11.68388	1.07897	1.07892	+ 5
	3	11.69329	10.84246	1.07847	1.07847	0
	4	9.65558	8.96274	1.07730	1.07747	- 17
	5	8.22321	7.63586	1.07692	1.07677	+ 15
	6	7.12237	6.61761	1.07628	1.07623	+ 5
	7	6.27494	5.83288	1.07579	1.07582	- 3

Normaalvolumepunt:

	pv_A aang.	pv_A ber.
0° C.	1.00000	1.00009
20° C.	1.07320	1.07322

§ 12. *De definitieve metingen.*

a. *Het normaalvolume.* Nadat alles op de bekende wijze ¹⁾ was schoongemaakt, werd de piezometer hoogvacuum gepompt en met helium gevuld. Dit was verkregen zooals gewoonlijk van verdampend vloeibaar helium. Om de laatste sporen vocht, welke afkomstig kunnen zijn van de fibre pakking van het heliumbusje te verwijderen, werd het gas door een vochtvanger geleid. Door deze direct in de capillair van het busje aan te brengen, kan men het helium onder druk erdoor leiden, en daarna pas door middel van een kraan laten expandeeren. Men haalt er dan meer vocht uit dan wanneer de vochtvanger in de leiding is aangebracht vlak vóór de piezometer, omdat de druk aldaar hoogstens 1 atm. is en men er niet meer kan uithalen dan tot de maximum spanning bij de temperatuur van vloeibare lucht. Is de druk dus in de capillair 20 atm., dan haalt men er $20 \times$ zooveel uit als vlak bij de piezometer, waar de druk 1 atm. is. Men vermijdt aldus het gebruik van vloeibare waterstof.

Om de zuiverheid van het gas te onderzoeken was een aantal Geisslersehe buisjes bij hooge temperatuur uitgepompt en tegelijk met de piezometer gevuld. Om verontreiniging te voorkomen, waren geen ingesmolten, doch uitwendige electroden genomen. Daar men bij verschillende drukken dikwijls verschillende spectra krijgt, werden de buisjes met helium van verschillende drukken gevuld, en wel van een, twee en zes mm. Uit vroegere proeven bij drukken van 27.0 tot 0.4 mm met buisjes, gevuld met onzuiver helium, was gebleken, dat de onzuiverheden bij hoogere drukken niet meer

¹⁾ H. A. KUIJPERS, Diss. Leiden 1924, blz. 10.

te voorschijn treden. Ook nu was de laagste druk weer de gunstigste, wat de hoeveelheid lijnen betreft.

Het spectrum werd opgenomen met behulp van een groote STEINHEIL spectrograaf op Ilford Panchrom. Soft Gradation.

Bij het uitmeten met een comparator konden wij in het violet 0.1 Å nog schatten. De lijnen werden geïdentificeerd met behulp van de tabellen van KAISER en KÖNIG. Er werden slechts heliumlijnen gevonden en verder enkele banden, die we eerst niet thuis konden brengen. Later bleken het eenige moeilijk te krijgen heliumbanden te zijn, gevonden door DIEKE¹⁾.

Vervolgens werd het normaalvolume gemeten. De piezometersteel met het groote reservoir werd daartoe opgesteld in de dubbele watermantel²⁾, het kleine reservoir in een apart watermanteltje. Met deze apparatuur leverde het bezwaren op, om direct bij 0° C. te meten. Er werd dus bij kamertemperatuur gemeten, waarbij gebruik gemaakt werd van de reeds beschreven reguleur, terwijl wederom tegenstroomprincipe werd toegepast. De druk werd zooals gewoonlijk bepaald door met een kathetometer af te lezen de menisci in de U-buis en van de ermee verbonden barometer. De toppen van de menisci in de U-buis en onder in de barometer waren even hoog gesteld. Dit vergemakkelijkt de aflezing en men vermijdt aerostatisch drukverschil. Bij de herleiding op 0° C. van deze druk werden voor de uitzettingcoëfficiënten van kwik en messing genomen de waarden van de uitzettingcoëfficiënten tusschen 0° en 20° C. Uit de formule van CHAPPUIS³⁾ volgt voor de kubieke uitzettingcoëfficiënt van kwik:

$$\Delta_{0^{\circ}C.}^{20^{\circ}C.} = 0.0001817$$

Uit de formule van THIESEN³⁾ volgt:

$$\Delta_{0^{\circ}C.}^{20^{\circ}C.} = 0.0001820.$$

¹⁾ G. H. DIEKE, S. IMAISHI en T. TAKAMINE, Zs. f. Phys. 54, 826, 1929 en 57, 305, 1929.

²⁾ H. A. KUYPERS, Diss. Leiden 1924, blz. 39. C. BRAAK, Diss. Leiden 1908, blz. 46. G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 20.

³⁾ Hiermee zijn bedoeld dezelfde formules als die, waarmee de waarden van blz. 26 berekend zijn.

Het verschil tusschen beide waarden kan verwaarloosd worden, aangehouden is de waarde 0.0001818.

Voor de uitzettingsecoëfficiënt van messing tusschen 0° C. en 20° C. wordt meestal opgegeven:

$$\beta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} = 0.0000184.$$

Echter gaf de Société Genevoise voor de kathetometer op:

$$\beta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} = 0.0000180,$$

zoodat deze waarde is aangehouden.

Is de kwikzuil nu op $t^{\circ}\text{C.}$, dan vindt men de lengte bij 0° C. met:

$$l_{t^{\circ}\text{C.}} = l_{0^{\circ}\text{C.}} \frac{1 + \Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} t}{1 + \beta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} t},$$

$$\begin{aligned} l_{0^{\circ}\text{C.}} &= l_{t^{\circ}\text{C.}} (1 + \beta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} t) \{ 1 - \Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} t + (\Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}})^2 t^2 \} \\ &= l_{t^{\circ}\text{C.}} [1 + t (\beta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} - \Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}}) - t \{ \beta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} \Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}} t - (\Delta_{0^{\circ}\text{C.}}^{20^{\circ}\text{C.}})^2 t \}] \end{aligned}$$

Voor t in de term tusschen $\{ \}$ van het laatste lid kan men met voldoende nauwkeurigheid steeds 20° C. nemen, de formule wordt dan:

$$\begin{aligned} l_{0^{\circ}\text{C.}} &= l_{t^{\circ}\text{C.}} \{ 1 + t \times 0.0001638 - t \times 0.0000006 \} \\ l_{0^{\circ}\text{C.}} &= l_{t^{\circ}\text{C.}} (1 - 0.0001632 t)^2. \end{aligned}$$

Het normaalvolume wordt nu verder op 0° C. herleid met behulp van de uitzettingsecoëfficiënt van helium. De uitzettingsecoëfficiënt en de meettemperatuur zijn wel voldoende bekend om de herleiding op 0° C. voldoende nauwkeurig te doen plaats vinden. Later werd met de nieuwe B 's nog een nieuw normaalvolume berekend, wat

¹⁾ Oorspronkelijk werd genomen de correctietabel van LANDOLT-BÖRNSTEIN, deel I, blz. 69. Deze komt overeen met de formule:

$$l_{0^{\circ}\text{C.}} = l_{t^{\circ}\text{C.}} (1 - 0.0001625 t).$$

Dit geeft bij 1 atm. en $\pm 20^{\circ}\text{C.}$ het niet onbelangrijke verschil van 0.01 mm met boven gebruikte formule. Dit zit voornamelijk hierin, dat L.-B. voor de uitzettingsecoëfficiënt van kwik gebruikt de gemiddelde uitzettingsecoëfficiënt van 0° C. — 35° C. Daar de metingen meestal toch wel bij $\pm 20^{\circ}\text{C.}$ plaats zullen vinden, is het o.i. beter de gemiddelde uitzettingsecoëfficiënt 0° C. — 20° C. te gebruiken.

nog een kleine correctie gaf. De omrekening van $t^{\circ}\text{C.}$ op 0°C. geschiedde als volgt:

$$pv_A = A_{A t^{\circ}\text{C.}} + B_{A t^{\circ}\text{C.}} d_A \quad ; \quad v_A = \frac{1}{d_A} = \frac{v}{v_0}$$

$$p \frac{v}{v_0} = (1 - B_{A 0^{\circ}\text{C.}}) (1 + \alpha_A t) + B_{A t^{\circ}\text{C.}} \frac{v_0}{v}$$

$$v_0 = pv \frac{1}{B_{A t^{\circ}\text{C.}} \frac{v_0}{v} + (1 + \alpha_A t) (1 - B_{A 0^{\circ}\text{C.}})}$$

$$v_0 = \frac{pv}{B_{A t^{\circ}\text{C.}} \frac{p}{1 + \alpha_A t} + (1 + \alpha_A t) (1 - B_{A 0^{\circ}\text{C.}})}$$

$$v_0 = \frac{pv}{1 + p B_{A t^{\circ}\text{C.}} + (1 - p B_{A t^{\circ}\text{C.}}) \alpha_A t - B_{A 0^{\circ}\text{C.}} \alpha_A t - B_{A 0^{\circ}\text{C.}}}$$

$$v_0 = \frac{pv}{1 + p B_{A t^{\circ}\text{C.}} - B_{A 0^{\circ}\text{C.}} + \alpha_A t (1 - p B_{A t^{\circ}\text{C.}} - B_{A 0^{\circ}\text{C.}})} \quad (1)$$

Het normaalvolume was nu gemeten bij ongeveer 18.8°C. en 1.010 atm.

Voorloopig was aangenomen:

$$B_{A 18.8^{\circ}\text{C.}} = 0.546 \cdot 10^{-3}$$

$$B_{A 0^{\circ}\text{C.}} = 0.525 \cdot 10^{-3} \quad ^1)$$

$$\alpha_A = 0.00366141.$$

Dit levert, in (1) ingevuld:

$$v_0 = \frac{pv}{1.000026 + 0.0036575 t}$$

waarmee uit de gemeten p , v en t het normaalvolume v_0 werd afgeleid. Later werd aangenomen:

$$B_{A 18.8^{\circ}\text{C.}} = 0.533 \cdot 10^{-3}$$

$$B_{A 0^{\circ}\text{C.}} = 0.504 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_A = 0.00366130.$$

¹⁾ Waarden ontleend aan: G. P. NIJHOFF en W. H. KEESOM, Comm. Leiden N^o. 188b, Tabel II; G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 42.

Dit levert voor (1):

$$v_0 = \frac{pv}{1.000035 + 0.0036575 t}$$

Zooals men ziet is de verandering zeer gering. De later nog iets veranderde B 's en α_A gaven practisch geen verandering van v_0 meer.

De meting van het normaalvolume werd voor en na de isothermmetingen verschillende malen herhaald. De resultaten staan medegedeeld in tabel IV.

TABEL IV.
Normaalvolume.

Datum	Normaalv. Vóór.	Afw. van gemidd. $\times 10^3$	Datum	Normaalv. Na.	Afw. van gemidd. $\times 10^3$
9 April '32	548.852	+ 18	13 Juni '32	548.870	- 18
	862	+ 28		880	- 8
	835	+ 1		848	- 40
	789	- 45		902	+ 14
	808	- 26		902	+ 14
	827	- 7		878	- 10
	848	+ 14		901	+ 13
	888	+ 54		846	- 42
12 April '32	868	+ 34	14 Juni '32	897	+ 9
	784	- 50		917	+ 29
	820	- 14		921	+ 33
	880	+ 46		884	- 4
	797	- 37		845	- 43
	811	- 23		894	+ 6
	795	- 39		897	+ 9
	827	- 7		933	+ 45
	872	+ 38			
	848	+ 14			

Nemen we het gemiddelde, dan komt er:

voor 548.834 cm³

na 548.888 cm³

De middelbare fout is zeer klein en bedraagt voor en na resp. 8 en 7 in de laatste decimaal. Door kleine fouten in het groot reservoir, enz. moet men de totale fout wat hooger stellen, en nemen we aan een relatieve fout in beide waarden van ongeveer 1:30.000.

De toename van het normaalvolume (1:10.000) is meer dan de nauwkeurigheid toelaat en moet dus als reëel worden beschouwd. Dit is in overeenstemming met andere series, waar ook steeds een toename werd gevonden. Ook bij de gasthermometer kon iets dergelijks worden geconstateerd. Een van de oorzaken kan zijn het vrijkomen van gas uit de staalcapillair. Deze toename is evenredig met de tijd. Wanneer we in aanmerking nemen, dat de metingen ongeveer midden tusschen de twee normaalvolumemetingen vielen, kunnen we, als we voor de gemiddelde waarde van het normaalvolume nemen:

$$v_0 = 548.861 \text{ cm}^3$$

aannemen, dat deze waarde minstens 1:20.000 goed is.

b. Isothermmetingen.

α. Vervolgens kon aan de isothermmetingen worden begonnen. De piezometer werd op de gebruikelijke wijze in de persbus gemonteerd¹⁾. Manometer en piezometer waren door een kwikecapillair verbonden, zooals ook reeds vroeger was toegepast²⁾ ³⁾, zoodat slechts twee menisci behoefden te worden afgelezen. De stand van het kwik kon veranderd worden, door kwik te doen toestroomen uit een voorraadsreservoir, waar het met behulp van gecompriëerde lucht werd uitgeperst.

Tijdens de metingen bleek echter, dat door de uitzetting van de

¹⁾ H. A. KUYPERS, Diss. Leiden 1924, blz. 30.

²⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden N^o. 88.

³⁾ G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 17.

lucht in het voorraadsreservoir de menisci tamelijk sterk verliepen. Dit kan verholpen worden door het reservoir te verbinden met een veel grootere ruimte, welke met behulp van smeltend ijs op 0° C. constant wordt gehouden. De invloed van de uitzetting van de lucht in het voorraadsreservoir op de druk is dan zeer gering. Een nadeel is echter, dat het aantal verbindingen zeer groot wordt, wat meer kans op lekken geeft.

Men kan nog anders te werk gaan, door het reservoir af te sluiten, zoodat men slechts de persbussen en de verbindingseapillair overhoudt. Het bezwaar is dan weer, dat een geringe temperatuursverandering van de persbussen met kwik een groote stijging van de menisci tengevolge heeft. Door echter alles zorgvuldig in te pakken en vóór de metingen de persbussen met een elektrische kachel op kamertemperatuur te brengen, konden de menisci goed constant worden gehouden. Bij de persbussen en de verbindingseapillair waren thermometers aangebracht voor de bepaling van de drukecorrecties, ontstaan door verschil in temperatuur van de bussen.

Om temperatuurvariaties door het verlichten met groote lampen te voorkomen, werd een ruim gebruik gemaakt van 4 Volts-lampjes, welke op een transformator brandden. Deze waren zoowel aan de nonii van de kathetometer als bij de menisci en thermometers aangebracht en konden allen afzonderlijk worden ontstoken. Dit voldoet in de praetijk veel beter dan looplampen e. d.

β . Eerst werd nu de isotherm van 20° C. gemeten. Ieder punt werd een viertal malen afgelezen, terwijl tussehen de punten in telkens een kwartier werd gewacht. De resultaten zijn medegedeeld in Tabel V (blz. 62). De berekende pv_A 's zijn verkregen met behulp van de in § 13 medegedeelde resultaten.

Bij de berekening van de B 's werd nog gebruik gemaakt van het normaalvolume, daar dit omgerekend op 20° C., ook een punt van de 20° C.-isotherm oplevert. Bij 0° C. heeft het normaalvolume, uitgedrukt in het normaalvolume als eenheid, natuurlijk de waarde een, zoodat:

$$p = 1 ; \quad pv_A = 1 ; \quad d_A = 1 .$$

Bij 20° C. worden deze waarden, als men gebruik maakt van de spanningcoëfficiënt $\alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}}$:

$$p = 1 + 20 \alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}}; \quad pv_A = 1 + 20 \alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}}; \quad d_A = 1.$$

Nu werd echter het normaalvolume gemeten bij één atmosfeer en bij 18.8° C., en toen met de uitzettingcoëfficiënt op 0° C. herleid. Het is dus minder juist, om weer met de spanningcoëfficiënt op 20° C. te herleiden, daar zoowel in uitzettings- als spanningcoëfficiënt kleine fouten kunnen zitten, welke elkaar niet behoeven op te heffen. Daarom maken we voor de herleiding van het normaalvolumepunt op 20° C. gebruik van de uitzettingcoëfficiënt en we krijgen:

$$p = 1; \quad pv_A = \frac{1}{1 + 20 \alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}}}; \quad d_A = \frac{1}{1 + 20 \alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}}}$$

α_p wordt nu als volgt berekend:

$$\alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}} = \alpha_A + \frac{B_{20^\circ \text{ C.}} - B_{0^\circ \text{ C.}} (1 + 20 \alpha_A)}{20} p.$$

Voor $p = 1$ levert dit op:

$$\alpha_p^{0-20^\circ \text{ C.}} = 0.00365996.$$

Voor kleine veranderingen van deze waarde door verandering van de B 's geldt hetzelfde als voor de berekening van het normaalvolume zelf (blz. 54). Het normaalvolumepunt voor de 20° C.-isotherm wordt dus nu:

$$p = 1; \quad pv_A = 1.07320; \quad d_A = 0.93179.$$

Men zou nu bij de berekening van de B 's als volgt te werk kunnen gaan: Men legt de isotherm door het nu gevonden normaalvolumepunt en door het zwaartepunt van de overige isothermpunten. Dit heeft echter het bezwaar, dat een eventueele fout in het normaalvolumepunt ten volle in de helling van de isotherm, dus in de B zal komen. Het is dus beter, het normaalvolume een gewicht toe te kennen, in overeenstemming met zijn nauwkeurigheid en dan de isotherm met behulp van kleinste kwadraten door alle punten

te leggen. Een contrôle op de juistheid van de punten is, dat de aldus verkregen lijn niet te veel van het normaalvolume punt af mag blijven. Het tegendeel zou op systematische fouten wijzen. De aangenomen en de berekende waarden van het normaalvolume zijn verzameld in tabel VIII. Onder aangenomen normaalvolume wordt dan verstaan het normaalvolume, zooals dat voor de berekening van de viriaalcoëfficiënten aangenomen is, onder berekend normaalvolume de waarde, die men met behulp van de viriaalcoëfficiënten weer kan berekenen.

De relatieve fout in de isothermpunten wordt geschat, wat trouwens ook uit pv_A waarg.-ber. is te zien, op ongeveer 1:10.000, wat dus het dubbele is van de fout in het normaalvolume. Aan de isothermpunten werd daarom het gewicht één toegekend, aan het normaalvolume punt het gewicht vier.

γ. Vervolgens werden de isothermen van 0° C. en 100° C. gemeten. Ook hier werd tusschen de punten in telkens een kwartier gewacht. Dit is bij deze isothermen van meer belang nog dan bij de isotherm van 20° C., daar bij ieder nieuw punt een hoeveelheid helium op andere temperatuur komt. Proeven over de warmtegeleiding van het glas 2954^{III} hadden uitgewezen, dat een kwartier wachten lang genoeg was. Bovendien werd steeds de eene dag gemeten vanaf het laagste punt, de andere dag vanaf het hoogste punt. Systematische verschillen konden echter niet worden geconstateerd¹⁾.

Zooals bekend is, moet de hoeveelheid gas in de steel van de totale hoeveelheid worden afgetrokken. Daar men bij de metingen de druk meet, moet de dichtheid en hiermee de hoeveelheid, met de nu bekende isotherm van 20° C. berekend worden, wat aldus geschiedt:

$$pv_A = A_A + B_A d_A .$$

$$pv_A = A_A + B_A \frac{p}{A_A + B_A d_A} .$$

¹⁾ Tot hetzelfde resultaat kwamen TANNER en MASSON (Proc. Roy. Soc. (A) 126, 284, 1930), die tusschen hun punten in telkens tien minuten wachtten.

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{A_A} p - \frac{p^2 B_A^2}{A_A^3},$$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{A_A}{p} + \frac{B_A}{A_A} - \frac{B_A^2}{A_A^3} p.$$

Dus bij 20° C.:

$$v_{20} = \frac{A_{A\ 20^\circ\text{C.}} v_0}{p} + \frac{B_{A\ 20^\circ\text{C.}} v_0}{A_{A\ 20^\circ\text{C.}}} - \frac{B_{A\ 20^\circ\text{C.}}^2 v_0}{A_{A\ 20^\circ\text{C.}}^3} p. \quad 1)$$

Dit levert het totale volume van het gas bij 20° C., in cm³. Door het volume van de steel hiervan af te trekken, vindt men voor ieder punt het volume bij 20° C. van het gas in het reservoir. Door deze hoeveelheid te deelen door het totaalvolume bij 20° C. en te vermenigvuldigen met het totale normaalvolume, vinden we het normaalvolume van het gas in het reservoir. Uit de gemeten p en v zijn nu pv_A en de dichtheid d_A te berekenen.

Ook nu weer werd, zoowel bij 0° C. als bij 100° C. het normaalvolumepunt meegeteld.

Bij de 0° C.-isotherm heeft, zooals gezegd is, het normaalvolumepunt de waarde:

$$p = 1; \quad pv_A = 1; \quad d_A = 1.$$

Het normaalvolumepunt bij 100° C. kan met zeer groote nauwkeurigheid berekend worden met behulp van de spanningcoëfficiënt:

$$p = 1 + 100 \alpha_v^{0-100^\circ\text{C.}}; \quad pv_A = 1 + 100 \alpha_v^{0-100^\circ\text{C.}}; \quad d_A = 1.$$

Nu is $\alpha_v^{0-100^\circ\text{C.}}$ gemeten bij de druk van 1 M. kwik, deze wordt dan op 1 atm. herleid met behulp van:

$$\alpha_v^{0-100^\circ\text{C.}} = z_A + (1 + 100 z_A) \frac{B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}}}{100} P_{0^\circ\text{C.}}$$

¹⁾ Deze laatste term komt eigenlijk nauwelijks in aanmerking, is echter veiligheidshalve toch nog in rekening gebracht. Men zou verwachten, dat de C -term, die ongeveer dezelfde grootte heeft, dan ook in aanmerking zou komen. Dit is echter niet juist, daar bij de berekening van $B_{A\ 20^\circ\text{C.}}$ de C ook niet in aanmerking is genomen, wat een iets te hooge waarde van de $B_{A\ 20^\circ\text{C.}}$ tengevolge heeft gehad (zie ook blz. 65).

wat de meer algemeene uitdrukking is van (14) blz. 6 en waaruit we door tweemaal toepassen krijgen:

$$\alpha_{v \ 100 \text{ cm.}}^{0-100^\circ \text{ C.}} - \alpha_{v \ 1 \text{ atm.}}^{0-100^\circ \text{ C.}} = (1 + 100 \alpha_A) \frac{B_{100^\circ \text{ C.}} - B_{0^\circ \text{ C.}}}{100} \left(\frac{100}{76} - 1 \right).$$

Dit levert op, als we voor $\alpha_{v \ 100 \text{ cm.}}^{0-100^\circ \text{ C.}} = 0.00366072$ nemen ¹⁾:

$$\alpha_{v \ 1 \text{ atm.}}^{0-100^\circ \text{ C.}} = 0.00366081,$$

wat dus geeft voor het normaalvolume punt:

$$p = 1.366081; \quad p v_A = 1.366081; \quad d_A = 1.$$

De 0° C.-isotherm is berekend analoog aan de 20° C.-isotherm, dus met toekennen van gewicht vier aan het normaalvolume en een gewicht één aan de isothermpunten.

Zowel bij 0° C. als bij 100° C. zijn bij lage drukken de meetpunten minder nauwkeurig dan bij hooge drukken, daar bij lage druk de fouten in de hoeveelheid gas in de steel grooter invloed hebben dan bij hooge druk ²⁾. Bij 0° C. kan men wegens de groote dichtheid van het gas in het reservoir dit verschil verwaarloozen, bij 100° C. niet.

Daarom werd bij 100° C. aan de meetpunten een gewicht toegekend, evenredig aan de (afgeronde) dichtheid en aan het normaalvolume punt wederom een gewicht, viermaal zoo groot als aan het meetpunt bij de hoogste druk.

De meetresultaten zijn medegedeeld in Tabel VI en Tabel VII. Bij de 0° C.-isotherm bestaat ieder punt weer uit het gemiddelde van een viertal aflezingen, bij de 100° C.-isotherm voor een gedeelte uit een zestal, en gedeeltelijk uit een viertal aflezingen.

Tenslotte zijn nog met behulp van de in § 13 medegedeelde resultaten de waarden van het normaalvolume bij 0° C., 20° C. en 100° C. berekend. Inderdaad verschillen deze weinig van de aangenomen waarden, wat dus er op wijst, dat de systematische fout in de isothermpunten gering is. Toch is deze nog wel zoo groot,

¹⁾ W. H. KEESOM, Mej. H. VAN DER HORST en K. W. TACONIS, Comm. Leiden N°. 230d. Dit is de definitieve Leidse waarde voor de normale spanningscoëfficiënt.

²⁾ Zie ook G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 11.

dat de fout in de B 's, die zou ontstaan zijn door de isotherm door het normaalvolumepunt te leggen en door het zwaartepunt van de meetpunten, in aanmerking zou komen.

TABEL V.

Isotherm van helium voor 20° C.

Datum	N ^o .	$p_{\text{atm.}}$	d_A	pv_A waarg.	pv_A ber.	pv_A waarg.-ber. $\times 10^5$
20 Mei 1932	1	5.56381	5.17472	1.07519	1.07543	- 24
	2	6.20789	5.77113	1.07568	1.07575	- 7
	3	7.00056	6.50508	1.07617	1.07614	+ 3
	4	8.02048	7.44873	1.07676	1.07665	+ 11
	5	9.36486	8.69399	1.07716	1.07732	- 16
	6	11.25379	10.43667	1.07829	1.07825	+ 4
	7	12.20866	11.31811	1.07868	1.07872	- 4
	8	13.20781	12.23975	1.07909	1.07921	- 12
21 Mei 1932	1	13.24637	12.27430	1.07920	1.07923	- 3
	2	12.22852	11.33568	1.07876	1.07873	+ 3
	3	11.24266	10.42416	1.07852	1.07824	+ 28
	4	9.28986	8.62351	1.07727	1.07728	- 1
	5	8.03029	7.45662	1.07693	1.07665	+ 28
	6	7.00595	6.50940	1.07628	1.07615	+ 13
	7	6.21259	5.77497	1.07578	1.07575	+ 3
	8	5.56797	5.17842	1.07523	1.07543	- 20
24 Mei 1932	1	13.28507	12.31087	1.07913	1.07925	- 12
	2	12.22516	11.33350	1.07867	1.07873	- 6
	3	11.26387	10.44485	1.07841	1.07825	+ 16
	4	9.40695	8.73317	1.07715	1.07734	- 19
	5	8.03753	7.46413	1.07682	1.07666	+ 16
	6	7.02271	6.52494	1.07629	1.07615	+ 14
	7	6.21839	5.78038	1.07578	1.07576	+ 2
	8	5.57559	5.18583	1.07516	1.07544	- 28

TABEL VI.

Isotherm van helium voor 0° C.

Datum	N ^o .	$p_{\text{atm.}}$	d_A	pv_A waarg.	pv_A ber.	pv_A waarg.-ber. $\times 10^5$
26 Mei 1932	1	12.43204	12.36263	1.00561	1.00570	- 9
	2	11.48274	11.42075	1.00543	1.00522	+ 21
	3	10.65493	10.60214	1.00498	1.00481	+ 17
	4	8.98078	8.94453	1.00405	1.00398	+ 7
	5	7.69834	7.67063	1.00361	1.00334	+ 27
	6	6.76536	6.74596	1.00288	1.00287	+ 1
	7	6.01487	6.00120	1.00228	1.00250	- 22
27 Mei 1932	1	12.45699	12.38790	1.00558	1.00571	- 13
	2	12.46478	12.39543	1.00559	1.00571	- 12
	3	11.48867	11.42802	1.00531	1.00523	+ 8
	4	10.63712	10.58771	1.00467	1.00481	- 14
	5	8.94029	8.90267	1.00423	1.00396	+ 27
	6	7.70675	7.67917	1.00359	1.00334	+ 25
	7	6.75635	6.73732	1.00282	1.00287	- 5
	8	6.02039	6.00632	1.00234	1.00250	- 16
1 Juni 1932	1	6.05938	6.04541	1.00231	1.00252	- 21
	2	6.76787	6.74906	1.00279	1.00288	- 9
	3	7.71382	7.68803	1.00335	1.00335	0
	4	8.95584	8.92043	1.00397	1.00397	0
	5	10.64405	10.59301	1.00482	1.00481	+ 1
	6	11.50026	11.44048	1.00523	1.00523	0
	7	12.38806	12.32015	1.00551	1.00568	- 17

TABEL VII.

Isotherm van helium voor 100° C.

Datum	N ^o .	p	d_A	pv_A waarg.	pv_A ber.	pv_A waarg.-ber. $\times 10^5$
12 Mei 1932	1	16.49988	12.01478	1.37330	1.37336	- 6
	2	15.03701	10.95345	1.37281	1.37266	+ 15
	3	13.55238	9.87678	1.37215	1.37196	+ 19
	4	10.92736	7.97280	1.37058	1.37070	- 12
	5	9.14228	6.67207	1.37023	1.36985	+ 38
	6	7.84993	5.73206	1.36948	1.36923	+ 25
	7	6.85434	5.00802	1.36867	1.36875	- 8
	8	6.08779	4.44879	1.36841	1.36839	+ 2
13 Mei 1932	1	16.53931	12.04401	1.37324	1.37338	- 14
	2	15.02817	10.94735	1.37277	1.37266	+ 11
	3	13.61973	9.92818	1.37182	1.37199	- 17
	4	10.94098	7.98359	1.37043	1.37071	- 28

TABEL VIII.

Normaalvolume.

	pv_A Aangenomen	pv_A Berekend
0° C.	1.00000	0.99999
20° C.	1.07316	1.07320
100° C.	1.36608	1.36611

§ 13. Resultaten en bereikte nauwkeurigheid. *a.* De volgens voorgaande § berekende viriaalefficiënten zijn vereenigd in Tabel IX.

TABEL IX.

Viriaalcoëfficiënten van helium.

	0° C.	20° C.	100° C.
A_A	0.999485	1.072662	1.365447
B_A	$0.5025 \cdot 10^{-3}$	$0.5352 \cdot 10^{-3}$	$0.6591 \cdot 10^{-3}$
B	$0.5028 \cdot 10^{-3}$	$0.4989 \cdot 10^{-3}$	$0.4827 \cdot 10^{-3}$
$B_{100^\circ \text{C.}} - B_{0^\circ \text{C.}} = -0.0201 \cdot 10^{-3}$			

Bij deze berekening is de C verwaarloosd. Nemen we de C 's van KAMERLINGH ONNES (zie § 14), dan is de maximum waarde van $C_A d_A^2$ ongeveer 0.00002 , wat een verlaging van de hierboven medegedeelde B 's met ongeveer $0.001 \cdot 10^{-3}$ zou geven.

Gebruiken we echter de Berlijnsche C 's (zie § 14), dan wordt $C_A d_A^2$ ongeveer 0.00005 , wat een verlaging van de B 's met ongeveer $0.0025 \cdot 10^{-3}$ zou geven. De waarde $B_{100^\circ \text{C.}} - B_{0^\circ \text{C.}}$ verandert er echter niet door.

Met formule (14) blz. 6, de hier gevonden waarde voor $B_{100^\circ \text{C.}} - B_{0^\circ \text{C.}}$ en $\alpha_{\text{He}} = 0.00366072$ kunnen we nu α_A bepalen:

$$\alpha_A = 0.00366107.$$

Hieruit volgt voor de definitieve Leidsche waarde van het ijspunt op de absolute schaal:

$$T_{0^\circ \text{C.}} = \frac{1}{\alpha_A} = 273.144 \text{ } ^1).$$

b. Wat de bereikte nauwkeurigheid betreft, valt het volgende op te merken:

De afwijking voor de afzonderlijke punten van de isotherm bedraagt gemiddeld ongeveer 1:10.000. Maakt men de middelbare fout in de $p v_A$ voor één isotherm op, dan komt men tot grootere

¹⁾ Zie ook blz. 61, noot 1.

nauwkeurigheden. Voor de 0° -isotherm is de middelbare fout dan $3.3 \cdot 10^{-5}$. De gemiddelde dichtheid is 9.4, wat een middelbare fout geeft in $B_{A0^\circ C.}$ van $3.5 \cdot 10^{-6}$.

Voor de $100^\circ C.$ -isotherm is de middelbare fout in de pv_A $5.7 \cdot 10^{-5}$, de gemiddelde dichtheid kan, rekening houdende met de reeds aangegeven gewichten van de meetpunten, gesteld worden op 10, wat dus een middelbare fout in de $B_{A100^\circ C.}$ geeft van $5.7 \cdot 10^{-6}$, ofwel van $4.1 \cdot 10^{-6}$ in de $B_{100^\circ C.}$

In de $B_{100^\circ C.} - B_{0^\circ C.}$ geeft dit een middelbare fout van $\sqrt{3.5^2 + 4.1^2} \cdot 10^{-6} = 5.4 \cdot 10^{-6}$. Dus:

$$B_{100^\circ C.} - B_{0^\circ C.} = 20.1 \cdot 10^{-6} \pm 5.4 \cdot 10^{-6}.$$

Dit correspondeert met een fout in de temperatuur van het ijspunt op de absolute schaal van 0.007° . Nu is de boven afgeleide fout in $B_{100^\circ C.} - B_{0^\circ C.}$ slechts de toevallige fout, berekend uit de meetpunten zelf. Om tot de totale fout in deze waarde te komen, moeten we nog rekening houden met de systematische fouten in de gebruikte grootheden. Echter hebben we reeds opgemerkt, dat de fouten, voortvloeiende uit calibraties, voor $B_{100^\circ C.}$ en $B_{0^\circ C.}$ ongeveer hetzelfde zijn, zoowel wat grootte als wat richting betreft, zoodat deze fouten elkaar in $B_{100^\circ C.} - B_{0^\circ C.}$ opheffen. Alleen blijven over de fouten in het verschil in compressibiliteit bij $100^\circ C.$ en $0^\circ C.$, de uitzettingcoëfficiënt tusschen die temperaturen en de juistheid, waarmee die temperaturen zelf zijn vastgelegd. Deze grootheden zijn echter zoo nauwkeurig bekend, dat de overblijvende fout erin niet in aanmerking komt. De boven afgeleide fout in $B_{100^\circ C.} - B_{0^\circ C.}$ is dus tevens de totale fout in dit bedrag.

De absolute nauwkeurigheid van de B 's afzonderlijk hangt af van de boven berekende toevallige fout in de metingen en van de, van calibraties afkomstige, systematische fouten.

Nu zijn deze verschillende fouten in de calibraties, in de manometer, enz. reeds op de betreffende plaatsen besproken. We kunnen hier volstaan met te vermelden, dat het resultaat is een relatieve fout in de waarde van pv_A van ongeveer 1:10.000. De fout in de B kan dan als volgt berekend worden:

Is de fout in $pvA = \varepsilon$, en zou A precies bekend zijn, dan is de fout in $B_A dA$ dus ook ε . Dit geeft in B_A de fout $\frac{\varepsilon}{dA}$; dA is gemiddeld ongeveer 10, de fout in de B 's is dan dus voor $\varepsilon = 0.0001$;
 $\frac{0.0001}{10} = 1 \times 10^{-5}$. Dus b.v. $B_{A 0^\circ C.} = 0.5025 \cdot 10^{-3} \pm 0.010 \cdot 10^{-3}$.

De fouten in de AA 's zijn te verwaarloozen. Omtrent de AA 's valt nog het volgende op te merken: De AA 's moeten voldoen aan de betrekking:

$$A_{A 100^\circ C.} = A_{A 0^\circ C.} (1 + \alpha_A \cdot 100).$$

Passen we dit op onze AA 's toe, dan komt dit niet uit. De oorzaak moet men zoeken in de methode, volgens welke de B 's bepaald zijn: Om systematische fouten in de B 's te vermijden, zijn de isothermen niet door het normaalvolumepunt gelegd, doch is dit laatste een gewicht toegekend. Dit vermindert de nauwkeurigheid van de A 's. Deze isothermen dienen dus eigenlijk na bepaling van de B 's evenwijdig verschoven te worden door het normaalvolumepunt, ofwel wat op hetzelfde neerkomt, we hebben nu voor de A 's te nemen:

$$A_{A 0^\circ C.} = 1 - B_{A 0^\circ C.}$$

$$A_{A 100^\circ C.} = A_{A 0^\circ C.} (1 + \alpha_A \cdot 100).$$

waarin we voor $B_{A 0^\circ C.}$ en α_A de afgeleide waarden moeten nemen.

Dit levert ons:

$$A_{A 0^\circ C.} = 0.999497.$$

$$A_{A 20^\circ C.} = 1.072682.$$

$$A_{A 100^\circ C.} = 1.365421.$$

Een goede contrôle op de juistheid van de B 's vormt het overeenstemmen van de voorloopige met de definitieve resultaten. In aanmerking moet worden genomen, dat voor de laatste metingen een ander reservoir gebruikt is, een nieuwe vulling en dus een ander normaalvolume, terwijl de piezometersteel wegens breken van de top, bij de definitieve metingen een nieuwe top had, wat dus de kans op dezelfde systematische fouten belangrijk kleiner maakt.

Als definitieve resultaten moeten aangezien worden de uitkomsten van de definitieve metingen (tabel IX), daar door reeds elders medegedeelde oorzaken de nauwkeurigheid van de laatste grooter geacht kan worden dan van de voorloopige metingen.

VIERDE HOOFDSTUK.

Vergelijking met resultaten van andere onderzoekers.

§ 14. *Metingen, waarbij zowel $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ als $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ bepaald zijn.*

a. Zooals uit het voorgaande blijkt, moet de nauwkeurigheid van de tweede viriaalefficiënten zelf anders beoordeeld worden dan de nauwkeurigheid in de waarde $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$. We zullen daarom afzonderlijk behandelen die metingen, waarbij zowel $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ als $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ gemeten zijn, om speciaal de waarde $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ te kunnen vergelijken, en vervolgens de metingen, waarbij slechts één van deze grootheden is bepaald.

In het laatste geval vergelijken we dus alleen de absolute waarde van de B 's. Even zij nog vermeld, dat alle nu volgende metingen, uitgezonderd die van HEUSE en OTTO (blz. 74), uitgevoerd zijn bij hooge druk, waaronder we hier verstaan een zoodanige druk, dat een C -term voor het voorstellen van de isotherm noodig is.

Vooreerst vermelden we de metingen van KAMERLINGH ONNES¹⁾. De resultaten zijn medegedeeld in Tabel X.

TABEL X.

Viriaalefficiënten volgens KAMERLINGH ONNES, met geschatte waarden voor de C 's.

Viriaalcoëff. volgens K. O.	0° C.	20° C.	100.35° C.
A_A	0.99970	1.07273	1.36667
B_A	$0.512 \cdot 10^{-3}$	$0.534 \cdot 10^{-3}$	$0.673 \cdot 10^{-3}$
B	$0.512 \cdot 10^{-3}$	$0.499 \cdot 10^{-3}$	$0.493 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 102a.

Voor $B_{100^{\circ}\text{C}}$. vinden we afgerond dezelfde waarde als voor $B_{100,35^{\circ}\text{C}}$, zoodat uit tabel X volgt:

$$B_{100^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}} = 0.019 \cdot 10^{-3}.$$

De coëfficiënten A_A en B_A waren door KAMERLINGH ONNES zelf reeds opgegeven, de coëfficiënten B zijn daar later uit berekend ¹⁾. De B_A 's waren echter reeds afgerond, voordat de B 's eruit werden berekend. Het is duidelijk, dat een kleine fout, hierdoor ontstaan, reeds groot kan zijn voor de kleine waarde $B_{100^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}}$. We hebben daarom de berekeningen nog eens herhaald en medegedeeld in Tabel XI.

TABEL XI.

Hernieuwde berekening van de B 's van KAMERLINGH ONNES met geschatte waarden voor de C_A 's.

Viriaalcoëff. van K. O.	0° C.	20° C.	100° C.
B_A	$0.512^6 \cdot 10^{-3}$	$0.534^8 \cdot 10^{-3}$	$0.672^6 \cdot 10^{-3}$
B	$0.512^8 \cdot 10^{-3}$	$0.498^6 \cdot 10^{-3}$	$0.492^1 \cdot 10^{-3}$

Hieruit volgt: $B_{100^{\circ}\text{C}} = 0.492^2 \cdot 10^{-3}$, en $B_{100^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}} = -0.020^6 \cdot 10^{-3}$.

De metingen van KAMERLINGH ONNES waren uitgevoerd bij hooge druk (± 40 atm.), zoodat een C -correctie noodig was. Daar er toentertijd geen metingen over de C 's bestonden, heeft KAMERLINGH ONNES C -waarden aangenomen en wel:

$$C_{A0^{\circ}\text{C}} = 0.12 \cdot 10^{-6}.$$

$$C_{A20^{\circ}\text{C}} = 0.13 \cdot 10^{-6}.$$

$$C_{A100^{\circ}\text{C}} = 0.16 \cdot 10^{-6}.$$

¹⁾ W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden, Suppl. N^o. 51a, Tabel I.

Tegenwoordig zijn er wèl metingen over de C 's, en wel voor 0°C . en 100°C . Rekent men deze waarden om op de Leidsche eenheden ¹⁾, dan krijgt men de waarden, medegedeeld in Tabel XII. De waarden voor $C_{A\ 20^\circ \text{C}}$ zijn verkregen door lineaire interpolatie, wat voor ons doel voldoende nauwkeurig is. Met behulp van deze C_A 's krijgt men dan de B -waarden, medegedeeld in Tabel XIII. Aangezien de C_A -waarden van HOLBORN en OTTO nauwkeuriger zijn dan die van WIEBE, GADDY en HEINS ²⁾, nemen we de B 's, die met de C_A -waarden van HOLBORN en OTTO berekend zijn, als de meest nauwkeurige aan ³⁾. Zoowel wat betreft de absolute waarde van de B 's, als de waarde $B_{100^\circ \text{C}} - B_{0^\circ \text{C}}$ komen de aldus gecorrigeerde B 's van KAMERLINGH ONNES goed met de onze overeen.

TABEL XII.

Metingen van de C -waarden.

Gemeten C -waarden	HOLBORN en OTTO ⁴⁾	WIEBE, GADDY en HEINS ⁵⁾
$C_{A\ 0^\circ \text{C}}$	$0.292 \cdot 10^{-6}$	$0.233 \cdot 10^{-6}$
$C_{A\ 20^\circ \text{C}}$	$0.318 \cdot 10^{-6}$	$0.243 \cdot 10^{-6}$
$C_{A\ 100^\circ \text{C}}$	$0.421 \cdot 10^{-6}$	$0.283 \cdot 10^{-6}$

¹⁾ Voor de omrekening zie blz. 72 en 75.

²⁾ Voor de nadere motiveering hiervan zie blz. 76.

³⁾ W. H. KEESOM en J. J. M. VAN SANTEN, *Comm. Leiden* N^o. 227b.

⁴⁾ L. HOLBORN en J. OTTO, *Zs. f. Phys.* 10, 367, 1922, berekend uit metingen van L. HOLBORN en H. SCHULTZE, *Ann. d. Phys.* (4) 47, 1089, 1915.

⁵⁾ R. WIEBE, V. L. GADDY en CONRAD HEINS JR., *Journ. Amer. Chem. Soc.* 53, 5, 1931.

TABEL XIII.

B-waarden, berekend uit de metingen van KAMERLINGH ONNES,
met gemeten waarden voor de *C_A*'s.

<i>B</i> 's, berekend uit die van K. O.	Met <i>C_A</i> 's van HOLBORN en OTTO.	Met <i>C_A</i> 's van WIEBE, GADY en HEINS
<i>B</i> _{0° C.}	0.505 ⁶ · 10 ⁻³	0.508 ¹ · 10 ⁻³
<i>B</i> _{20° C.}	0.492 ⁹ · 10 ⁻³	0.495 ⁶ · 10 ⁻³
<i>B</i> _{100° C.}	0.484 ¹ · 10 ⁻³	0.489 ⁰ · 10 ⁻³
<i>B</i> _{100° C.} — <i>B</i> _{0° C.}	— 0.021 ⁵ · 10 ⁻³	— 0.019 ¹ · 10 ⁻³

b. Vervolgens vergelijken we onze waarden met de te Berlijn verkregen resultaten. Meestal past men daar toe een reeksontwikkeling naar *p*, terwijl de druk in meters kwik wordt uitgedrukt.

$$p_M v = \alpha + \beta p_M + \gamma p_M^2. \quad (1)$$

v is het volume, ook hier weer uitgedrukt in het normaalvolume, dat nu echter berekend is bij 0° C. en 1 meter kwik. Willen we de Deutsche viriaalecoëfficiënten met de Leidsche vergelijken, dan moeten druk en normaalvolume eerst in Leidsche eenheden worden uitgedrukt. We vormen daartoe de reeksontwikkeling van KAMERLINGH ONNES om, waarbij we na de derde term afbreken. Dit is voor de omrekening voldoende nauwkeurig.

$$p v_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2, \quad (2)$$

$$p v_A = A_A + B_A \frac{p}{A_A + B_A d_A} + C_A \frac{p^2}{A_A^2},$$

$$p v_A = A_A + \frac{B_A p}{A_A} \left(1 - \frac{B_A p}{A_A^2} \right) + C_A \frac{p^2}{A_A^2},$$

$$p v_A = A_A + \frac{B_A p}{A_A} + \left(\frac{C_A}{A_A^2} - \frac{B_A^2}{A_A^3} \right) p^2. \quad (3)$$

We comprimeeren nu een hoeveelheid gas van 0° C. en 1 atmosfeer, waarvoor in Leidsche eenheden dus $p = 1$, $v_A = 1$ is, tot 1 meter kwik. Vergel. (3) geeft dan, gebruik makend van onze BA 's en van de CA 's van HOLBORN en OTTO:

$$\frac{100}{76} v_A = A_{A_0} + \frac{B_{A_0}}{A_{A_0}} \frac{100}{76} + \left(\frac{C_{A_0}}{A_{A_0}^2} - \frac{B_{A_0}^2}{A_{A_0}^3} \right) \left(\frac{100}{76} \right)^2.$$

$$v_A = 0.760118.$$

Hieruit volgt, dat tusschen v uit (1) en v_A uit (2) het volgende verband bestaat:

$$v = \frac{v_A}{0.760118}. \quad (4)$$

Evenzoo bestaat tusschen de Leidsche drukeenheden p uit (2) en de Duitsche drukeenheden p_M uit (1) het volgende verband:

$$p_M = \frac{76}{100} p. \quad (4')$$

Als we (4) en (4') in (1) invullen, krijgen we:

$$\frac{76}{100} p \frac{v_A}{0.760118} = \alpha + \beta \frac{76}{100} p + \gamma \left(\frac{76}{100} \right)^2 p^2.$$

$$p v_A = \frac{100}{76} \times 0.760118 \alpha + 0.760118 \beta p + \frac{76}{100} \times 0.760118 \gamma p^2 \quad (5)$$

De vergelijkingen (3) en (5) zijn identiek, zoodat we hieruit vinden:

$$A_A = 1.000155 \alpha, \quad (6)$$

$$B = 0.760118 \beta,$$

$$C = 0.5778 (\alpha \gamma + \beta^2).$$

Soms wordt te Berlijn ook gebruikt een ontwikkeling naar v :

$$p v = (p v)_0 \left(1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} \right), \quad (7)$$

$(p v)_0$ = theoretisch normaalvolume bij de bijbehorende temperatuur. Dit moet weer van meters in atmosferen omgezet worden. wat analoog aan de vorige berekening oplevert:

$$A_A = (pv)_0 \frac{0.760118}{0.76} = 1.000155 (pv)_0, \quad (8)$$

$$B = 0.760118 B',$$

$$C = 0.5778 C'.$$

We passen dit nu op de metingen van Berlijn toe.

Vooreerst zijn daar de metingen van HOLBORN en OTTO ¹⁾. Zij hebben zoowel een ontwikkeling naar p als naar v gebruikt. De gevonden coëfficiënten zijn verzameld in Tabel XIV. De coëfficiënt γ kwam niet in aanmerking ²⁾, en is daarom door hen niet vermeld.

TABEL XIV.

Metingen van de tweede viriaalecoëfficiënt door HOLBORN en OTTO.

HOLBORN en OTTO.	0° C.	100° C.
α	0.99930	1.36518
β	$0.69543 \cdot 10^{-3}$	$0.66804 \cdot 10^{-3}$
γ	—	—
B'	$0.69565 \cdot 10^{-3}$	$0.67453 \cdot 10^{-3}$
C'	$0.50594 \cdot 10^{-6}$	$0.53306 \cdot 10^{-6}$

De met vergelijkingen (6) en (8) berekende waarden van de B 's staan in Tabel XV.

We zien, dat er verschil is tussehen de uit (1) en de uit (7) berekende B 's. Dit kan hiearaan te wijten zijn, dat er spreiding is in de meetpunten. Wanneer men dan met kleinste kwadraten een kromme legt door de meetpunten, dan behoeft men niet hetzelfde resultaat te krijgen, als men eenerzijds een formule van type (1)

¹⁾ Zie noot 4, blz. 70.

²⁾ Berekenet men γ uit C' met behulp van (6) en (8), dan komt hieruit een waarde van γ , die toch niet geheel te verwaarloozen is.

gebruikt en omrekent op de Leidsche vorm, dan wel anderzijds direct een v -ontwikkeling toepast.

Heeft men de viriaalcoëfficiënten berekend volgens de laatste methode, dan heeft de vergelijking met de Leidsche waarden meer zin dan wanneer dit is geschied volgens de eerste methode. Om geen fouten in $B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}}$ door afronden te veroorzaken, zijn de B 's weer in vier cijfers opgegeven.

TABEL XV.

Op Leidsche eenheden herleide waarden van HOLBORN en OTTO.

Naar HOLBORN en OTTO	Berekend uit α, β en γ .	Berekend uit $(pv)_0, B'$ en C'
$B_{0^\circ\text{C.}}$	$0.528^8 \cdot 10^{-3}$	$0.528^8 \cdot 10^{-3}$
$B_{100^\circ\text{C.}}$	$0.507^8 \cdot 10^{-3}$	$0.512^7 \cdot 10^{-3}$
$B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}}$	$-0.021 \cdot 10^{-3}$	$-0.016^1 \cdot 10^{-3}$

De nu volgende te Berlijn verkregen waarden zijn alleen in machten van p uitgedrukt. Hierin zit dus bij de omrekening de onzekerheid, waarover boven gesproken werd. De resultaten zijn verzameld in tabel XVI.

Uit de waarden van HOLBORN en OTTO van 1926 berekenen we $B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}} = -0.020^5 \cdot 10^{-3}$, uit de waarden van OTTO $B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}} = -0.016^7 \cdot 10^{-3}$.

Resumeerende kunnen we de Berlijnsche waarde voor $B_{100^\circ\text{C.}} - B_{0^\circ\text{C.}}$ stellen op ongeveer $-0.018 \cdot 10^{-3}$. Vergelijken we deze waarde met ons eigen resultaat uit tabel IX, dan zien we dat de overeenstemming goed is.

Wat betreft de overeenstemming van de Berlijnsche B -waarden zelf met de onze, kan men het resultaat niet zoo mooi noemen. Het beste komt nog met onze uitkomsten overeen de $B_{0^\circ\text{C.}}$ van HEUSE en OTTO. Deze waarde is verkregen uit metingen bij lage druk, wat onvermijdelijk een betrekkelijk groote onzekerheid in de $B_{0^\circ\text{C.}}$

met zich medebrengt, zooals op blz. 6 reeds is uiteengezet. Het gaat dus niet geheel op, om deze waarde het grootste gewicht toe te kennen. We moeten dan dus vergelijken met de B 's van OTTO. Stellen we de onzekerheid in deze B 's ook op ongeveer $0.010 \cdot 10^{-3}$, dan ligt het verschil tussehen deze B 's en onze B 's nog iets buiten de grenzen van onze nauwkeurigheid.

TABEL XVI.
Overige te Berlijn verkregen resultaten.

		α	β	γ	A	B
HOLBORN en OTTO ¹⁾	0° C.	niet opgegeven	$0.695 \cdot 10^{-3}$	--	—	$0.528^3 \cdot 10^{-3}$
HOLBORN en OTTO	100° C.	niet opgegeven	$0.668 \cdot 10^{-3}$	—	—	$0.507^8 \cdot 10^{-3}$
OTTO ²⁾	0° C.	0.99931	$0.6900 \cdot 10^{-3}$	—	0.99946	$0.524^5 \cdot 10^{-3}$
OTTO	100° C.	1.36518	$0.6680 \cdot 10^{-3}$	—	1.36539	$0.507^8 \cdot 10^{-3}$
HEUSEEN OTTO ³⁾	0° C.	niet opgegeven	$0.68 \cdot 10^{-3}$	—	—	$0.516^9 \cdot 10^{-3}$

c. We komen nu aan de waarden van WIEBE, GADDY en HEINS⁴⁾. Zij stellen hun isothermen voor door de volgende formule:

$$pv = \alpha' + \beta'p + \gamma'p^2. \quad (9)$$

Hierin is p opgegeven in atmosferen, zoodat de omrekenformules worden:

$$\begin{aligned} A &= \alpha', \\ B &= \beta', \\ C &= \alpha'\gamma' + \beta'^2. \end{aligned} \quad (10)$$

¹⁾ L. HOLBORN en J. OTTO, Zs. f. Phys. 38, 365, 1926.

²⁾ J. OTTO, Zs. f. Instr. 48, 257, 1928; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2er Erg.-bd. I, blz. 44.

³⁾ W. HEUSE en J. OTTO, Ann. d. Phys. (5), 2, 1012, 1929; herzien in Zs. f. Instr. 49, 267, 1929.

⁴⁾ R. WIEBE, V. L. GADDY en CONRAD HEINS JR., Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 5, 1931.

⁵⁾ We hebben in (1), (7) en (9) geen gebruik gemaakt van de in het origineel gebruikte notatie, om verwarring onderling en met de Leidsche nomenclatuur te voorkomen.

Hun resultaten zijn te vinden in Tabel XVII, de omgerekende B -waarden in Tabel XVIII. Zooals hieruit te zien is, kloppen deze B 's beter met de Berlijnsche waarden dan met de onze. Opgemerkt dient echter te worden, dat de $p v A$'s van WIEBE, GADDY en HEINS veel te hoog zijn. Immers nemen we in formule (9) bij $t = 0^\circ \text{C}$. $p = 1$, dan komt er $v = 1.0011$, terwijl er per definitie $v = 1.0000$ moet komen. De $AA_{400^\circ \text{C}}$ wijkt eveneens zeer sterk af van de door de andere onderzoekers gevonden waarde. Welke van de viriaal-coëfficiënten in hun metingen niet goed zijn, valt moeilijk te zeggen.

TABEL XVII.

Metingen van WIEBE, GADDY en HEINS.

	α'	β'	γ'
0°C .	1.00059	$0.5217 \cdot 10^{-3}$	$0.03876 \cdot 10^{-6}$
100°C .	1.3664	$0.50442 \cdot 10^{-3}$	$0.034889 \cdot 10^{-6}$

TABEL XVIII.

Op Leidsche eenheden omgerekende metingen van WIEBE, GADDY en HEINS.

	AA	B	C
0°C .	1.00059	$0.5217 \cdot 10^{-3}$	$0.233 \cdot 10^{-6}$
100°C .	1.3664	$0.5044 \cdot 10^{-3}$	$0.207 \cdot 10^{-6}$

Het is om deze reden, dat we van de C 's op blz. 70 de Berlijnsche waarden nauwkeuriger achtten.

§ 15. *Metingen, waarbij alleen $B_{0^\circ \text{C}}$, $B_{20^\circ \text{C}}$, of $B_{100^\circ \text{C}}$ is bepaald.* Deze metingen hebben dus voornamelijk belang voor de absolute waarde van de B 's. We hebben dan vooreerst de metingen van BOKS en KAMERLINGH ONNES¹⁾, waarvan de resultaten zijn berekend door NIJHOFF²⁾:

¹⁾ J. D. A. BOKS en H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N°. 170a.

²⁾ G. P. NIJHOFF, Diss. Leiden 1928, blz. 42. Een voorloopige waarde van de B 's was reeds gegeven in Suppl. N°. 51a, blz. 13.

$$B_{0^{\circ}\text{C.}} = 0.523 \cdot 10^{-3}.$$

$$B_{20^{\circ}\text{C.}} = 0.512 \cdot 10^{-3}.$$

Deze metingen zijn ook bij hooge druk uitgevoerd, wat dus een *C*-correctie noodig maakte. De druk was echter niet hoog genoeg, om zelf *C*'s eruit te kunnen berekenen, zoodat Dr. NIJHOFF bij de berekening, voor zoover nagegaan kan worden, gebruik heeft gemaakt van de Berlijnsche *C*-waarden.

In een gebied van 25° C. tot 175° C. zijn de *B*'s bepaald door GIBBY, TANNER en MASSON. Zij hebben eerst metingen verricht in 1929¹⁾, en deze metingen in 1930²⁾ niet verhoogde nauwkeurigheid herhaald. Beide series metingen zijn vereenigd in Tabel XIX.

TABEL XIX.

Metingen van GIBBY, TANNER en MASSON.

	25° C.	50° C.	75° C.	100° C.
1929	0.510.10 ⁻³	0.507.10 ⁻³	0.502.10 ⁻³	0.486.10 ⁻³
1930	0.515.10 ⁻³	0.508.10 ⁻³	0.501.10 ⁻³	0.498.10 ⁻³
	125° C.	150° C.	175° C.	
1929	0.494.10 ⁻³	0.462.10 ⁻³	0.487.10 ⁻³	
1930	0.489.10 ⁻³	0.485.10 ⁻³	0.487.10 ⁻³	

Zij hebben gebruikt een formule van type (9), waarbij nog geen kwadratische term noodig was. In de tabel zijn vermeld de waargenomen waarden³⁾. De laatste serie moet natuurlijk als de definitieve

¹⁾ C. W. GIBBY, C. C. TANNER en I. MASSON, Proc. Roy. Soc. (A) 122, 283, 1929.

²⁾ C. C. TANNER en I. MASSON, Proc. Roy. Soc. (A) 126, 268, 1930.

³⁾ In tegenstelling met de vereffende waarden, zie blz. 78.

beschouwd worden. Zooals we zien, zijn de veranderingen vrij gering, zoodat de toevallige meetfouten klein geacht mogen worden. We merken echter op, dat de totale nauwkeurigheid afhangt van die van de B 's van waterstof, gemeten door HOLBORN en OTTO. Dit vindt zijn oorzaak hierin, dat GIBBY, TANNER en MASSON hun druk bepaald hebben met een gesloten waterstofmanometer, terwijl zij voor de waterstof de Berlijnsche compressibiliteitsmetingen als de juiste hebben aangenomen. De Leidse B voor waterstof ligt bij 25°C . ongeveer $0.020 \cdot 10^{-3}$ lager dan de Berlijnsche¹⁾. Zouden genoemde onderzoekers dus voor hun metingen de Leidse $B_{25^{\circ}\text{C}}$ voor waterstof genomen hebben, dan waren hun B 's voor helium ongeveer hetzelfde bedrag lager geweest²⁾.

Op het verschil van de B 's van GIBBY, TANNER en MASSON onderling is bovengenoemde onzekerheid natuurlijk van zeer weinig invloed. Als we dus de door hun punten gelegde kromme extrapoleren naar $t = 0^{\circ}\text{C}$., dan kunnen we met eenige nauwkeurigheid een waarde opmaken voor $B_{100^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}}$, zooals die uit deze metingen volgt. Het resultaat is:

Metingen 1929:

$$B_{0^{\circ}\text{C}} = 0.513 \cdot 10^{-3}; \quad B_{100^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}} = -0.027 \cdot 10^{-3}.$$

Metingen 1930:

$$B_{0^{\circ}\text{C}} = 0.523 \cdot 10^{-3}; \quad B_{100^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}} = -0.025 \cdot 10^{-3}.$$

¹⁾ Zie hiervoor het overzicht van G. P. NIJHOFF en W. H. KEESOM, *Comm. Leiden* N^o. 188d; G. P. NIJHOFF, *Diss. Leiden* 1928, blz. 39.

²⁾ Noch te Leiden, noch te Berlijn is waterstof direct bij 25°C . gemeten, zoodat de medegedeelde waarden op interpolatie berusten. GIBBY, TANNER en MASSON (l. c. blz. 301) maken dan voor hun manometer gebruik van de volgende formule voor de isotherm van waterstof bij 25°C .:

$$pv = 1.090850 + 0.6592 \cdot 10^{-3} p + 0.723 \cdot 10^{-7} p^2.$$

Uit de waarden van NIJHOFF en KEESOM (loc. cit.) krijgen we:

$$pv = 1.090883 + 0.636 \cdot 10^{-3} p + 0.726 \cdot 10^{-7} p^2.$$

Aangezien verandering van helling in de waterstofisothermen ongeveer op dezelfde wijze veranderingen in de druk en in de heliumisothermen geeft, zal de verandering van de 2e viriaalecoëfficiënt van helium voornamelijk van de verandering van de $B_{25^{\circ}\text{C}}$ voor waterstof afhangen.

Het verschil tusschen beide waarden $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ is niet groot. Bij de berekening van de waarde $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ uit de metingen is voor $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ gebruik gemaakt van de experimenteel gevonden waarde. Hadden we voor $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ de waarde genomen, die volgt uit de door de punten gelegde kromme, dan hadden we gekregen:

$$\text{Metingen 1929: } B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}} = -0.016 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Metingen 1930: } B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}} = -0.028 \cdot 10^{-3}.$$

De verandering is dan veel grooter. Nemen we de metingen van 1930 als de definitieve aan, dan kunnen we hun waarde voor $B_{100^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ op ongeveer $-0.026 \cdot 10^{-3}$ stellen. Deze waarde is hooger dan de door andere onderzoekers gevonden waarde, wat gedeeltelijk wel aan de extrapolatie te wijten zal zijn, gedeeltelijk echter als reëel beschouwd moet worden.

Volledigheidshalve vermelden we nog de wat verouderde waarde van JAQUEROD en SCHEUER¹⁾, welke door OTTO²⁾ wordt berekend op $B_{0^{\circ}\text{C.}} = 0.600 \cdot 10^{-3}$.

Deze waarde is verkregen uit de extrapolatie naar zuiver helium van een helium-argonmengsel, dat 8—10 % argon bevatte, en waarvoor gevonden was:

$$B_{0^{\circ}\text{C.}} = 0.480 \cdot 10^{-3}.$$

Daar er toentertijd geen metingen van mengsels helium-argon bekend waren, is de extrapolatie lineair geschied met behulp van de $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ van argon.

Nu er wel metingen over bekend zijn³⁾, blijkt dat het niet geoorloofd is, lineair te extrapoleren. Nemen we een gemiddelde aan van 9 % argon, dan ontleenen we aan de gegevens van TANNER en MASSON:

$$B_{25^{\circ}\text{C.}} \text{ voor } 9\% \text{ argon} = 0.545 \cdot 10^{-3}.$$

Nemen we aan, dat $B_{25^{\circ}\text{C.}} - B_{0^{\circ}\text{C.}}$ voor 100 % helium en voor

¹⁾ A. JAQUEROD en O. SCHEUER, C. R. 140, 1384, 1905.

²⁾ J. OTTO, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 8, 2er Teil, blz. 182.

³⁾ C. C. TANNER en I. MASSON, Proc. Roy. Soc. London (A) 122, 283, 1929.

(91 % helium + 9 % argon) hetzelfde oplevert, dan leiden we uit de waarde voor helium van $B_{25^{\circ}\text{C}} - B_{0^{\circ}\text{C}} = -0.008 \cdot 10^{-3}$ af voor ($B_{0^{\circ}\text{C}}$ voor 9 % argon) $= 0.553 \cdot 10^{-3}$. Nemen we nu TANNER en MASSON's waarde: $B_{0^{\circ}\text{C}}$ (100 % helium) $= 0.523 \cdot 10^{-3}$, dan is dus $B_{0^{\circ}\text{C}}$ (100 % helium) $- B_{0^{\circ}\text{C}}$ (91 % helium + 9 % argon) $= -0.030 \cdot 10^{-3}$, waaruit voor de waarde van JAQUEROD en SCHEUER voor 100 % helium volgt:

$$B_{0^{\circ}\text{C}} = 0.450 \cdot 10^{-3}$$

Zooals reeds gezegd is, kan men de nauwkeurigheid van deze waarde niet hoog stellen, mede door de onzekerheid, hoe groot precies het percentage argon in het helium is geweest.

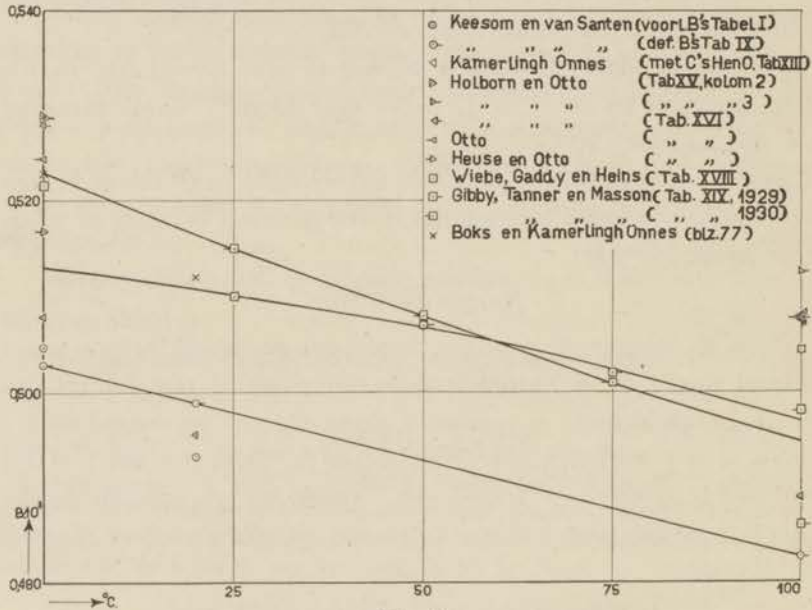


Fig. 7.

De voornaamste van de besproken B -waarden vindt men in bovenstaande figuur vereenigd. Tevens zijn geteekend de krommen, gelegd door de punten van GIBBY, TANNER en MASSON en de rechte, gelegd door onze B 's.

§ 16. *Vergelijking met theoretische waarden.* Voor een algemeene vergelijking van de experimenteel gevonden B -waarden met de theoretisch verkregen resultaten kunnen we verwijzen naar het proefschrift van NIJHOFF¹⁾, waar de experimenteele resultaten vergeleken worden met de formules van VAN DER WAALS, REINGANUM²⁾, KEESOM³⁾ en JONES⁴⁾. Een uitbreiding hiervan en een aanvulling met een critisch overzicht van de nieuwere theorieën van KEYES, SLATER en KIRKWOOD, MARGENAU e. a. is te vinden in het proefschrift van VAN ITTERBEEK⁵⁾.

Van de oudere theorieën gaf vooral die van JONES een tamelijk goede aansluiting aan de experimenteel gevonden waarden, o. a. kwam het maximum in de B -kromme voor het eerst voldoende tot zijn recht. Een nadeel was echter, dat JONES geen nadere precisering gaf van de moleculaire krachten.

Het voornaamste kenmerk van de nieuwere theorieën is het invoeren van de quantummechanica. De groote moeilijkheid was het consequent doorvoeren hiervan zoowel voor de intermoleculaire krachten als voor de translatiebeweging van de moleculen.

Voor een ideaal gas werd het vraagstuk volledig theoretisch behandeld door FERMI-DIRAC en BOSE-EINSTEIN, waarvoor we kunnen verwijzen naar het proefschrift van UHLENBECK⁶⁾. Het bleek hierbij, dat pas bij lage temperaturen een afwijking van de wet van BOYLE kan verwacht worden. Het was echter nog niet mogelijk, van een ideaal gas nu over te gaan op een niet-ideaal gas, zoodat een toetsing aan het experiment voorloopig nog ontbrak.

Een stap nader tot de oplossing bracht ons het werk van HETTLER en LONDON, die op grond van de golfmechanica aantoonde,

¹⁾ G. P. NIJHOFF, l. c., blz. 51 en volgende.

²⁾ M. REINGANUM, Ann. d. Phys. (4) 6, 553, 1901.

³⁾ W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. N^o. 24b, N^o. 39a; W. H. KEESOM en Mej. C. VAN LEEUWEN, Comm. Leiden Suppl. N^o. 39c.

⁴⁾ J. E. JONES, Proc. Roy. Soc. (A) 106, 463, 1924, (A) 107, 157, 1925, (A) 112, 214, 1926.

⁵⁾ A. VAN ITTERBEEK, Diss. Gent, 1932.

⁶⁾ G. E. UHLENBECK, Diss. Leiden, 1927.

hoe de wisselwerking van twee moleculen kan opgevat worden als de som van aantrekkende en afstootende krachten. Op grond hiervan heeft SLATER¹⁾ de afstootende kracht voor helium berekend. De afstootingspotentialiaal kan dan geschreven worden als:

$$\varepsilon_r = \lambda e^{-cr}.$$

De attractiepotentialiaal kan geschreven worden als:

$$\varepsilon_a = -\frac{\beta}{r^6}.$$

Hierbij wordt alleen rekening gehouden met de dipolen, en niet met de quadrupolen. Voor helium is de totale potentialiaal, welke geschreven kan worden als $\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_a$, met behulp van deze formules berekend door SLATER en KIRKWOOD²⁾. Onder aanname van de geldigheid van de MAXWELL-BOLTZMANN-verdeeling voor de translatie-energie konden KIRKWOOD en KEYES³⁾ nu de B 's van helium berekenen. We vergelijken hier onze B 's, omgerekend op de door hen gebruikte eenheden, met de Berlijnsche⁴⁾ en met de theoretische waarden:

	B cm ³ /mol.		
	Berlijn	Theor.	Leiden
0° C.	11.88	11.25	11.29
100° C.	11.51	10.64	10.90

Er rezen echter spoedig bedenkingen tegen de gevolgde afleiding. SLATER⁵⁾ meende, dat de door KIRKWOOD en KEYES aangenomen gemiddelde attractie te hoog was. Bij een beschouwing over de verdeelingswetten in verband met de intermoleculaire krachten was hem namelijk gebleken, dat speciaal voor waterstof en helium een behoorlijk stuk van de fasenruimte volgens de quantumtheorie is

¹⁾ J. C. SLATER, Phys. Rev. 32, 349, 1928.

²⁾ J. C. SLATER en J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. 37, 681, 1931.

³⁾ J. G. KIRKWOOD en F. G. KEYES, Phys. Rev. 37, 831, 1931.

⁴⁾ Hiermee zijn bedoeld de waarden van HOLBOEN en OTTO, Zs. f. Ph. 33, 1, 1925 en 38, 359, 1926.

⁵⁾ J. C. SLATER, Phys. Rev. 38, 237, 1931.

uitgesloten, en dat als gevolg hiervan de attractie minder effectief moet zijn dan door hen was berekend. Van de andere kant wees MARGENAU¹⁾ erop, dat op korte afstanden niet alleen de dipolen, doch ook de quadrupolen in aanmerking komen. Voor helium is de dipool-quadrupoolwerking zeker niet verwaarloosbaar, de quadrupool-quadrupoolwerking wel.

Volgens MARGENAU moet de goede overeenstemming tusschen theorie en experiment te danken zijn geweest aan het tegen elkaar opwegen van beide genoemde fouten. Een nadere berekening echter van MARGENAU²⁾, waarin hij rekening hield met beide moeilijkheden, gaf zowel bij hooge als bij lage temperatuur B -waarden, die veel te laag liggen. Het is echter wel merkwaardig, zooals PENNEY³⁾ opmerkte, dat de totale potentiaal van twee heliumatomen, berekend wat betreft de afstooting volgens SLATER, en wat betreft de attractie volgens MARGENAU, zoo goed klopt met de klassieke waarde van LENNARD-JONES. Dit vormt echter geen bewijs voor de juistheid van de berekening van deze potentiaal; bovendien vertoont de B volgens LENNARD-JONES bij lage temperaturen ook afwijkingen van de experimenteele waarden.

Op grond van de hierboven vermelde moeilijkheden is KIRKWOOD⁴⁾ er toe overgegaan een nieuwe berekening van de B 's uit te voeren, waarbij hij rekening houdt met de uitgesloten gebieden van de fasenruimte, echter niet met de door MARGENAU ingevoerde dipool-quadrupoolwerking⁵⁾. We krijgen door interpolatie uit de nieuw berekende waarden:

¹⁾ H. MARGENAU, Phys. Rev. 38, 747, 1931.

²⁾ H. MARGENAU, Phys. Rev. 38, 1785, 1931.

³⁾ W. G. PENNEY, Phys. Rev. 42, 585, 1932.

⁴⁾ J. G. KIRKWOOD, Phys. Zs. 33, 39, 1932. Zie ook de voorloopige mededeeling in Phys. Rev. 38, 576, 1931.

⁵⁾ MARGENAU l. c., noot 1, komt voor hogere temperaturen langs een andere weg tot hetzelfde resultaat, echter ook met dezelfde verwaarloozing als KIRKWOOD. Critiek is op zijn beschouwingen uitgeoefend door KIRKWOOD l. c., noot 4. Door MARGENAU kon echter aangetoond worden, dat zijn resultaten overeenkomen met die van KIRKWOOD (Proc. Nat. Acad. of Sciences 18, 230, 1932).

$$B_{0^{\circ}\text{C.}} = 11.28.$$

$$B_{100^{\circ}\text{C.}} = 10.66.$$

Zoals te verwachten was, is de verandering bij hogere temperaturen niet groot.

Tot nu toe is de translatic-energie van een niet-ideaal gas steeds berekend volgens de klassieke methode. Door UHLENBECK en GROPPER¹⁾ is aangetoond, dat de B van een niet-ideaal gas, quantenmechanisch berekend, opgevat kan worden als de som van enkele termen:

$$B = B_{\text{niet-id. klass.}} + B_{\text{id.-Bose}} + B'$$

waarin $B_{\text{niet-id. klass.}}$ voorstelt de B voor een niet-ideaal gas, als de translatic-energie klassiek wordt berekend, $B_{\text{id.-Bose}}$ voorstelt de B voor een ideaal gas, quantenmechanisch berekend volgens de BOSE-EINSTEIN-statistiek en B' een correctieterm. Het blijkt dus, dat men niet van een ideaal op een reëel gas kan overgaan, door gewoon de voor het laatste gas berekende klassieke B bij de B voor het ideale gas op te tellen, doch dat er een correctieterm bij komt. Nader blijkt echter, dat de beide laatste termen uit genoemde som slechts voor lage temperaturen in aanmerking komen, en elkaar bovendien nagenoeg opheffen.

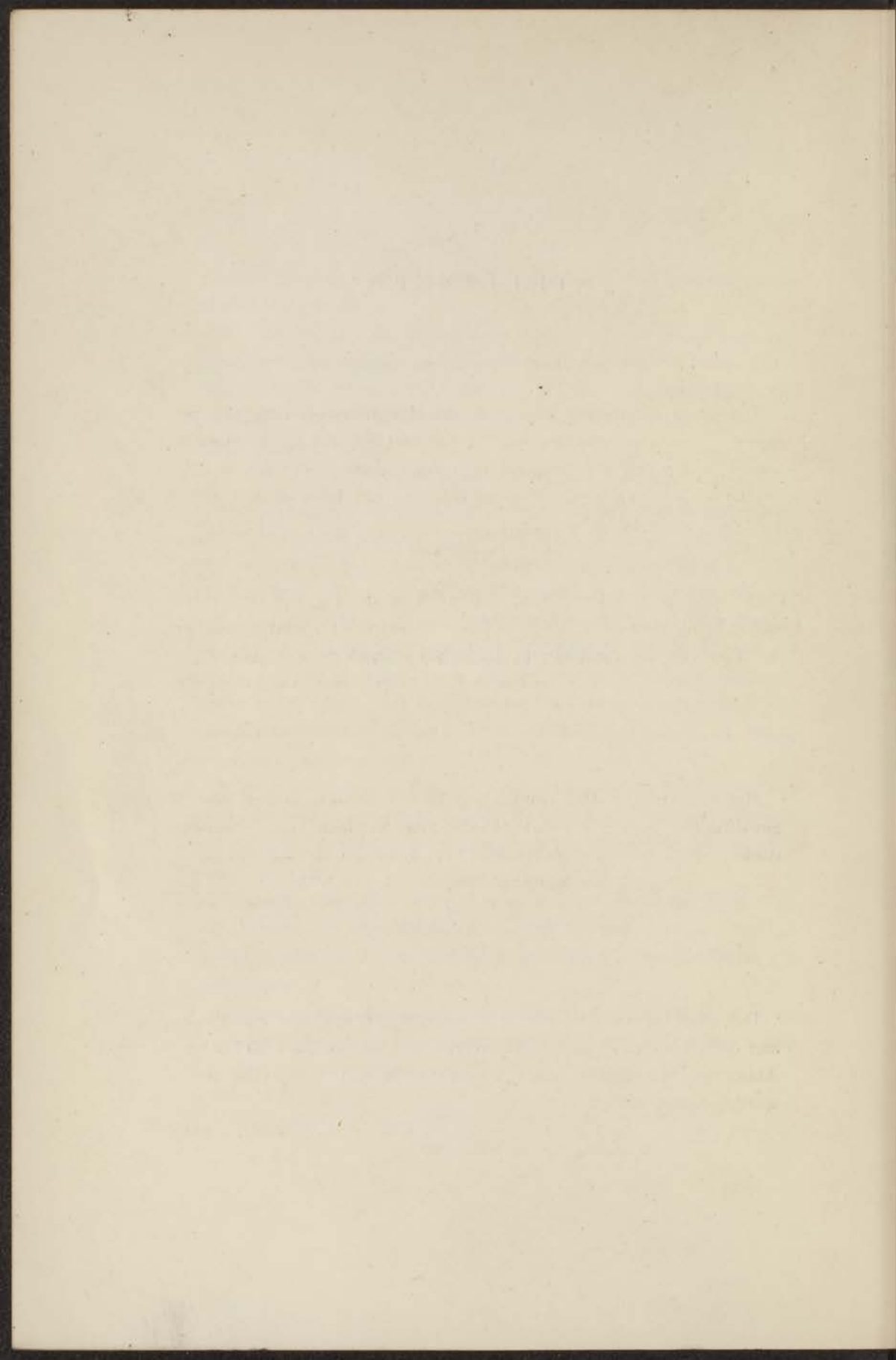
In groote trekken is dus het vraagstuk voor de berekening van de B van helium nu geheel volgens de quantenmechanica behandeld, met voor $B_{0^{\circ}\text{C.}}$ en $B_{100^{\circ}\text{C.}}$ als resultaat de hierboven vermelde waarden van KIRKWOOD.

Men mag echter niet vergeten, dat de moeilijkheid van MARGENAU, wat betreft de dipool-quadrupoolwerking nog niet is opgelost, terwijl verder in de berekeningen verschillende benaderingen zijn opgenomen.

Voorloopig mag intusschen geconstateerd worden, dat de overeenstemming tusschen de theoretische resultaten van KIRKWOOD en onze waarden zeer bevredigend is.

¹⁾ G. E. UHLENBECK en L. GROPPER, Phys. Rev. 41, 79, 1932.

STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

Ten einde uit nieuwe metingen van spanningscoëfficiënt en isothermen een nauwkeuriger waarde van het ijspunt op de absolute schaal te kunnen afleiden, zal men ook nieuwe metingen moeten verrichten o.a. van de uitzettingscoëfficiënt van kwik en de elasticiteit van het glas.

II.

De methode van DEMING en SHUPE¹⁾, om de A_{A_0} van een waterstof-stikstof-mengsel te berekenen door lineaire interpolatie tusschen de A_A 's van de componenten, is in strijd met de metingen.

¹⁾ W. E. DEMING en L. E. SHUPE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 53, 860, 1931.

III.

Het systeem van *DIN*-graden¹⁾ voor het karakteriseeren van de gevoeligheid van een photographische plaat verdient voor practische doeleinden de voorkeur boven dat van JONES en RUSSELL²⁾.

¹⁾ Zie M. BILTZ, *Naturwiss.* 21, 734, 1933.

²⁾ Zie R. DAVIS en G. K. NEELAND, *Brit. of Stand., Journ. of Research* 7, 495, 1931.

IV.

De sterke verandering van de weerstand van cadmium-legeeringen met de temperatuur in het heliumgebied, gevonden door McLENNAN, ALLEN en WILHELM¹⁾, moet waarschijnlijk aan verontreinigingen worden toegeschreven.

¹⁾ J. C. McLENNAN, J. C. ALLEN en J. O. WILHELM, *Phil. Mag.* (7) 10, 500, 1930.

V.

De afwijking, welke JACOBUS¹⁾ bij 50° C. tusschen platina- en gasthermometer vindt, maakt het wenschelijk, het gedrag van platina-thermometers tusschen 0° C. en 100° C. door middel van de gasthermometer nader te onderzoeken.

¹⁾ D. D. JACOBUS, Abstr. Mass. Inst. of Techn. N°. 7, 54, 1931.

VI.

De bewering van CZERNY¹⁾, dat het niet mogelijk zal zijn, photographische platen te maken, die gevoelig zijn voor golflengten grooter dan 2μ , steunt niet op voldoende gronden.

¹⁾ M. CZERNY, Zs. f. Phys. 53, 1, 1929.

VII.

Het probleem van de botsing van een bal tegen een vaste wand is nog niet voldoende bepaald door de hoeveelheid van beweging vóór de botsing, maar men dient tevens te kennen het moment van hoeveelheid van beweging vóór de botsing t. o. v. het raakpunt, alsmede de duur van de botsing en de grootte van de wrijvingscoëfficiënt.

VIII.

De bewering van CORNISH en EASTMAN¹⁾, dat de door hen experimenteel gevonden correcties, voor de invloed van de wand op de voortplantingssnelheid van het geluid in resonatoren, overeenstemmen met de formule van KIRCHHOFF-HELMHOLTZ, wordt door de door hen aangevoerde gronden niet voldoende gesteund.

¹⁾ R. E. CORNISH en E. D. EASTMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 627, 1928.

IX.

De entropiesprong, optredende bij het passeeren van de — geïdealiseerde — magnetische-drempelwaardekromme, kan door een eenvoudige constructie in een drempelwaarde-temperatuurdiagram afgelezen worden.

