



**BIBLIOTHEEK  
GORLAEUS LABORATORIA**

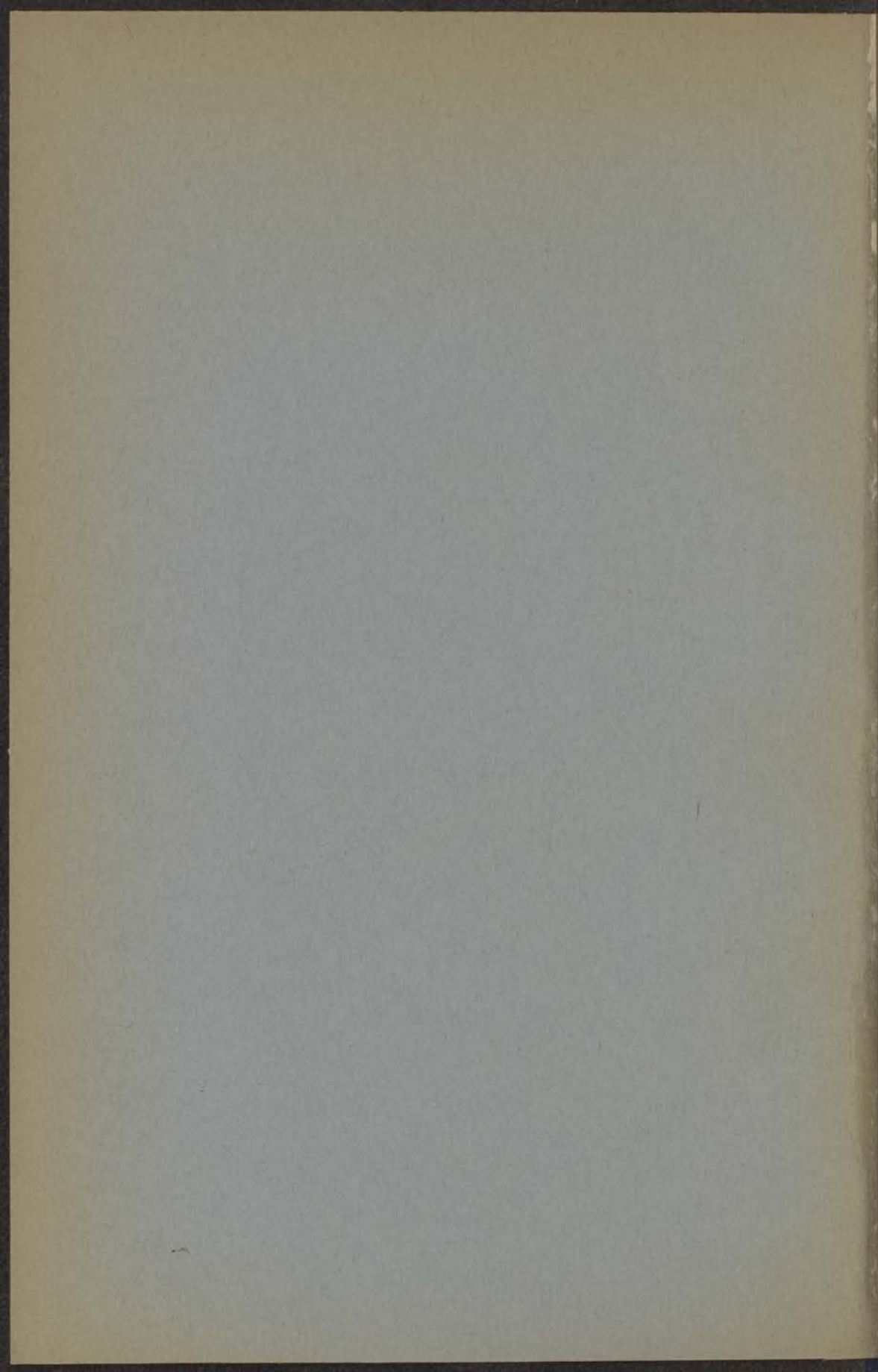
Postbus 9502  
2300 RA LEIDEN  
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



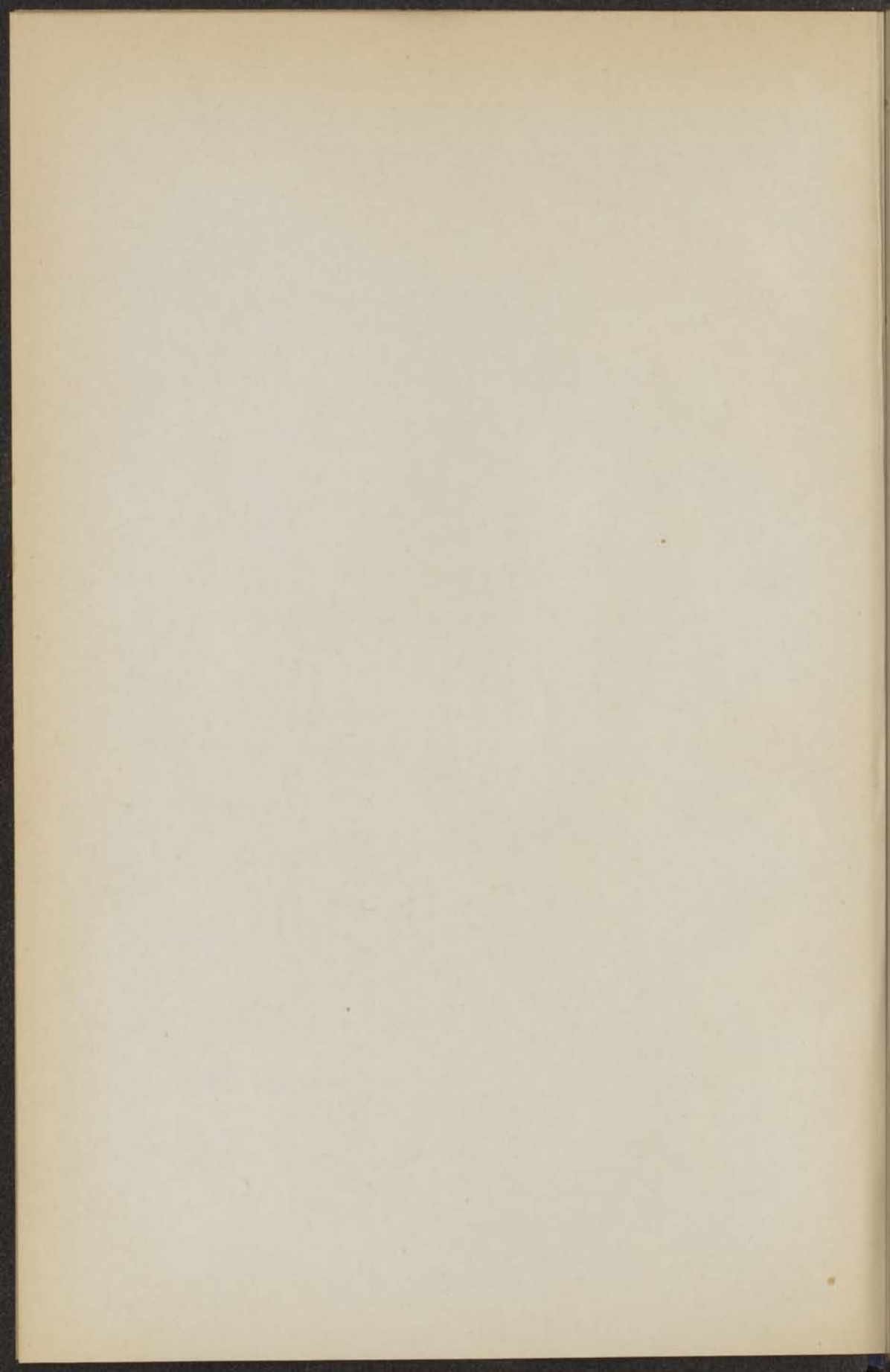
1 481 423 5







kast dissertaties





METINGEN OVER ZUURSTOF, STIKSTOF  
EN HUNNE MENGSELS BIJ LAGE TEMPERATUREN.



---

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

---



# METINGEN OVER ZUURSTOF, STIKSTOF EN HUNNE MENGSELS BIJ LAGE TEMPERATUREN.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD  
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE  
RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN  
DEN RECTOR-MAGNIFICUS MR. H. KRABBE, HOOG-  
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-  
GELEERDHEID, VOOR DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP  
VRIJDAG 11 JULI 1924, DES NAMIDDAGS TE 2 UUR,

DOOR

AREND THOMAS VAN URK,  
GEBOREN TE LEIDEN.





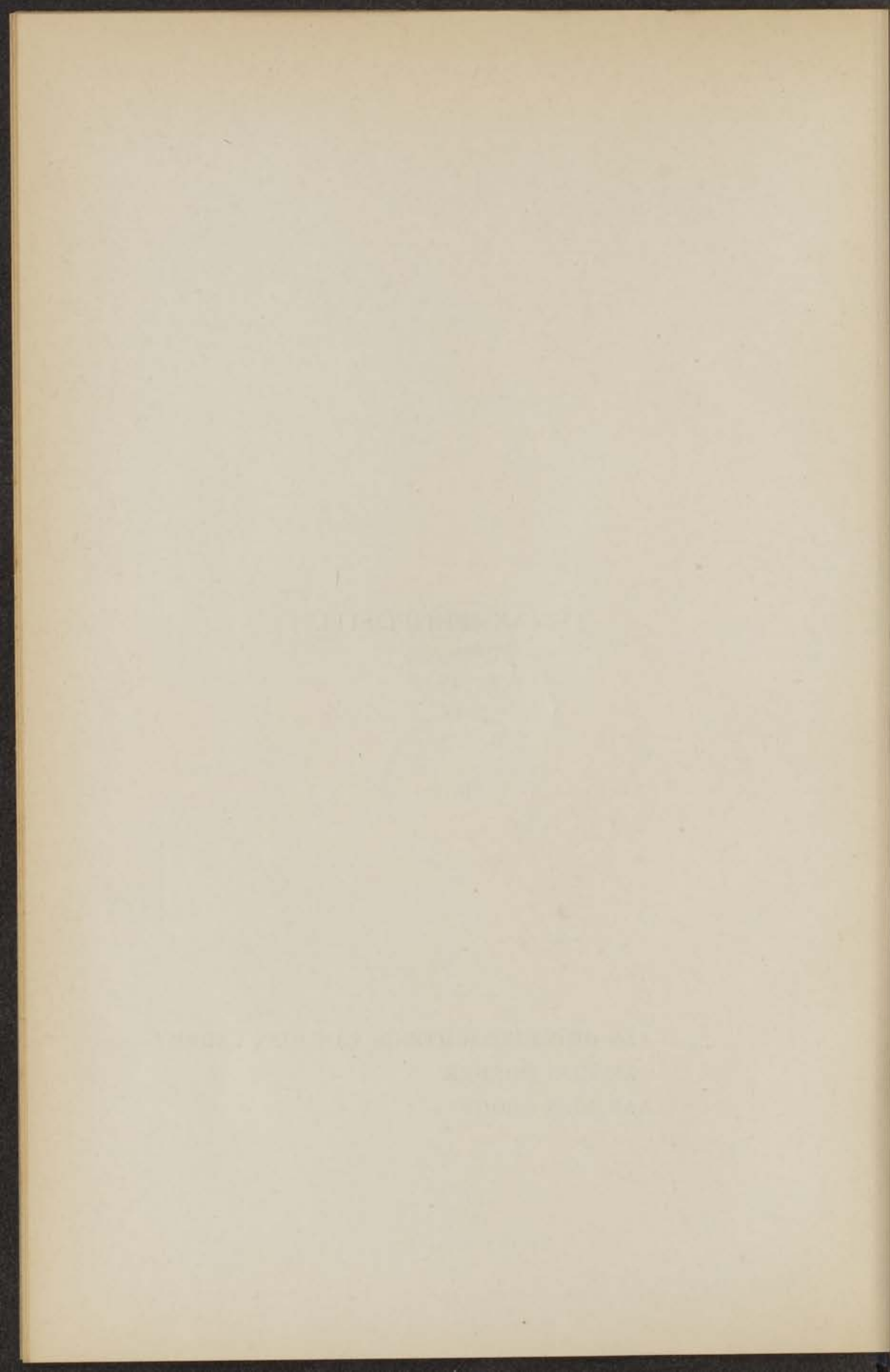
TENAX PROPOSITI.



AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER.

AAN MIJN MOEDER.

AAN MIJN VROUW.



*Gaarne grijp ik de gelegenheid van het verschijnen van dit proefschrift aan, mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.*

*In het bijzonder geldt dit voor de hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit, wier onderwijs ik heb genoten.*

*Uw hulpvaardigheid, Prof. KEESOM, heb ik reeds in den korten tijd van Uw Leidsche hoogleeraarschap, leeren waardeeren.*

*Ik zal altijd met genoegen, Prof. v. D. WOUDE, blijven terugdenken aan Uw hartelijke welwillendheid.*

*Veel dank ik aan U, Prof. EHRENFEST. Uw geestdrift voor, Uw toewijding aan de wetenschap hebben mij steeds aangespoord. Van U vooral heb ik geleerd „dat alles en waar alles in de boekjes staat”. Uw colloquium is mij in de laatste jaren een gestadige opwekking tot nieuwe studie geweest.*

*Uw Maandagochtend-college, Prof. LORENTZ, is mij door de heldere voordracht dikwijls tot een aesthetisch genot geweest. Dankbaar zal ik altijd blijven gedenken, dat U de laatste twee jaar steeds tijd beschikbaar gehad hebt om mij met raad en daad behulpzaam te zijn bij mijn theoretische studie.*

*Droevig is het, Prof. KUENEN, dat mijn woorden U niet*



meer kunnen bereiken. Gij hebt mij, Uw laatste leerling, binnengeleid in het schoone gebied van het onderzoek der mengsels, eens door U ontsloten. Het door mij, onder Uw leiding, verrichte onderzoek, vormt een deel van dit proefschrift.

Wat de tijd, in Uw laboratorium doorgebracht, Prof. KAMERLINGH ONNES, hooggeachte promotor, voor mij is geweest, kunnen alleen zij beseffen, die als ik, vele jaren onder Uw leiding hebben gewerkt.

Niet alleen wetenschap nemen wij van U mede; in meerdere of mindere mate is Uw invloed voor al Uwe leerlingen karaktervormend. Uw eindeloos geduld, Uw taaie volharding, zoo noodzakelijk voor allen die experimenteel werk verrichten, zullen mij steeds tot voorbeeld blijven.

Bovendien dank ik allen, die op het Leidsch cryogeen laboratorium werkzaam zijn, conservatoren, assistenten en technici, voor de bereidwilligheid, waarmee men mij steeds behulpzaam is geweest. Allen met name te noemen, is een onmogelijkheid; een uitzondering moet ik echter maken voor mijn beide medewerkers, VERSCHOYLE en NYHOFF. Beiden ben ik veel dank verschuldigd. Ten slotte wensch ik nog den heer SIZOO te bedanken, voor de bereidwilligheid, waarmee hij mij behulpzaam was bij het corrigeren van de drukproeven.



# INHOUD.

INLEIDING . . . . .	Blz. 1
---------------------	--------

## HOOFDSTUK I.

Isothermen van zuurstof bij 20°, 15°.6 en 0° C. . . . .	5
§ 1. Gebruikte toestellen . . . . .	5
§ 2. De isothermen van 20° C. en 15°.6 C. . . . .	9
§ 3. Metingen met den precisie-piezometer bij 0° C. . . . .	15
§ 4. Metingen bij 0° C. met piezometer, voorzien van staalecapillair . . . . .	17
§ 5. Vergelijking met andere metingen over zuurstof . . . . .	18

## HOOFDSTUK II.

Isothermen van stikstof . . . . .	21
§ 1. Bereiding van de stikstof . . . . .	21
§ 2. Oude metingen bij 20°, 0° en 100° C. . . . .	21
§ 3. Calibraties van de piezometers . . . . .	27
§ 4. Isothermen van stikstof bij 20° C. en 0° C. . . . .	36
§ 5. Vergelijking van de uitkomsten der metingen met die van HOLBORN—OTTO en SMITH—TAYLOR . . . . .	40
§ 6. Isothermen van stikstof bij lage temperaturen . . . . .	47

## HOOFDSTUK III.

	Blz.
Berekeningen uit de stikstofmetingen . . . . .	53
§ 1. Inleiding . . . . .	53
§ 2. Het gedrag van stikstof volgens de wet van de overeenstemmende toestanden . . . . .	56
§ 3. Een isopykne van stikstof . . . . .	69

## HOOFDSTUK IV.

Mengsels van zuurstof en stikstof . . . . .	75
§ 1. Inleiding . . . . .	75
§ 2. Bereiding van de mengsels . . . . .	78
§ 3. Gebruikte toestellen . . . . .	80
§ 4. Isothermen bij 20° C. . . . .	83
§ 5. Metingen bij lage temperaturen . . . . .	85
STELLINGEN . . . . .	105



## INLEIDING.

---

Van twee elementen, stikstof en zuurstof met laag atoomnummer en dus vermoedelijk eenvoudige structuur, waren tot nu toe geen isothermen bij lage temperaturen bekend. Bepalingen hieromtrent voor zuurstof werden door KUYPERS verricht en hierbij sluiten zich aan de in het volgende beschreven metingen over stikstof. Nadat de metingen der zuurstofisothermen afgelopen waren, werd KUYPERS door de omstandigheden genoodzaakt uit Leiden te vertrekken, voordat de berekeningen waren ten einde gebracht. Reeds voor zijn vertrek had zich echter bij de isotherme van  $20^{\circ}$  C., gemeten met verschillende toestellen, een moeilijkheid voorgedaan, die hij niet meer had kunnen oplossen. Er waren n.l. isothermen bepaald met piezometers van verschillend volume. De punten gemeten met een piezometer van  $2000\text{ cm}^3$ . gaven een continue lijn; evenzoo die bepaald met een piezometer van  $600\text{ cm}^3$ ., maar beide lijnen weken meer van elkaar af, dan volgens de waarschijnlijke waarnemingsfout geoorloofd was. Er werd aan calibratiefouten gedacht, maar nieuwe calibraties bevestigden de oude. Een bepaling met een piezometer van  $600\text{ cm}^3$ ., dichtgeschroefd aan de top gaf een isotherme inliggende tusschen de beide andere. Contrôlebepalingen, gedaan door VAN URK, met een piezometer van  $2000\text{ cm}^3$ ., door VAN URK en NYHOFF en door VERSCHOYLE en BOKS met piezometers van  $600\text{ cm}^3$ . gaven steeds afwijkende resultaten. Langzamerhand waren nu ongeveer 60 punten van de isotherme van  $20^{\circ}$  C. gemeten

en wanneer men deze te samen op een  $pv_A-d_A$ -grafiek uitzette, vormden zij een band die breeder werd naar de groote dichtheden toe. Nu kan dit zich alleen voordoen, wanneer het volume van het eigenlijke piezometergedeelte te klein genomen wordt. Bij de groote piezometers heeft deze fout veel minder invloed dan bij de kleine, omdat de z.g. kleine reservoirs veel grooter zijn. De isotherme, gemeten met de groote piezometer, zal dus vermoedelijk de juiste zijn. Bij de kleine dichtheden met de kleine piezometers bepaald, heeft de volumefout evenmin invloed, omdat steeds een gedeelte van de steel bij het kleine reservoir gevoegd wordt. Bij groote dichtheden, gemeten met deze laatste, drukt de fout echter ten volle op het kleine reservoir en een berekening wijst dan uit dat de punten van groote dichtheid te kleine  $pv_A$  waarden moeten opleveren.

Er *moest* dus een volumefout zijn en toch hadden de herhaalde calibraties deze niet kunnen aantoonen.

Dezelfde moeilijkheid was ook opgetreden bij de metingen met lucht door PENNING. Een contrôle bepaling met een piezometer van 600 cm<sup>3</sup>. door BOKS met waterstof gaf afwijkingen van de nauwkeurige isotherme van 20° C. gemeten door SCHALKWIJK en deze laatste moest toch zeker als juist beschouwd worden. Met dezelfde piezometer, nu gevuld met lucht, werd door BOKS nogmaals een isotherme van 20° C. bepaald en nu was de overeenstemming veel beter.

Het bleek, dat tusschen beide metingen in, het koppelstukje van het kleine reservoir gebroken en vernieuwd was. Een gelukkig toeval wees dus eindelijk de weg, waar de fout gezocht moest worden. Bij het aansoldeeren van het genoemde koppelstukje kan een kleiner of grooter volume achterblijven, dat niet door gewone calibratie met kwik kan opgespoord worden, maar wel door voluminometrische be-

paling, bijvoorbeeld door gebruik te maken van de zoeven genoemde isotherme van waterstof. Het is echter bij de latere metingen gebleken, dat het aansoldeeren zoo kan gebeuren, dat geen schadelijke volumina overblijven, zoodat dit bij geen der stikstofisothermen in rekening gebracht behoefde te worden.

Voor evenwel deze correctie kon berekend en gebruikt worden, moesten twee dingen vaststaan, n.l.:

- 1°. De juiste isotherme van 20° C.
- 2°. Dat de uit de isotherme van 20° C. bepaalde correctie ook alle isothermen bij lagere temperaturen met elkaar in overeenstemming brengt.

Het leek mij noodzakelijk een contrôlemeting van een isotherme bij 20° C. en bij nog een lagere temperatuur dan 20° C. te doen met een piezometer die zeker geen schadelijk volume kon hebben, om het berekende volume te controleeren. Hiertoe werd een methode bedacht om de isotherme van 0° C. te meten met een piezometer geheel van glas, dus zonder koppelingen. Met dezelfde piezometer werd ook de isotherme van 20° C. gemeten en met behulp van deze isotherme de volumecorrectie berekend voor de piezometer van 600 cm<sup>3</sup>.; dan deze zelfde correctie toegepast bij 0° C. en dan moest de nu gecorrigeerde isotherme overeenstemmen met die, gemeten met de zoeven genoemde piezometer geheel van glas, want het behoeft nauwelijks gezegd te worden, dat zoolang geen koppelstuk breekt, de correctie voor een bepaalde piezometer een constante is. Op de punten, gemeten met de piezometer van 2000 cm<sup>3</sup>., werd geen correctie aangebracht, daar deze niet in aanmerking kwam. Daarna verliep alles zonder haperen, en waren de isothermen van zuurstof, bepaald met piezometers van verschillend volumen, steeds voldoende met elkaar in overeenstemming. Voordat dit opgehelderd was, waren door mij reeds isothermen van stik-

stof gemeten met een toestel van 2000 cm<sup>3</sup>. Deze verschillen een weinig van de later bepaalde en moeten dus als voorloopige bepalingen opgevat worden. Hierbij had zich ook het sindsdien door de onderzoekingen van PENNING verklaarde aangroeien van het normaalvolumen, door verdamping van vocht uit de fiberpakking, voorgedaan.

Na dit alles werden twee piezometers, een van 600 cm<sup>3</sup>. en een van 1500 cm<sup>3</sup>. met groote zorg gecalibreerd en werd bij de metingen steeds loodpakking gebruikt. De stikstofbepalingen hiermee verricht zijn met elkaar in goede overeenstemming, hetgeen duidelijk blijkt uit de punten, gemeten bij gelijke dichtheid en uit het verloop van de afwijkingskrommen van VII. 1 (zie Hoofdstuk II, § 6). Zooals reeds gezegd, is bij geen dezer metingen een volumencorrectie gebruikt.

Reeds voordat door mij stikstof-isothermen gemeten werden, had ik meegewerkt aan de metingen van KUENEN en CLARK over de kritische constanten van lucht. Naderhand werden metingen over zuivere mengsels van stikstof en zuurstof door NICAISE en mij voorbereid. Een mengtoestel werd door ons in orde gemaakt en het z.g. kritische piezometerreservoir werd door mij van een nieuwe, gewijzigde roerinrichting voorzien, daar de oude niet geheel voldaan had. Slechts enkele metingen werden door ons gedaan, daar NICAISE na de wapenstilstand naar België terugging. Deze metingen alleen voort te zetten was onmogelijk, daar voor metingen in de nabijheid van het kritisch punt steeds twee personen noodig zijn, een om de verschijnselen in de proefbuis binnen de cryostaat waar te nemen, de ander om de druk te regelen. Daarom was het voor mij een groot genoegen, dat VERSCHOYLE, uit Engeland gekomen om eenigen tijd in het Leidsche laboratorium te werken, met mij deze metingen over de mengsels heeft willen verrichten.

## HOOFDSTUK I.

### ISOTHERMEN VAN ZUURSTOF BIJ 20°, 15°.6 en 0° C. <sup>1)</sup>

#### § 1. Gebruikte toestellen.

Voor alle metingen werd gebruikt de piezometer-methode, reeds herhaaldelijk beschreven in de communications van het natuurkundig laboratorium <sup>2)</sup> en de proefschriften van hen, die daar gewerkt hebben (zoo nog kort geleden door KUYPERS: Isothermen van zuurstof bij lage temperaturen). Daarom kan hier wel met een korte beschrijving volstaan worden.

De piezometer voor lage temperaturen bestaat uit een groot reservoir (fig. I,  $f_5$ ), een dikwandige steel (fig. 1,  $f_6$ ), een staalcapillair en het kleine reservoir (fig. 1,  $f_4$ ). De staalcapillair is met twee koppelingen, waarvan  $f_4$  er eene is, aan steel en glascapillair van het kleine reservoir bevestigd.

De piezometer zonder stalen capillair, een z.g. precisiepiezometer <sup>3)</sup>, bestaat alleen uit groot reservoir en steel en werd tot nu toe alleen gebruikt voor metingen bij 20° C., maar bij deze bepalingen ook voor die bij 0° C.

Het groote volumen bedroeg bij deze metingen bij benadering 2000, 1500, 1000 of 600 cm<sup>3</sup>. De kleine reservoirs varieerden van 36 tot 4 cm<sup>3</sup>. Voor de calibraties zie Hoofdstuk II, § 3.

Nadat de piezometer met gas gevuld is, wordt in het

<sup>1)</sup> In dit hoofdstuk is opgenomen de mededeeling uit het Nat. Lab. te Leiden aan het Internationale Koude-congres gehouden te Londen in Juni j.l., welke zal gepubliceerd worden als N°. 169e van de Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden.

<sup>2)</sup> In dit proefschrift aangehaald als Leiden Comm.

<sup>3)</sup> Zie Leiden Comm. N°. 50.

z.g. normaalvolumentoestel, waarvan de temperatuur tot op enkele honderdste graden constant gehouden wordt door water

uit een thermostaat, het volumen bij bepaalden druk en temperatuur gemeten. Hieruit wordt het normaalvolumen, d. w. z. het volumen in  $\text{cm}^3$ , bij  $0^\circ \text{C}$ . en 1 internationale atmosfeer berekend. Na afloop van de metingen der isothermen wordt opnieuw het normaalvolume bepaald.

Een kwikzuiltje in de U-buis onder aan het groote reservoir (fig. 1,  $f_3$ ) dient voor afsluiting van het gas.

De piezometer wordt vervolgens in de persbus geplaatst, terwijl door voorzichtig verwarmen van het groote reservoir het kwik, dat zich in de U-buis bevindt, tot overloopen gedwongen wordt, zoodoende de overgebleven lucht uit de U-buis verdrijvende. Hierbij moet het verwarmen voorzichtig gebeuren, daar

anders de overdruk plotseling te groot wordt en gasbellen

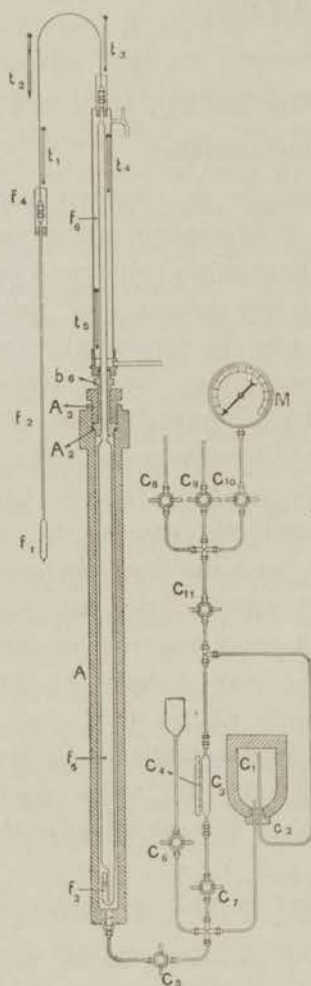


Fig 1

door het kwik ontsnappen. Dit heeft ten gevolge, dat het normaalvolumen, vóór de meting bepaald, onbruikbaar wordt. Daar mij dit eens overkomen is, werd later de U-buis zoover met kwik bijgevuld tot het bijna overliep, dan de piezometer boven het opgedreven kwik van de persbus geplaatst, en daarna het groote reservoir met de hand verwarmd. Dit bleek voldoende om het beoogde effect te bereiken en nadien heeft zich bovenvermelde stoornis niet meer voorgedaan.

Bij de metingen wordt het gas in den steel door water uit een soortgelijken thermostaat, als dient voor het normaalvolumen, steeds op nagenoeg  $20^{\circ}$  C. constant gehouden. De temperatuur van de staalcapillair wordt met behulp van twee of drie daarbij geplaatste thermometers bepaald. Het kleine reservoir wordt naar gelang van de meting in een waterbad, in ijs, of in een cryostaat geplaatst. Wanneer het kleine reservoir in de cryostaat is geplaatst, wordt naast de glasecapillair een zoogenaamde hulpecapillair opgesteld, een eenvoudige helium-thermometer van constant volumen, om de gemiddelde temperatuur van de glasecapillair te kunnen bepalen. De temperatuur van de cryostaat-vloeistof (chloormethyl of aethyleen, onder constanten druk kokende), wordt gemeten met twee platina-weerstandsthermometers, geijkt met een helium-thermometer van constant volumen. De methode van de weerstandsmeting is die van de overgrijpende nevensluiting van KOHLRAUSCH. De drukmeting geschiedt met den gesloten waterstofmanometer „M 60”, gecalibreerd met den standaard open manometer van KAMERLINGH ONNES.

Op enkele praktische bijzonderheden wil ik hier nog opmerkzaam maken. Daar bij het bepalen van de talrijke normaalvolumina steeds de barometer herleid moest worden op  $0^{\circ}$  C., en de methode om dit te doen met de tabel uit LANDOLT—BÖRNSTEIN te omslachtig bleek, maakte ik mij een

graphiek<sup>1)</sup>, waarop voor alle temperaturen de correctie on-

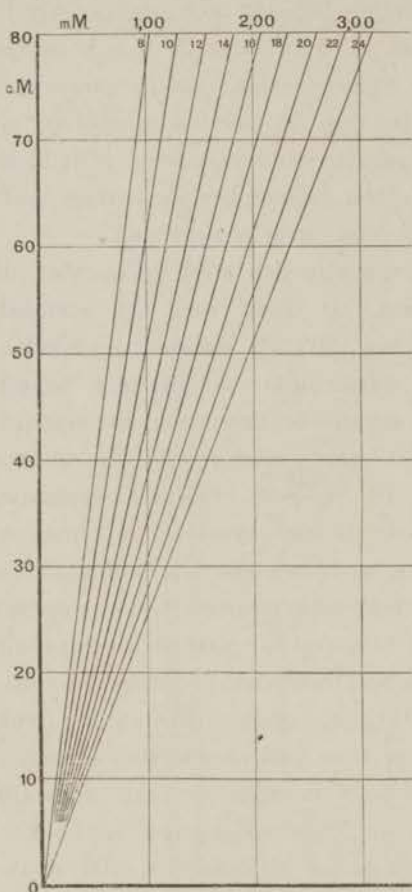


Fig. 2.

middellijk kon afgelezen worden. De graphiek bestaat uit een waaier van rechte lijnen, voor elken graad één, dus een isothermennet voor barometercorrectie. Zij is gemakkelijk te vervaardigen, daar elke lijn van het nulpunt uitgaat, en men voor elke temperatuur de correctie voor een kwikkolom van 80 cm., afgelezen op messingschaal, aan de tabel van LANDOLT-BÖRNSTEIN kan ontleenen. Zoodoende heeft men voor elke temperatuur maar één punt uit te zetten, en kan nu verder voor elken barometerstand en elke temperatuur op de graphiek onmiddellijk de correctie aflezen tot in honderdste millimeters.

Ook voor de aflezing

<sup>1)</sup> Phil. Mag. Vol. XLI (1896) p. 412.

Litteratuur:

- Piezometers: Leiden Comm. Nos. 69, 78, 84, 97. Diss. Leiden, BRAAK (1908), KUYPERS (1924).  
 Manometer M 60: Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 97.  
 Normaalvolume: Leiden Comm. Nos. 70, 78.  
 Precisie-piezometers: Leiden Comm. Nos. 50, 70. Diss. Leiden, SCHALKWIJK (1902).  
 Hulpecapillair: Leiden Comm. Nos. 102c, 166. Diss. Leiden, PENNING (1923).



van den gesloten manometer werd een serie graphieken gemaakt in een aantal losse bladen met een gezamenlijke lengte van meer dan tien meter. Hoewel het maken van deze graphieken zeer veel tijd kostte, hebben zij toch een zoo groote tijdsbesparing opgeleverd bij de berekening van de honderden drukkingen in de piezometers, dat deze tijd ruimschoots is ingehaald. Herhaalde contrôles gaven een overeenstemming van minstens één op achtduizend tusschen aflezing en directe berekening van den druk. Volgens mijne ervaringen kan het niet genoeg aanbevolen worden, waar dit mogelijk is, voor de berekeningen graphieken te gebruiken.

### § 2. De isothermen van 20° C. en 15° 6 C.

Zooals reeds in de inleiding gezegd is, werd door mij eerst een contrôlemeting gedaan met een piezometer met groot volume van ongeveer 2000 cm<sup>3</sup>. Hierbij verkreeg ik de volgende uitkomsten:

#### Normaalvolumina.

Voor . . . 1933.6

Na . . . 1934.0

Gemiddeld 1933.8

#### Metingen.

$p$	$d_A$	$pv_A$
36.245	34.54	1.0493
41.24	39.435	1.0459
45.87	43.98	1.0431
51.27	49.32	1.0398

De druk is aangegeven in internat. atmosferen, de dicht-

heid in zoogenaamde AMAGAT-eenheden (d.w.z. de verhouding tusschen normaalvolumen en werkelijk volumen).

Daarna werd een meting gedaan met een piezometer van 600 cm<sup>3</sup>. inhoud. Hierbij had ik het ongeluk, dat een groote gasbel ontsnapte bij het in de persbus zetten; alleen het normaalvolumen, na de meting bepaald, kon zodoende gebruikt worden.

#### Normaalvolumina.

Voor . . . 575.16

Na . . . . 573.68

Gebruikt is alleen het laatste normaalvolumen.

#### Metingen.

$p$	$d_A$	$pc_A$
35.86	34.16	1.0497
38.49	36.74	1.0477
41.60	39.77	1.0458
48.72	46.81	1.0408

Bovendien was nog een contrôlemeting geschied door VERSCHOYLE en BOKS met een soortgelijken piezometer van 600 cm<sup>3</sup>. Nu had men dus een groot aantal punten, zooals in figuur 3 te zien is, met afwijkingen, grooter wordende bij groote dichtheden. Nadat wij nu zeker waren, dat slechts een volumenfout de oorzaak van dit uiteenloopen van de isothermen kon zijn<sup>1)</sup>, werd een precisie-piezometer gemaakt volgens het model, gebruikt bij de metingen van SCHALKWIJK over de nauwkeurige isotherme van waterstof bij 20° C.

<sup>1)</sup> Zie Inleiding.

Deze piezometer, waarvan de steel reeds vroeger door mij nauwkeurig was gecalibreerd over de geheele lengte, werd nu bij zes standaardpunten nogmaals herhaaldelijk overgeijkt.

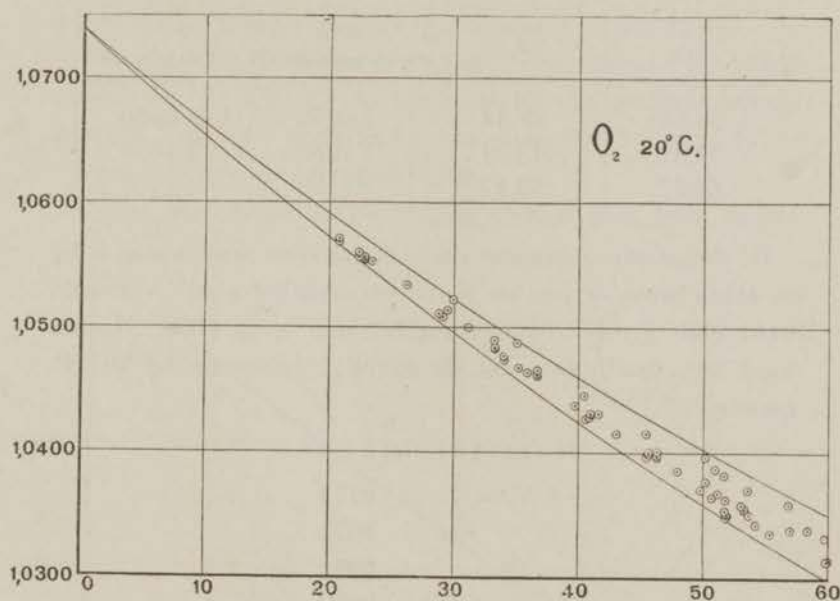


Fig. 3.

Voordat nu de bepaling met zuurstof gedaan werd, is deze piezometer eerst met waterstof gevuld en werden drie punten van de isotherme van  $20^\circ C$ . gemeten; hierbij werd de stand van het kwik onder, boven en midden in de steel genomen om zooveel mogelijk uiteenlopende dichtheden te krijgen.

Daar deze meting alleen noodig was voor contrôle van de calibratie en lekken tijdens de metingen bij dit soort piezometers is buitengesloten, werd alleen het normaalvolumen aan het einde bepaald.

## Normaalvolumen.

979.1.

## Metingen.

$p$	$d_A$	$pv_A$ (waargenomen)	$pv_A$ (SCHALKWIJK).
36.54	33.34	1.0962	1.0960
47.87	43.39	1.1033	1.1034
66.37	59.47	1.1159	1.1158

De overeenstemming met de isotherme van SCHALKWIJK is bij de aldus bepaalde punten boven verwachting goed. Verwacht werd geen grootere nauwkeurigheid dan 1 op 3000. Daarna werd met dezelfde toestel de zuurstof isotherme bij 20° C. gemeten.

## Normaalvolumina.

Voor . . .	997.4
	997.3
Na . . .	997.6
Gemiddeld	997.4

## Metingen.

$p$	$d_A$	$pv_A$
35.61	33.92	1.04995
40.49	38.69	467
46.10	44.21	427
51.38	49.44	392
57.04	55.05	358
62.43	60.44	329
51.59	49.65	392
35.64	33.95	4995

Na zoodoende de juiste isotherme van  $20^{\circ}$  C. te hebben vastgelegd, werden alle overige punten, ruim 60 in aantal, waarvan ongeveer twee derde van KUYPERS afkomstig waren, omgerekend met een kleine correctie, varierende van 9—20  $\text{mm}^3$ , maar voor elke piezometer een constante.

Daardoor werd figuur 3 omgezet in figuur 4. De afwijkingen van de lijn, die nu het beste bij alle gemeten punten aansluit (voor de vergelijking van deze lijn zie pag. 19)<sup>1)</sup> werden uitgezet in een graphiekieje.

Op de abscissenas is van uit het midden naar twee kanten

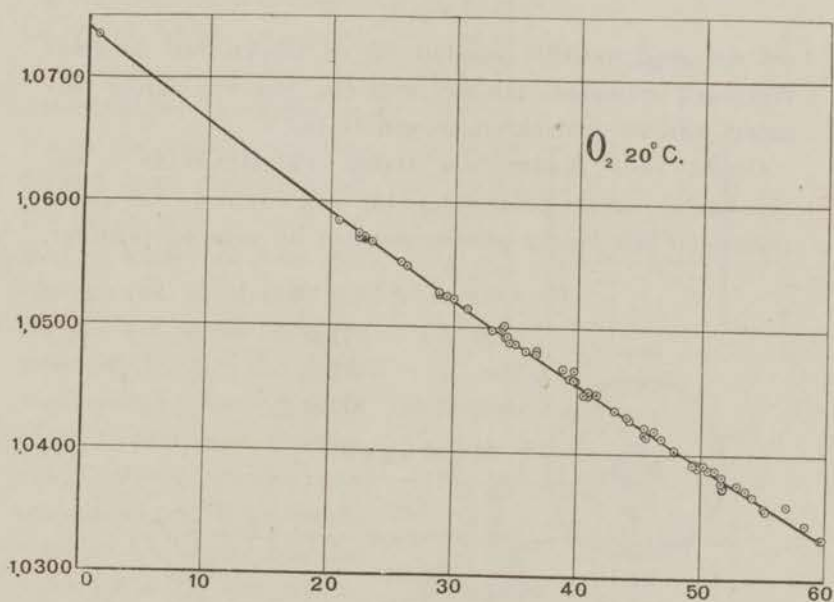


Fig. 4.

uitgezet de grootte van de fout in tienduizendste deelen van  $pv_A$ , terwijl de lengte van de ordinaat evenredig is met het aantal waarnemingen met de aangegeven fout

<sup>1)</sup> Zie ook Leiden Comm. N°. 165a en Diss. KUYPERS.

<sup>2)</sup> In de figuren 3 en 4 is de abscis  $d_A$ , de ordinaat  $pv_A$ .

(fig. 5). Denkt men zich nu een continue kromme getrokken,

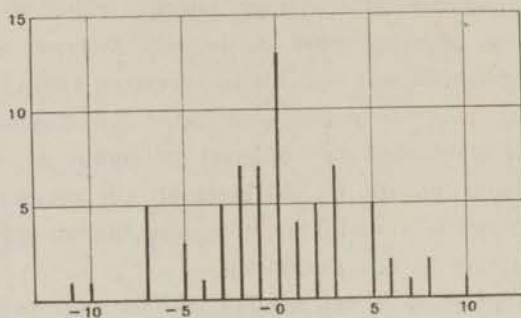


Fig. 5.

die zoo goed mogelijk aansluit bij de toppen van de aldus verkregen ordinaten, dan ziet men dat deze vrij aardig herinnert aan de foutenkromme van GAUSS.

Omdat door KAMERLINGH ONNES en HYNDMANN<sup>1)</sup> ook bepalingen waren gedaan bij 15° C. werden met dezen piezometer ook enkele punten gemeten bij deze temperatuur.

#### Normaalvolumina.

Voor . . .	971.4
Na . . .	971.2
Gemiddeld	971.3

#### Metingen.

$p$	$d_A$	$pv_A$
34.10	33.04	1.0322
44.19	43.10	252
56.70	55.76	168

De bepalingen van KAMERLINGH ONNES en HYNDMANN geven hier een dergelijke afwijking als bij 0° C. en 20° C.<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N°. 78.

<sup>2)</sup> Zie diss. KUYPERS, fig. 7.

§ 3. Metingen met den precisie-piezometer bij 0° C.

Om bepalingen bij 0° C. te doen met deze soort piezometer is het noodzakelijk dat de geheele steel met ijs omgeven is en dat toch de stand van het kwik in den steel kan afgelezen worden. Tot nu toe werden metingen bij 0° C. altijd uitgevoerd met piezometers voorzien van staaicapillair en met het kleine reservoir in ijs. Om nu met dezen piezometer bij 0° C. te meten werd de steel *S* omgeven door een watermantel *W* (fig. 6, a), als in het geval van de metingen bij 20° C., welke watermantel iets uitstak boven de bovenste calibratiestreef *M*. Daarboven was een zinken vat *Z* geplaatst, waarvan het nauwe gedeelte juist paste in den watermantel. Dit zinken reservoir was opgehangen, zoodat het niet steunde op den watermantel. Ten einde den stand van de meniscus te kunnen aflezen, terwijl de geheele

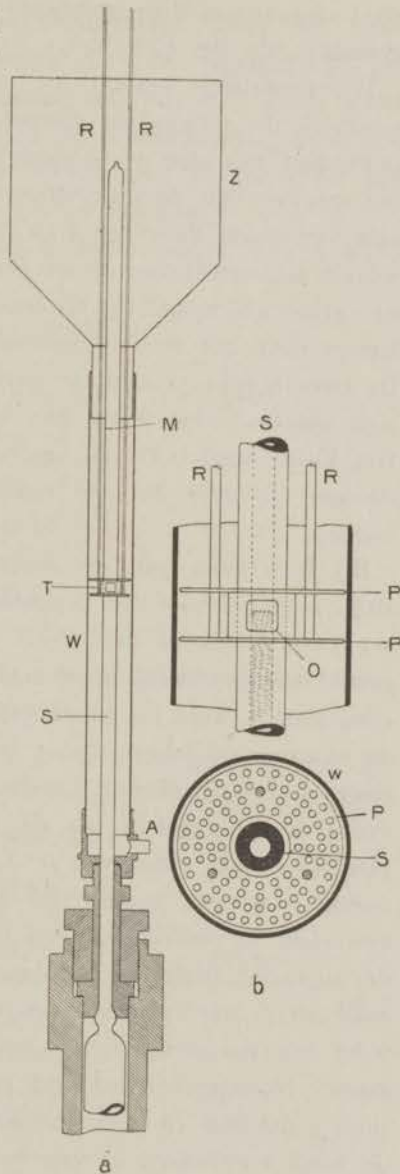


Fig. 6.

steel omgeven is door geschaafd ijs, werd een toestelletje *T* gemaakt (zie fig. 6, b).

Dit toestelletje bestaat uit twee breede koperen ringen, waarvan de uitwendige diameter iets kleiner is dan de inwendige van den watermantel en de inwendige diameter iets grooter dan de uitwendige van den steel. Deze ringen zijn verbonden door een buis, iets wijder dan de steel en waarin diametraal over elkaar twee openingen *O* zijn gemaakt, zoo groot als mogelijk. Krassen van den steel werd voorkomen door het verbindingsbuisje met koord te omwinden. De twee koperen ringen *P* waren van vele openingen voorzien ten einde het water van het ijs door te laten vloeien. Het kleine toestel *T* was voorzien van drie stevige koperen stangen, waarmee het zoo noodig kon op en neer bewogen worden.

Bij het meten van een isotherme van  $0^{\circ}$  C. moet men altijd beginnen met den hoogsten druk, dat wil zeggen, met het kwik boven in den steel. De watermantel was geheel gevuld met geschaafd ijs en nadat dit voorzichtig stevig was aangestampt, werd het toestelletje *T* er in gezet. Hierna werd de watermantel omgeven met isolatiemateriaal en het zinken reservoir met ijs gevuld. Tevens werd eenig water van  $0^{\circ}$  C. over het ijs gegoten, om de ruimte tusschen de koperen plaatjes *P* met water van  $0^{\circ}$  C. te vullen. Dan werd druk opgezet; na een korten tijd gewacht te hebben, om goed evenwicht te verkrijgen, werd het toestel *T* neergedrukt, tot de topcalibratiestreek zichtbaar werd en het ijs in het reservoir *Z* werd eveneens voorzichtig aangestampt. De druk werd dan zoo geregeld, dat het kwik bij het merk kwam te staan. Na nog eenigen tijd gewacht te hebben, werd dit punt gedurende 15 minuten voortdurend gemeten. Dan werd de druk verminderd en een hoeveelheid water door *A* afgevoerd, waarna het toestel *T* verder naar beneden werd



gedrukt tot de volgende calibratiestreep. Door het naar beneden drukken van het toestel  $T$ , werd tegelijkertijd het ijs onder in den steel samengeperst en van boven werd geregeld nieuw ijs toegevoegd en aangestampt. Voor elk volgend punt werden deze bewerkingen herhaald en zoo werden op deze manier vijf punten gemeten.

De normaalvolumina waren dezelfde als bij de metingen bij  $15^{\circ}.6$  C.

Metingen.

$p$	$d_A$	$pv_A$
54.74	57.45	0.9528
47.15	49.17	0.9589
46.90	48.91	0.9590
38.77	40.13	0.9661
36.20	37.38	0.9685

§ 4. Metingen bij  $0^{\circ}$  C. met piezometer voorzien van staalcapillair.

Met dezelfde vulling en dus dezelfde normaalvolumina, als in § 2 genoemd, voor de meting van  $20^{\circ}$  C. met piezometer van  $600$  cm<sup>3</sup>. werden ook eenige punten gemeten bij  $0^{\circ}$  C.

Metingen<sup>1)</sup>.

$p$	$d_A$	$pv_A$
52.49	54.98	0.9547
47.18	49.245	0.9581
40.38	41.86	0.9645
37.36	38.63	0.9671

<sup>1)</sup> Na de volumencorrectie volgens Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 165a.

§ 5. **Vergelijking met andere metingen over zuurstof.**

Bepalingen van zuurstofisothermen bij 0°, 50° en 100° C. werden gedaan door L. HOLBORN en J. OTTO <sup>1)</sup>.

Zij geven hunne uitkomsten in tabellen en in formules, met als eenheid van druk 1 internationale meter kwik en als eenheid van volume het volume bij 0° C. en 1 meter kwikdruk.

Hunne metingen kunnen voorgesteld worden door de formule:

$$pv = (pv)_0 \left( 1 + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} \right)$$

waarbij de volgende waarden voor de coëfficiënten gegeven worden.

Temp.	$B' \cdot 10^3$	$C' \cdot 10^6$
0°	— 1.27335	4.07229
50°	— 0.62750	3.26394
100°	— 0.20149	3.02964

Wanneer we dit omrekenen <sup>2)</sup> op de ontwikkeling

$$pv_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2$$

in gebruikelijke Leidsche eenheden, krijgen we de volgende waarden voor de coëfficiënten:

Temp.	$A_A$	$B_A \times 10^3$	$C_A \times 10^6$
0°	1.00097	— 0.96840	2.7016
50°	1.18419	— 0.56456	2.2311
100°	1.36740	— 0.20933	2.3913

<sup>1)</sup> Zs. f. Phys., Bd. 10 (1922) pg. 367.

<sup>2)</sup> Zie voor de omrekeningsformules Hoofdstuk III, § 5 van dit proefschrift.

Met behulp van deze coëfficiënten kan men de waarden voor  $A_A$ ,  $B_A$  en  $C_A$  ook voor de isotherm van  $20^\circ$  vinden, n.l.:

$$\left. \begin{array}{l} A_A \ 1.07428 \\ B_A \ 0.80686 \\ \quad 0.80103 \\ C_A \ 2.5134 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{al naarmate we kwadratisch of lineair} \\ \text{interpoleeren.} \\ \text{lineair geïnterpoleerd.} \end{array}$$

Voor de isothermen te Leiden gemeten waren gevonden <sup>1)</sup>:

Temp.	$A_A$	$B_A \times 10^3$	$C_A \times 10^6$
$0^\circ$	1.000956	— 0.95803	2.0608
$20^\circ$	1.07426	— 0.80379	2.0591

Bij vergelijking van deze beide stellen coëfficiënten en de daarmee te berekenen  $pv_A$ -waarden blijkt, dat er practisch geen verschil bestaat tusschen deze metingen en die van HOLBORN en OTTO. Het is van belang hierop te letten, in verband met de latere vergelijking van stikstof bij  $0^\circ$  C. met deze en andere metingen.

Voor  $B_A$  van  $0^\circ$  C. van de metingen van AMAGAT is vroeger <sup>2)</sup> berekend  $-0.9295 \times 10^{-3}$ .

Over een geschikte methode om de  $C_A$  te berekenen voor de isothermen waarbij de dichtheden niet zoo hoog zijn, kan nog het volgende gezegd worden. Wanneer men uit de individueele isothermen, bijv. bij  $0^\circ$  en  $20^\circ$  C.,  $C$ 's berekent, vallen deze meestal meer uiteen, dan verwacht mag worden volgens het algemeene gedrag van gassen. Dit is het eenvoudigste te zien uit de coëfficiënten, berekend uit de empirische gemiddelde toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES, bekend onder den naam VII. 1.

Vergelijken wij n.l. de coëfficiënten in Comm. 117.

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N°. 165a.

<sup>2)</sup> Leiden Comm. N°. 117.

	$C_A$ (VII. 1) . $10^3$	$C_A$ (AMAGAT) . $10^6$
0° C.	2.1255	2 2931
15° 6 "	2.1221	2.1925
20° "	2.1238	

dan vinden we voor het verschil tusschen de waarden van  $C_A$  voor 0° C. en 15° 6 C. berekend uit de coëfficiënten van VII. 1 0.0034 en voor dat, tusschen de waarden berekend uit de coëfficiënten van AMAGAT 0.1006.

Voor de  $C_A$ 's van de Leidsche isothermen bij 0° C. en 20° C. is nu genomen het gemiddelde van de  $C_A$ 's berekend uit deze isothermen resp. vermeerderd of verminderd met het halve verschil van de  $C_A$ 's, berekend uit de coëfficiënten van VII. 1; zoodoende wordt het verschil tusschen de  $C_A$ 's niet grooter dan bij VII. 1 en is toch rekening gehouden met de  $C_A$ 's uit de werkelijk gemeten isothermen.

Wat de  $A_{A_0}$  aangaat, vinden we een opsomming van alle tot nu toe uit metingen berekende waarden bij GUYE et BATUECAS, Journal de Chimie Phys., tome 20, N°. 3, pg. 330. Wij kunnen in deze tabel de waarde, opgegeven voor Leiden uit Comm. 117, n.l. 1.00103, door de nieuwe 1.00096 vervangen en die van HOLBORN en OTTO er aan toevoegen. De gemiddelde waarde blijft dan dezelfde:

$$A_{A_0} = 1.00091.$$

## HOOFDSTUK II.

### ISOTHERMEN VAN STIKSTOF<sup>1)</sup>.

#### § 1. Bereiding van de stikstof<sup>2)</sup>.

De stikstof werd bereid door verwarming van een geconcentreerde chloorammonium-oplossing met een geconcentreerde oplossing van natrium-nitriet. Men brengt in een ruime kolf *O* (zie fig. 7), die in een grafietbad verwarmd wordt, een mengsel van een sterke kaliumbichromaat-oplossing en een geconcentreerde chloorammonium-oplossing. De kolf wordt met een koolzuurapparaat *K* verbonden, ten einde alle lucht uit het toestel door koolzuur te vervangen, hetgeen gecontroleerd wordt door aan het einde van het toestel bij *E* met behulp van een kaliapparaatje het uittredende gas te onderzoeken. Het moet dan volkomen geabsorbeerd worden. Als alle lucht door koolzuur is vervangen, wordt bij de warme chloorammonium-oplossing, de oplossing van natriumnitriet gedruppeld. Het kaliumbichromaat heeft tot doel, eventueel gevormd NO te oxydeeren tot salpeterzuur. De gevormde stikstof wordt voor verdere zuivering geleid door een waschflesch *A* met verdund zwavelzuur, vervolgens door een waschflesch *B* met een ferrosulfaat-oplossing en ten slotte door een buis *C* over een gloeiende koperspiraal.

De waschflesch *D* bevat uitgekookt water. Men begint met de stikstof gedurende enkele uren te laten ontsnappen en onderzoekt geregeld met een kaliapparaatje of het kool-

<sup>1)</sup> In dit hoofdstuk is opgenomen de mededeeling uit het Nat. Lab. te Leiden aan het Internationale Koude-congres gehouden te Londen in Juni j.l., welke zal gepubliceerd worden als N<sup>o</sup>. 169*d* van de Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden.

<sup>2)</sup> FISCHER en ALT, Ann. d. Phys., Bd. IX, pg. 1149.

GIBBS, Bez. der deutschen chem. Ges., 10, 1887, pg. 1387.

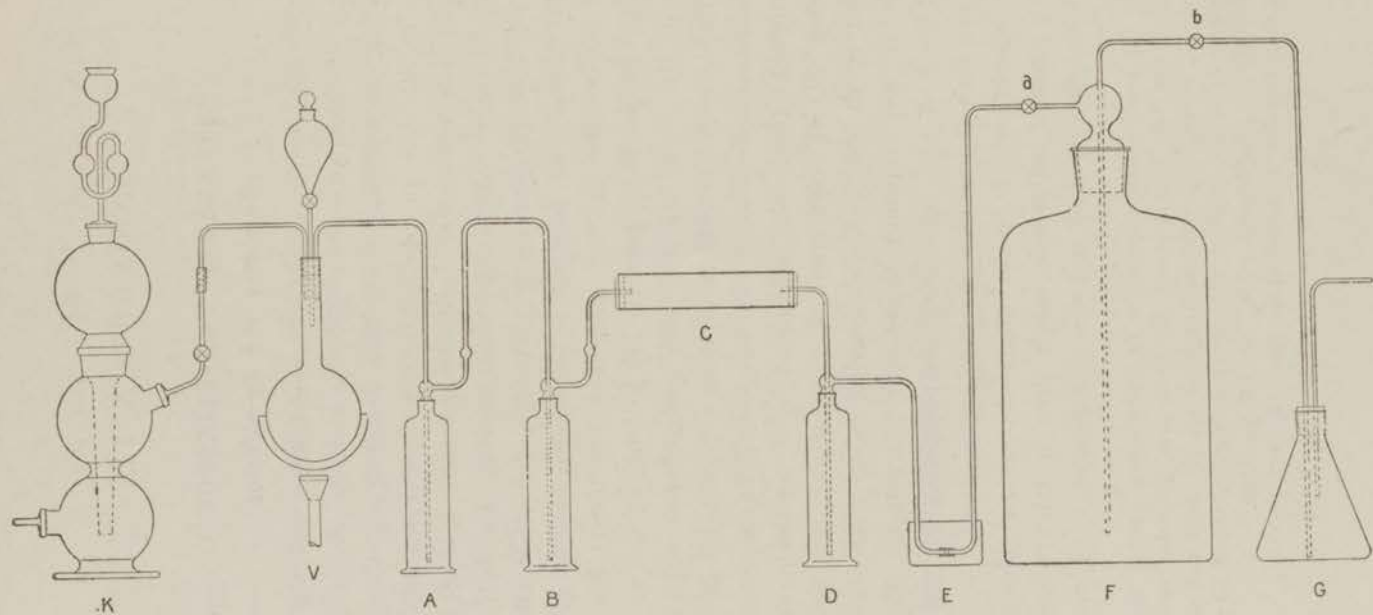


Fig. 7.

zuur al verdwenen is en maakt daarna de verbinding bij *E* met de flesch *F*, die met uitgekookt gedistilleerd water is gevuld. Achter deze bevindt zich nog een kolf *G*, die eveneens met uitgekookt water is gevuld.

Het punt *Y* is  $\pm 1$  cm. beneden het punt *X* gelegen, zoodat de verbindingsbuis als hevel dienst doet. Als de ontvanger *F* met stikstof gevuld is, wordt eerst kraan *b* gesloten, daarna kraan *a* en vervolgens de verbindingen onder water bij *E* losgemaakt.

Gebruikt werd voor de stikstofbereiding:

300 gr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . in 1200  $\text{cm}^3$ . water.

300 gr.  $\text{NaNO}_2$  in 400  $\text{cm}^3$ . water.

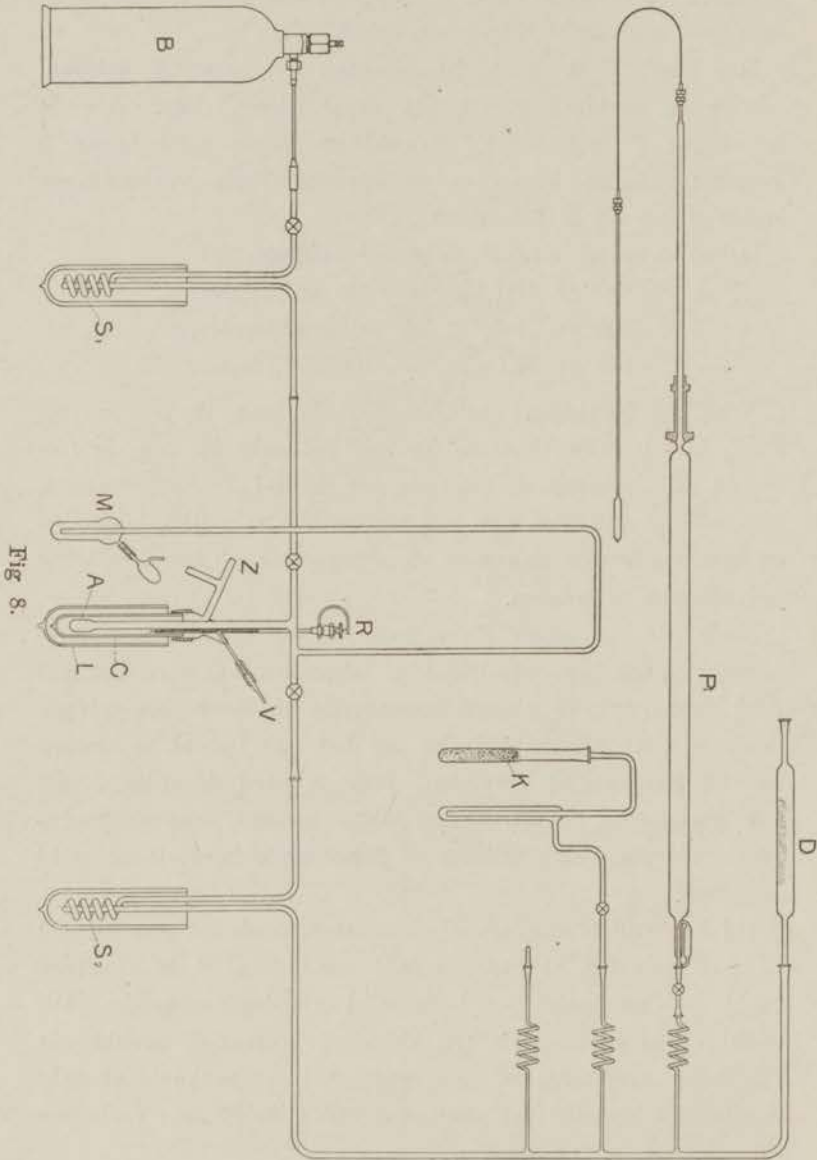
180 gr.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 300  $\text{cm}^3$ . water.

Voor de bereiding van de stikstof dank ik ten zeerste Prof. Dr. L. VAN ITALLIE, die mij het gebruik van de toestellen in zijn laboratorium toestond en Mej. Dr. STEENHAUER, die zoo bereidwillig was alle apparaten te willen opstellen en gedurende den ganschen duur van deze stikstofbereiding het toezicht te houden.

Nadat de ontvanger *F*, nu met stikstof gevuld, was overgebracht naar het natuurkundig laboratorium, werd het gas daar gevoerd over phosphorpenoxyde en door een spiraal, omgeven met vloeibare lucht om het gas geheel te drogen en van koolzuur te bevrijden. Daarna werd de stikstof met een piezometer in een stalen busje geperst, waaruit gedurende het onderzoek telkens de benoodigde hoeveelheid werd genomen.

Bij het vullen van elken piezometer werd het gas uit het busje *B* (zie fig. 8) gevoerd door een spiraal *S*, in vloeibare lucht en daarna in een bolletje *A* vloeibaar gemaakt. Dit bolletje was geplaatst in een kleinen cryostaat *C*, gevuld met vloeibare zuurstof. De temperatuur hiervan kon gebracht worden tot beneden het smeltpunt van stikstof door verlagings

van de dampspanning met behulp van een zuigpomp. De cryo-  
staat *C* was omgeven door een glas *L*, gevuld met vloeibare





lucht. Nadat een voldoende hoeveelheid stikstof in *A* was vastgemaakt, werd de bus *B* gesloten. Daarna werd een klein gedeelte van de stikstof in den piezometer gelaten om dezen te spoelen. Dit werd weer weggepompt en daarna werd nog eenmaal gespoeld en weggepompt. Ten slotte werd de koolbuis aangezet, om zeker te zijn dat de piezometer in 't geheel geen vocht zou bevatten. Daarna werd gevuld en de rest van de stikstof in *A* werd niet gebruikt, om eventuele kleine onzuiverheden met hogere kritische temperatuur kwijt te raken.

### § 2. Oude metingen bij 20°, 0° en 100° C.

Voordat de verschillende oorzaken van fouten, beschreven in de inleiding, n.l. de mogelijke schadelijke volumina en het aangroeien van het normaalvolumen, beschreven in Leiden Comm. 166<sup>1)</sup>, veroorzaakt door het verdampen van vocht uit de fiberpakking in de koppelingen, bekend en nauwkeurig onderzocht waren, had ik reeds isothermen gemeten. Later bleken deze niet geheel overeen te stemmen met de door mij definitief bepaalde. Daar de piezometer toen reeds lang geleden gebroken was bij een poging om tot 100 atmosfeer te meten, kon de invloed van een mogelijk schadelijk volumen niet meer onderzocht worden. Volledigheidshalve worden deze uitkomsten hier echter nog meege-deeld.

#### Normaalvolumina.

Voor . .	1901.3
	1901.7
Gemiddeld	1901.5
Na . . .	1903.05

· Aangroeiing 1.55 gedurende 97 dagen of 0.016 per dag; dezelfde aangroeiing wordt door PENNING gegeven op blz. 27 van zijn proefschrift.

Met deze vulling werden 4 series gemeten. (Tabel I).

<sup>1)</sup> Zie ook Diss. PENNING.

TABEL I.

Serie.	Nº.	$p$	$d_A$	$p^v_A$
20° C.				
I	1	51.28	48.11	1.0658
	2	45.91	43.07	659
	3	41.62	39.03	662
	4	36.275	34.01	667
	5	31.77	29.77	673
0° C.				
II	1	29.28	29.63	0.9882
	2	32.565	31.96	9878
	3	35.32	35.80	9865
	4	40.665	41.26	9855
	5	45.68	46.42	9840
	6	49.29	50.14	9830
100° C.				
III	1	35.875	26.015	1.3790
	2	40.42	29.29	798
	3	45.78	33.14	813
	4	54.79	39.39	858
20° C.				
IV	1	31.57	29.59	1.0671
	2	36.16	33.89	665
	3	41.21	38.64	662
	4	45.69	42.86	661
	5	51.11	47.95	658

### § 3. Calibraties van de piezometers.

Om met voldoende zekerheid op te kunnen geven, hoe groot de mogelijke fout in de volumenmeting zou kunnen zijn en om deze zooveel mogelijk te reduceeren werden behalve den bij de zuurstofmetingen gebruikten precisie-piezometer voor  $0^\circ$  en  $20^\circ$  C., nog twee piezometers, één met een groot reservoir van  $600 \text{ cm}^3$ . en één met een groot reservoir van  $1500 \text{ cm}^3$ . herhaaldelijk gecalibreerd.

De verschillende uitkomsten van deze calibraties zullen hier worden opgegeven, om aan de hand van deze de nauwkeurigheid van de volumenmetingen na te gaan.

#### A. Opgaven voor den piezometer van $600 \text{ cm}^3$ .

Calibratie van het groote reservoir.

Volumen vanaf de 0-streep op de U-buis tot aan de onderste streep (6.0) op steel  $D_1$ .

1e calibratie	569.50	$\text{cm}^3$ .
2e	„	569.49 „
3e	„	569.61 „
Gemiddelde	569.53	„

De grootste afwijking van het gemiddelde bedraagt dus  $\frac{1}{7000}$ .

U-buis (Binnenbeen).	
$\pi r^2$ in $\text{cm}^2$ .	$r$ in cm.
0.722 (met water)	0.479
0.7345 (met kwik)	0.483

Vershil tusschen de waarden van  $\pi r^2$ : 0.0125.

Stond het kwik 4 cm. beneden de 0-streep, dan zou het verschil tusschen de waarden voor het volumen, volgend uit de beide metingen der doorsnede nog slechts 0.05 bedragen,

dus  $\frac{1}{11000}$  van het totaal volume van het groot reservoir en bovendien mogen we nog verwachten, dat de fout hier beneden blijft, omdat de calibratie met kwik nauwkeuriger is dan die met water.

Bovendien werd nog in verband met de bij de metingen aan te brengen correctie voor capillaire depressie het buitenbeen gecalibreerd met kwik.

U-buis (Buitenbeen).	
$\pi r^2$ in $\text{cm}^2$ .	$r$ in $\text{cm}$ .
0.6814	0.466

Calibratie steel  $A_1/D_1$ .

De steel van dezen piezometer bestond uit 2 stukken,  $A_1$  en  $D_1$ , gemerkt, en aaneengelascht, nadat de steel  $D_1$ , oorspronkelijk alleen aan den piezometer bevestigd, door breken te kort was geworden.

Deze steel werd viermaal met kwik gecalibreerd en de volumina tusschen de aangegeven strepen bepaald. Zij worden opgegeven in  $\text{cm}^3$ . in Tabel II.

TABEL II.

		I.	II.	III.	IV.	Gemiddelde.	M. A.	M. F.
$A_1$	10—15	1.3749	1.3767	1.3750	1.3787	1.3763	3.8	1.0
	10—20	2.7515	2.7521	2.7482	2.7486	2.7501	2.0	1.0
	10—25	4.1255	4.1261	4.1263	4.1277	4.1264	2.2	0.5
	10—30	5.5024	5.5028	5.5034	5.5027	5.5028	1.0	.3
lasch	10—25	6.4278	6.4261	6.4253	6.4278	6.4267	2.5	.7
	10—20	7.6365	7.6353	7.6364	7.6373	7.6364	2.0	.5
	10—15	8.8308	8.8318	8.8282	8.8312	8.8305	3.6	.8
$D_1$	10—10	10.0238	10.0218	10.0265	10.0237	10.0239	4.7	1.0
	10—6	10.9830	10.9803	10.9802	10.9851	10.9822	4.9	1.2

M.A. maximale onderlinge afwijking in  $\text{mm}^3$ .

M.F. middelbare fout van het gemiddelde.

De nauwkeurigheid van de gemiddelde volumina is dus ongeveer  $1 \text{ mm}^3$ , maar de fout blijft zeker beneden  $2 \text{ mm}^3$ .

#### Topcalibratie.

Eerst werd de gewone methode<sup>1)</sup> van topcalibratie gevolgd, waarbij een kraanbuis, van dezelfde capillaire buis als waarvan de top is gemaakt, werd gecalibreerd en met behulp van deze de topbuis.

Volumina  $1.4641 \text{ cm}^3$ .

$1.4642 \text{ ,,}$

De overeenstemming is beter, dan verwacht mag worden, dus berust waarschijnlijk op toeval.

Om nog een methode te hebben, onafhankelijk van de kraanbuis, werd door NYHOFF en mij het volgende bedacht. (Zie fig. 9). Er werd een voldoende hoeveelheid kwik in de topbuis gebracht, daarna een dun stevig papiertje *b* op de top gelegd, hierop een dikke fiberpakking *c* met opening, even groot als die van de topbuis *a* en daarop een moer *d* losjes geschroefd. Dan werd de piezometer recht op gezet, zoodat het kwik langzaam door de schroefdraad kwam, de ingesloten lucht voor zich uitdrijvend. Ten slotte werd de moer

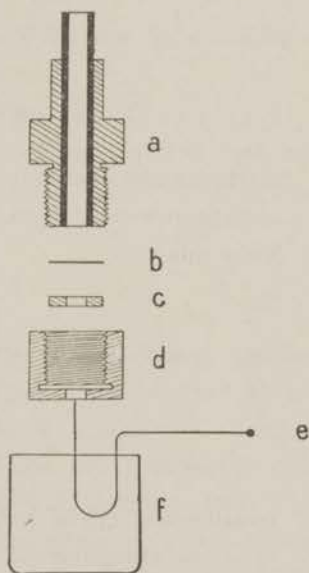


Fig. 9.

<sup>1)</sup> Zie Diss. KUYPERS, pag. 15 en 16.

stevig aangedraaid en de meniscus in den steel afgelezen. Daarna werd met de speld *e* een opening in het papiertje *b* even groot als de opening in *c* gemaakt, terwijl het glaasje *f* er onder werd gehouden, zoodat het kwik hierin werd opgevangen. Eindelijk werd dan de piezometer weer horizontaal gelegd, moer, pakking en papiertje verwijderd en een eventueel overgebleven laatste druppeltje kwik met een handpompje in het glaasje *f* geblazen. Deze methode gaf de volgende uitkomsten:

1.4622 cm<sup>3</sup>.

1.4639 „

1.4639 „

Gemiddelde van de 5 calibraties 1.4636 cm<sup>3</sup>.

Calibratie staalcapillair met kwik <sup>1)</sup>.

Herkenningssteeken: op de moer is aangegeven 392.

Lengte, inwendig gemeten met staaldraad, 125.3 cm.

Volumina:

0.3894 cm<sup>3</sup>.

0.3895 „

0.3898 „

0.3896 „

0.3895 „

Gemiddelde 0.3896 cm<sup>3</sup>.

Grootste afwijking 0.2 mm<sup>3</sup>.

Van dit volumen moet 0.0072 cm<sup>3</sup>. afgetrokken worden, als de piezometer in elkaar geschroefd is.

<sup>1)</sup> Voor de gevolgde methode zie Diss. Leiden W. J. DE HAAS (1912).

## Calibratie van een klein reservoir.

Herkenningsteeken: op reservoirtje geëst: V. U. &amp; N. I.

Volumina van het reservoirtje:

4.0287 cm<sup>3</sup>.

4.0300 „

4.0313 „

4.0291 „

4.0286 „

4.0291 „

4.0296 „

Gemiddelde 4.0295 ± 0.0004 cm<sup>3</sup>.Grootste afwijking 1.3 mm<sup>3</sup>.

Lengte glasecapillair van merk tot merk 43.908 cm.

Doorsnede glasecapillair 0.001323 cm<sup>2</sup>.

0.001336 „

Gemiddelde 0.001329 „

Volumen van het bovenste stuk van de capillair met verwijding:

0.0185 cm<sup>3</sup>.

0.0182 „

Gemiddelde 0.01835 „

Nadat het reservoirtje was dichtgesmolten, moest nog een correctie van 1.8 mm<sup>3</sup>. worden aangebracht op het aangegeven volumen, zoodat dit wordt 4.0313 cm<sup>3</sup>.

Een latere contrôlecalibratie, nadat het reservoirtje was dichtgesmolten, gaf als resultaat 4.0333 cm<sup>3</sup>. Daar het mogelijk is dat bij een bepaalde methode systematische calibratiefouten voorkomen, schijnt het niet raadzaam aan de eerste calibratie, hoewel daarbij een grooter aantal bepalingen verricht werden, grooter gewicht toe te kennen dan aan de tweede. Voor de berekening werd daarom gebruikt 4.0323 cm<sup>3</sup>.

Voor de kwikmenisci in den steel werd gebruikt een gemiddelde uit de bepalingen omtrent volumina van kwikmenisci door SCHALKWIJK <sup>1)</sup> en NICAISE <sup>2)</sup>.

Voor de drukuitzetting van steel en reservoirtje werd gebruik gemaakt van de volgende formule <sup>3)</sup>:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{5 - 4\mu}{E} \frac{P_1 R_1^2}{R_1^2 - R_0^2}$$

$R_1$  = uitwendige straal.

$R_0$  = inwendige straal.

$P_1$  = overdruk, dus druk — 1 atmosfeer.

$E$  = 6500 KG./mm<sup>2</sup>.

$\mu$  =  $\frac{1}{4}$ .

Om deze formule te beproeven, werd met een van de aanwezige reservoirtjes de uitzetting gemeten.

Het reservoirtje,  $K_4$  gemerkt, werd gevuld met kwik en in ijs gezet om temperatuurwisselingen te voorkomen.

Stand kwik bij atmosferischen druk 2.2 cm. onder het merk.

„	„	„	60 atm. overdruk	6.6	„	„	„
„	„	„	30 atm.	4.35	„	„	„

Men ziet dat de uitzetting vrijwel evenredig met den druk is.

Voor de absolute uitzetting werd bij 60 atm. uit de formule berekend 0.0034 cm<sup>3</sup>. en waargenomen 0.0037 cm<sup>3</sup>.

De overeenstemming is dus voldoende.

Voor de compressibiliteit van het kwik werd genomen de waarde van BRIDGMAN bij 0° C., per atmosfeer gelijk aan  $3.80 \times 10^{-6}$ .

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 67.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. roy. de Belg., Mai 1919.

<sup>3)</sup> Cantone, Rendic. Acad. Lincei 4, pg. 220 en 292 (1888).



Gaan we nu na de nauwkeurigheid, die met dezen piezometer bij de volumenmeting van een isothermenpunt kan bereikt worden, dan zullen we onderscheid moeten maken tusschen metingen bij kamertemperatuur en bij lage temperatuur. Het onnauwkeurigste bij kamertemperatuur zal zijn een punt, gemeten met het kwik boven in de steel. Hierbij zal de fout maximaal kunnen bedragen:

meniscus	:	3 mm <sup>3</sup> .
top	:	1 „
staalcapillair	:	1 „
reservoirtje	:	1 „
		Totaal 6 mm <sup>3</sup> .

Het volumen bedraagt dan ongeveer  $1.4636 + 0.3896 + 4.1062 = 5.9594$  cm<sup>3</sup>. De fout zal dus maximaal  $\frac{1}{1000}$  kunnen bedragen. Nemen we een punt bij de op één na hoogste merkstreep, dan komt bij de fout nog 1 mm<sup>3</sup>. voor de steel, het volume wordt dan echter ook 1.3763 cm<sup>3</sup>. grooter. Dit maakt dus geen verschil. Bij lage temperaturen is het onnauwkeurigste een punt gemeten onder in den steel, daar dan het gedeelte, dat afgetrokken moet worden van het normaalvolumen om de hoeveelheid gas in het kleine reservoir te vinden het grootste is. De fout wordt dan 6 mm<sup>3</sup>. op 16.9416 cm<sup>3</sup>., dus minder dan  $\frac{1}{2800}$  van het volumen van den steel. De volumenverhouding tusschen steel en klein reservoir is nu ongeveer 4 op 1, we zouden dus bij gelijke dichtheid in steel en reservoir een fout van  $\frac{1}{700}$  in  $V_A$  mogen verwachten; gelukkig maakt het dichtheidsverschil in beiden de fout kleiner.

Het onnauwkeurigste moeten dus volgens de verwachting zijn punten, gemeten bij 0° C., met kwik onderin den steel, daar genoemd dichtheidsverschil hierbij het geringst is. Bovenstaande schatting geeft echter de grootst mogelijke

waarde van de fout en er mag zeker verwacht worden, dat de werkelijke fout hier beneden blijft. De nauwkeurigheid der druk- en temperatuurmetingen is zoovele malen grooter dan die der volumenmetingen, dat deze niet afzonderlijk beschouwd behoeven te worden.

B. *Opgaven voor den piezometer van 1500 cm<sup>3</sup>. (gemerkt P<sub>1</sub>).*

Calibratie van het groote reservoir.

Volumen vanaf de 0-streep op de U-buis tot de 0-streep op den steel.

1e calibratie	1534.28
2e „	1534.30
3e „	1534.04
Gemiddelde	1534.21

U-buis (Binnenbeen).	
$\pi r^2$ in cm <sup>2</sup> .	$r$ in cm.
1.602 (met water)	0.713
1.5993 (met kwik)	0.714
U-buis (Buitenbeen).	
1.5924	0.712

Steelcalibratie.

TABEL III.

Str.	I.	II.	III.	IV.	Gemiddelde.	M. A.	M. F.	M. A. G.
37-34	1.0211	1.0155	1.0218	1.0199	1.0196	6.3	1.4	4.1
-30	2.4007	2.3985	2.4010	2.3972	2.3994	3.8	1.0	2.2
-25	4.1704	4.1630	4.1694	4.1671	4.1675	7.4	1.7	4.5
-20	5.9616	5.9559	5.9611	5.9567	5.9588	5.7	1.5	2.9
-15	7.7580	7.7553	7.7565	7.7550	7.7562	3.0	0.7	1.8
-10	9.5626	9.5610	9.5580	9.5568	9.5596	5.8	1.5	3.0
-5	11.3719	11.3669	11.3681	11.3661	11.3682	5.8	1.3	3.7
-0	13.1777	13.1724	13.1798	13.1732	13.1758	7.4	1.8	4.0

- M.A. maximale onderlinge afwijking in mm<sup>3</sup>.  
 M.F. middelbare fout van het gemiddelde.  
 M.A.G. maximale afwijking van het gemiddelde.

De afwijkingen zijn hier grooter dan bij de vorige steelcalibratie, omdat de steel niet zoo zuiver cilindrisch was.

#### Topealibratie.

Op beide aangegeven methoden gecalibreerd.

0.9017 cm<sup>3</sup>.

0.8964 „

0.8993 „

0.9049 „

0.9029 „

0.9007 „

0.9006 „

Gemiddeld 0.9001 cm<sup>3</sup>.

#### Calibratie staalcapillair met kwik.

Herkenningssteeken: op moer is aangegeven 470.

Lengte, inwendig gemeten met staaldraad, 122.5 cm.

Volumina:

0.4725 cm<sup>3</sup>.

0.4742 „

0.4731 „

0.4729 „

0.4723 „

Gemiddelde 0.4730 cm<sup>3</sup>.

Grootste afwijking 1.2 mm<sup>3</sup>.

Deze afwijking is grooter dan bij de andere staalcapillair, omdat deze tijdens het calibreren in verschillende bochten gedraaid is om te zien, hoe groot de invloed daarvan op het volumen zou zijn. Een dergelijke correctie als bij de vorige

staalcapillair moet worden aangebracht voor het in elkaar schroeven van den piezometer.

Hetzelfde kleine reservoir werd gebruikt als bij den vorigen piezometer.

De nauwkeurigheid van de metingen met dezen piezometer kan op dezelfde wijze worden nagegaan als bij den vorigen en zij blijkt van dezelfde orde van grootte te zijn. De bepalingen in de nabijheid van de kritische temperatuur zijn iets minder nauwkeurig, ten gevolge van de groote compressibiliteit, zoodat het kwik in den steel gedurende de meting meer verloopt dan gewenscht is.

#### § 4. Isothermen van stikstof bij 20° C. en 0° C.

De bepalingen werden gedaan met den precisie-piezometer en den piezometer van 600 cm<sup>3</sup>., beschreven in de vorige paragraaf.

Bij geen enkele serie bepalingen is het noodig geweest correcties voor schadelijke volumina aan te brengen, zooals vermeld in Comm. 165a<sup>1)</sup>. Als pakking in de koppelingen werd steeds lood gebruikt, behalve bij de oudere series metingen (XX tot XXX, zie tabel IV van de normaalvolumina).

Vóór 1914 werd veel gebruik gemaakt van kurkpakking en deze schijnt niet de nadeelen te hebben gehad van fiberpakking. Tijdens den oorlog was de geschikte soort kurken echter niet verkrijgbaar en diensgevolge zijn kurkpakkingen in onbruik geraakt met het bekende schadelijke gevolg.

Het normaalvolumen werd voor en na elke serie metingen bepaald volgens de methode beschreven in Comm. 78<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zie ook Diss. PENNING.

<sup>2)</sup> Zie ook Diss. KUYPERS.

TABEL IV.

Normaal volumen voor de meting.	Serie; temp. tusschen ( )	Normaal volumen na de meting.	Opmerkingen.
IIa 982.2	V (+ 20) VI (+ 20) VII (0) VIII (+ 20)	IIb niet be- paald	piezometer na afloop van de meting gebro- ken.
IIIa 552.53	IX (20) X (0) XI (- 23.62) XII (- 50.26) XIII (- 81.10) XIV (- 102.25) XV (- 121.15) XVI (- 131.27) XVII (- 141.53) XVIII (- 144.46) XIX (- 146.32)	IIIb 552.46	
IVa 1917.9	XX (- 102.25) XXI (- 131.27) XXII (- 141.53) XXIII (- 148.58) XXIV (- 146.32) XXV (- 121.15) XXVI (- 144.46) XXVII (- 23.62) XXVIII (- 50.26) XXIX (- 81.10)	IVb 1919.6	voor de bereke- ningen gebruikt 1917.9. (Zie onder).
Va 1467.5	XXX (- 146.32) XXXI (- 144.46) XXXII (- 141.53) XXXIII (- 131.27)	Vb 1467.5	

Gemakshalve zijn in deze tabel tegelijkertijd de normaalvolumina opgenomen, noodig voor de metingen bij lage temperatuur.

TABEL V.

Serie.	Nr.	$p$	$d_A$	$p^v_A$	$\frac{p^v_A}{T}$
20°.00 C.					
IX	7	34.69	32.49	1.0676	0.003643
VI	1	35.62	33.35	680	3644
	2	35.69	33.41	681	3644
V	1	35.84	33.56	680	3644
IX	6	36.68	34.35	679	3744
	5	39.64	37.15	673	3642
VI	3	40.62	38.05	677	3643
IX	4	43.07	40.36	670	3641
VI	4	46.43	43.52	670	3641
V	2	46.60	43.865	667	3639
IX	3	47.38	44.44	662	3658
	2*	51.26	48.11	655	3635
VI	5	51.97	48.72	666	3639
VIII	2	52.02	48.77	666	3639
VI	6	57.82	54.19	669	3640
IX	1	57.95	54.32	668	3640
VIII	1	63.25	59.27	672	3641
VI	7	63.49	59.48	675	3642
0°.00 C.					
VII	4	33.14	33.52	0.9886	0.006620
X	1	34.06	34.44	.9891	3622
	2	35.985	36.955	.9887	3620
VII	3	37.82	38.30	.9874	3616
X	3	38.86	39.34	.9878	3617
	4	42.05	42.59	.9872	3615
VII	2	43.08	43.70	.9860	3611
X	5	46.02	46.70	.9854	3608
VII	1	48.43	49.20	.9844	3605
	7	53.66	54.56	.9836	3602
X	7	56.30	57.28	.9827	3598
VII	6	58.55	59.54	.9833	3601
	5	58.63	59.615	.9834	3601

\* De nauwkeurigheid van dit punt is geringer dan die van de andere, daar bij de meting het kwik zich bevond in de lasch van den steel  $A_1/D_1$ .

De isothermen van 20° C. en 0° C. zijn in een grafiek uitgezet om de overeenstemming, met verschillende piezometers verkregen, te onderzoeken. (In het volgende hoofdstuk zal een tweede methode worden beschreven om relatieve afwijkingen te verkrijgen). In geen geval was de afwijking van de kromme, die de waarnemingen het best weergeeft, grooter dan  $\frac{1}{1000}$  en meestal bleef ze beneden  $\frac{1}{2000}$ .

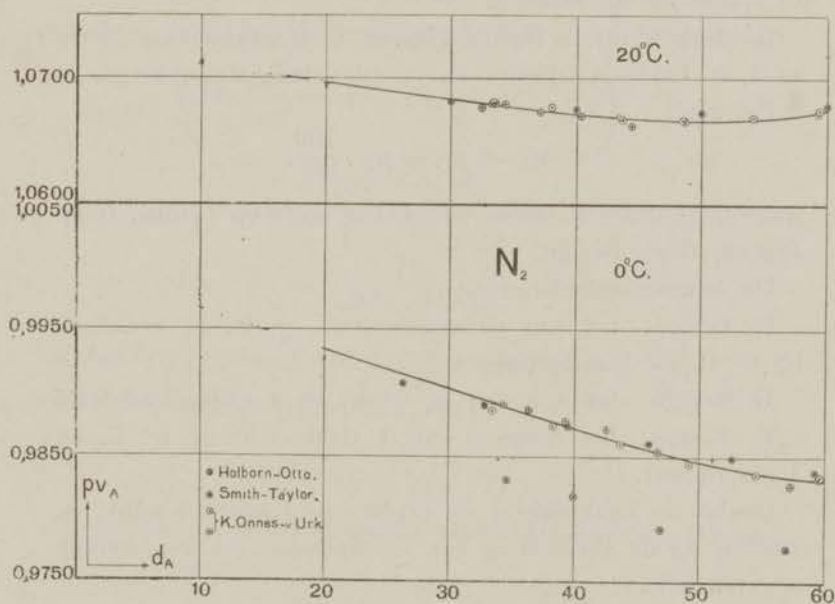


Fig. 10.

Terwijl de metingen van HOLBORN en OTTO<sup>1)</sup> bij 0° C. goed met de mijne overeenstemmen, zooals uit de figuur is te zien, kloppen die van SMITH en TAYLOR<sup>2)</sup> in het geheel niet. Zij geven  $pv_A$ -waarden, die gemiddeld ongeveer 0.52 % kleiner zijn dan de Leidsche en Duitsche waarden. Om de overeenkomst en het verschil duidelijk te laten uitkomen,

1) Zs. f. Phys., 10 (1922) pg. 367, Wiss. Abh. P. T. R. (1923).

2) Publication of Mass. Inst. of Technology, Vol. XLV, N° 9.

zullen in de volgende paragraaf de verschillende formules in elkaar omgerekend worden.

§ 5. **Vergelijking van de uitkomsten der metingen met die van HOLBORN—OTTO en SMITH—TAYLOR.**

Om de metingen onderling te kunnen vergelijken, is het noodig de formules in de verschillende eenheden uitgedrukt in elkaar om te rekenen.

De druk wordt in Berlijn gemeten in internationale meters kwik, in Leiden en Boston in internationale atmosferen.

Dit geeft:

$$p_L = p_U = p_B \cdot \frac{100}{76}$$

waarbij de index  $L$  steeds betrekking heeft op Leiden,  $U$  op Boston,  $B$  op Berlijn.

De volumeneenheden zijn:

In Leiden: het z.g. normaalvolumen, d.w.z. het volumen bij  $0^\circ$  C. en 1 atmosfeer.

In Berlijn: het volumen bij  $0^\circ$  C. en 1 meter kwikdruk.

In Boston: het volumen van 1 Gram stof bij  $0^\circ$  C. en 1 atmosfeer.

Omdat de drukeenheid in Leiden en Boston dezelfde is, kunnen we de verhouding van de volumina ook gemakkelijk opgeven, n.l.:

$$v_L = v_U \cdot \frac{1}{a}$$

waarbij  $a$  is het volume van 1 gram stof bij  $0^\circ$  C. en 1 atm. Iets moeilijker is dit bij de verhouding tusschen  $v_L$  en  $v_B$ . We moeten hier n.l. nog rekening houden met de compressibiliteit, wanneer het gas samengedrukt wordt van 1 atmosfeer tot 1 meter kwikdruk.

Hiertoe gebruiken we de formule:

$$(pv)_B = (pv)_{0B} \left( 1 + \frac{B_B}{v_B} \right) \text{ bij } 0^\circ \text{ C.}$$



Nemen wij hierin  $p_B = 1$   $v_B = 1$  dan blijkt:

$$(pv)_{0B} = \frac{1}{1 + B_B} = 1 - B_B$$

Omdat  $B_B$  klein is, kunnen hogere machten van  $B_B$  verwaarloosd worden.

Nemen we echter  $p_B = 0.76$ , dan is  $v_B = \frac{v_{NL}}{v_{NB}}$ , waarbij  $N$  betrekking heeft op het normaalvolumen. Dan krijgen we:

$$0.76 \frac{v_{NL}}{v_{NB}} = (1 - B_B) \left( 1 + \frac{B_B}{\frac{v_{NL}}{v_{NB}}} \right)$$

$$v_{NL} = \frac{100 - 24B_B}{76} v_{NB}$$

$$\text{dus } v_L = \frac{76}{100 - 24B_B} v_B$$

Waren wij begonnen met  $(pv)_L = (pv)_{0L} \left( 1 + \frac{B_L}{v_L} \right)$  dan zou de uitkomst geworden zijn:

$$v_B = \frac{100}{76 + 24B_L} v_L$$

Substitueeren we de gevonden uitdrukkingen voor  $B_B$  en  $v_B$  in de formule:

$$(pv)_B = (pv)_{0B} \left\{ 1 + \frac{B_B}{v_B} + \frac{C_B^2}{v_B^2} \right\}$$

dan wordt deze, omgerekend op Leiden:

$$(pv)_L = (pv)_{0L} \left\{ 1 + \frac{B_B}{v_L} \frac{76}{(100 - 24B_B)} + \frac{C_B^2}{v_L^2} \frac{76^2}{(100 - 24B_B)^2} \right\}$$

omgerekend op Boston<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> In de publicatie van SMITH en TAYLOR zijn de formules van HOLBORN en ORTO omgerekend op Amerikaansche eenheden. Doen wij dit echter met onze herleidingsformules, dan vinden wij voor de  $B_0$  — 0.34684, terwijl zij opgeven — 0.45630. Vermoedelijk hebben zij geen rekening gehouden

$$(pv)_U = (pv)_{0U} \left\{ 1 + \frac{B_B}{v_U} \frac{76a}{(100 - 24B_B)} + \frac{C_B^2}{v_U^2} \frac{76^2 a^2}{(100 - 24B_B)^2} \right\}$$

Rekenen we nu nog de formule van Boston om op Leiden, dan hebben we hieraan voldoende voor de vergelijking der uitkomsten, die we op het oog hebben.

Dit levert op:

$$(pv)_L = (pv)_{0L} \left\{ 1 + \frac{B_U}{av_L} + \frac{C_U}{a^2 v_L^2} \right\}$$

Geven we nu eerst de formules, waardoor de metingen bij 0° C. worden voorgesteld.

HOLBORN en OTTO:

$$(pv)_B = (pv)_{0B} \left( 1 - \frac{0.57070 \times 10^{-3}}{v_B} + \frac{4.58106 \times 10^{-6}}{v_B^2} \right) \quad (1)$$

waarin  $(pv)_{0B} = 1.00057$ .

KAMERLINGH ONNES en v. URK:

$$(pv)_L = (pv)_{0L} \left( 1 - \frac{0.40996 \times 10^{-3}}{v_L} + \frac{2.06556 \times 10^{-6}}{v_L^2} \right) \quad (2)$$

waarin  $(pv)_{0L} = 1.00041$ .

SMITH en TAYLOR:

$$(pv)_U = (pv)_{0U} \left( 1 - \frac{0.49227}{v_U} + \frac{2.45735}{v_U^2} \right) \dots\dots\dots (3)$$

waarin  $(pv)_{0U} = 799.890$ .

Gebruiken wij nu bovenstaande herleidingsformules, dan vinden we in Leidsche eenheden:

met het verschil in drukeenheden, hoewel zij de drukkingen van HOLBORN en OTTO toch opgeven in meters kwik. Echter hebben zij naar het schijnt, geen gebruik gemaakt van hunne formules om de resultaten te berekenen daar een controleberekening door mij met mijn omrekeningsformules uitgevoerd, dezelfde uitkomsten opleverde voor de drukkingen van HOLBORN en OTTO, opgegeven door SMITH en TAYLOR. Misschien kunnen wij ten laatste nog veronderstellen, dat deze formules op pg. 2120 door toevallige verwisseling met de goede daar terecht gekomen zijn.

HOLBORN en OTTO:

$$(pv)_L = (pv)_{0L} \left( 1 - \frac{0.43386 \times 10^{-3}}{v_L} + \frac{2.64643 \times 10^{-6}}{v_L^2} \right) \quad (4)$$

SMITH en TAYLOR:

$$(pv)_L = (pv)_{0L} \left( 1 - \frac{0.61568 \times 10^{-3}}{v_L} + \frac{3.84393 \times 10^{-6}}{v_L^2} \right) \quad (5)$$

Wanneer wij de waarnemingen uit Tabel V in de formules (2), (4) en (5) substitueeren, krijgen we de volgende afwijkingen in % van de waargenomen  $pv_A$ -waarden. (Steeds is opgegeven  $pv_A$  waargen. —  $pv_A$  berek.)

TABEL VI.

Serie	Nr.	(2)	(4)	(5)
VII	4	- 0.04	- 0.03	+ 0.46
X	1	+ 0.04	+ 0.05	+ 0.52
	2	+ 0.05	+ 0.05	+ 0.55
VII	3	- 0.03	- 0.03	+ 0.47
X	3	+ 0.03	+ 0.03	+ 0.55
	4	+ 0.05	+ 0.04 <sup>5</sup>	+ 0.59
VII	2	- 0.04	- 0.05	+ 0.50
X	5	- 0.04	- 0.05	+ 0.52
VII	1	- 0.08	- 0.11	+ 0.50
	7	- 0.06	- 0.10	+ 0.52
X	7	- 0.10	- 0.16	+ 0.47
VII	6	0.00	- 0.07	+ 0.58
	5	+ 0.01	- 0.06	+ 0.59

We zien hieruit, dat de Berlijnsche en Leidsche metingen goed overeenkomen, echter beide niet overeenstemmen met de Amerikaansche. Deze leveren n.l. steeds kleinere  $pv_A$ -waarden. SMITH en TAYLOR trachten het verschil te verklaren door

onzuiverheden in de stikstof van HOLBORN en OTTO aan te nemen.

Zij geven hun metingen oorspronkelijk weer met behulp van de toestandsvergelijking van KEYES:

$$p = \frac{RT}{v - \delta} - \frac{A}{(v - l)^2}$$

Vroegere bepalingen van hen hadden opgeleverd  $A = 1860$ , terwijl de nu gepubliceerde kunnen worden voorgesteld door:

$$p = \frac{2.92855 T}{v - \delta} - \frac{1623.63}{(v + 0.2954)^2}$$

$$\text{waarbij } \log \delta = 0.18683 - \frac{0.3113}{v}.$$

Zij zeggen nu (pg. 2123): „Since the impurities mentioned as likely to be present in nitrogen, purified by chemical means, are all less perfect gases than nitrogen, their presence in small amounts would tend to increase the magnitude of the constants.”

Dit zou tengevolge hebben, dat bij dezelfde waarden van  $v$ ,  $T$ ,  $l$  en  $\delta$ ,  $p$  uit de toestandsvergelijking kleiner wordt, naarmate  $A$  aangroeit. Dit is echter in strijd met hun opmerking, dat „until the *pure* nitrogen chemically prepared had been fractionated to remove traces of nitric oxide the higher pressures were obtained.”

Ten overvloede blijkt nog uit fig. 10, waar hun uit de waarnemingen direct omgerekende  $pv_A$ -waarden zijn uitgezet, dat zij liggen aan den kant van de stoffen, die niet geheel zuiver zijn. De  $pv_A$ -krommen dalen n.l. sneller, naarmate het kritisch punt van de stof hoger ligt<sup>1)</sup>. Bovendien is de stikstof, in Leiden gebruikt, anders bereid en gezuiverd dan die in Berlijn en stemmen de uitkomsten niettemin overeen. Waar SMITH en TAYLOR hunne stikstof echter zoo

<sup>1)</sup> Zie fig. 15.

zorgvuldig gezuiverd hebben, is het niet te verwachten, dat het verschil tusschen deze metingen en die te Berlijn en Leiden uit onzuiverheden verklaard kan worden. Vermoedelijk is de fout te zoeken in een volumenfout bij SMITH en TAYLOR en wel hebben zij voor het volumen van hun toestel waarschijnlijk een te kleine waarde gebruikt <sup>1)</sup>.

Voor stikstof bij 50° C. en 100° C. geven HOLBORN en OTTO nog de volgende formules:

$$50^{\circ} \text{ C. } pv = (pv)_0 \left( 1 - \frac{0.03281 \times 10^{-3}}{v} + \frac{4.79200 \times 10^{-6}}{v^2} \right)$$

$$100^{\circ} \text{ C. } pv = (pv)_0 \left( 1 + \frac{0.35016 \times 10^{-3}}{v} + \frac{4.98088 \times 10^{-6}}{v^2} \right)$$

Omgerekend op Leidsche eenheden wordt dit:

$$50^{\circ} \text{ C. } pv = 1.18351 - \frac{0.02951 \times 10^{-3}}{v} + \frac{3.27489 \times 10^{-6}}{v^2}$$

$$100^{\circ} \text{ C. } pv = 1.36661 + \frac{0.36364 \times 10^{-3}}{v} + \frac{3.93060 \times 10^{-6}}{v^2}$$

Als we nu uit deze formules en de vroeger voor 0° C. gegevene de coëfficiënten van  $\frac{1}{v}$  en  $\frac{1}{v^2}$  kwadratisch interpoleeren, vinden we:

$$20^{\circ} \text{ C. } pv = 1.07367 - \frac{0.27078 \times 10^{-3}}{v} + \frac{2.89454 \times 10^{-6}}{v^2}$$

De formule, die mijn waarnemingen het beste weergeeft, is de volgende:

$$20^{\circ} \text{ C. } pv = 1.07370 - \frac{0.26250 \times 10^{-3}}{v} + \frac{2.5000 \times 10^{-6}}{v^2}$$

We zien dus dat de overeenstemming bevredigend is (zie ook fig. 10).

<sup>1)</sup> De mogelijkheid hiervoor doet zich bij hen even gemakkelijk voor als in Leiden, daar ook zij met kleine piezometer-reservoirs (n.l. 13.3143 cm<sup>3</sup>.) werken. Bij HOLBORN en OTTO is dit gevaar niet zoo groot, daar het volumen van het reservoir bij hen 110.717 cm<sup>3</sup>. bedraagt.

Kort geleden zijn nog stikstofmetingen gepubliceerd door HOLBORN en OTTO<sup>1)</sup>.

Volledigheidshalve zij hier een opsomming gegeven van hun constanten, tevens omgerekend op AMAGAT-eenheden.

Berlijnsche eenheden:

$$pv = (pv)_0 \left( 1 + \frac{B_B}{v} + \frac{C_B}{v^2} \right).$$

TABEL VII.

$t$	$pv_0$	$B_B \times 10^3$	$C_B \times 10^6$
0	1.00060	- 0.59899	+ 5.26362
50	1.18368	- 0.02197	+ 4.74983
100	1.36682	+ 0.35060	+ 4.98672
150	1.54996	+ 0.66905	+ 4.30662
200	1.73308	+ 0.89278	+ 4.14725
300	2.09934	+ 1.20721	+ 3.48244
400	2.46558	+ 1.37778	+ 4.35333

AMAGAT-eenheden:

$$pv = A_A + \frac{B_A}{v} + \frac{C_A}{v^2}.$$

TABEL VIII.

$t$	$A_A$	$B_A \times 10^3$	$C_A \times 10^6$
0	1.00046	- 0.45537	+ 3.03742
50	1.18352	- 0.01977	+ 3.24609
100	1.36664	+ 0.36409	+ 3.93528
150	1.54975	+ 0.78788	+ 3.85394
200	1.73285	+ 1.17557	+ 4.14981
300	2.09905	+ 1.92552	+ 4.22098
400	2.46523	+ 2.58095	+ 6.19706

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Phys., Br. 23 (1924) pg. 77).

Bij 100° C. is de overeenstemming met de vroegere metingen volkomen, bij 0° C. en 50° C. zijn er kleine afwijkingen, die echter niets aan het voorgaande (n.l. de overeenstemming tussehen Leiden en Berlijn en het gebrek aan overeenstemming met Boston) veranderen.

### § 6. Isothermen van stikstof bij lage temperaturen.

Bij de isothermen bij lage temperaturen hebben zich verder geen onregelmatigheden voorgedaan. Het normaalvolumen werd voor en na de metingen bepaald. Voor de series XX tot XXX, (dit waren nog oudere metingen, waarbij fiberpakking werd gebruikt in de koppelingen) was het normaalvolumen van het begin — tot het slotnormaalvolumen 1.70 cm<sup>3</sup>. aangegroeid. Hier was de hoeveelheid vocht welke per dag uit de pakking verdampte 0.021 cm<sup>3</sup>., zoodat de pakking vermoedelijk iets grooter is geweest dan normaal (zie § 2). Voor de berekeningen is het normaalvolumen, aan het begin bepaald, gebruikt, omdat alle metingen bij lage temperatuur plaats hadden en wij dus de spanning van den waterdamp mogen verwaarloozen. Zooals reeds bij de zuurstofmetingen gezegd is, werden de temperaturen verkregen met een cryostaat<sup>1)</sup>, waarin chloormethyl en ethyleen werden gebruikt. Om de temperatuur van het gedeelte van de glazen capillair aan het reservoir bevestigd, dat zich binnen de cryostaat, maar niet in het vloeistofbad bevond, te bepalen, werd gebruik gemaakt van een z.g. hulpecapillair, een eenvoudige heliumthermometer van constant volumen. Deze werd voor de berekening nog in 3 stukken verdeeld<sup>2)</sup>. Om de dichtheid te vinden van het gas in de glasecapillair bij de gemeten temperatuur, werd stapsgewijze afgedaald. Bij het meten van de isotherm van — 23°.62 C. was n.l. de gemiddelde temperatuur van het middenstuk van de glasecapillair nog boven 0° C. Uit interpolatie van 0° C. en 20° C. werden nu  $pv_A$ -waarden bij de gevonden temperatuur, bijv. 6° C.,

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N°. 83.

<sup>2)</sup> Leiden Comm. N°. 166, pg. 15 en 16.

bepaald en uitgezet tegen den druk, dan bij de gemeten drukkingen de  $pv_A$ -waarden afgelezen en de dichtheid berekend. Bij de volgende temperatuur,  $-50^{\circ}.26$  C. was nu de gemiddelde temperatuur van het middenstuk van de glascapillair tussehen  $0^{\circ}$  C. en  $-23^{\circ}.62$  C. en zoodoende kon weer geïnterpoleerd worden.

Het volumen van het glazen reservoirtje bij de lage temperatuur werd gevonden met behulp van de formules uit Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 95*b*.

Een overzicht van de metingen, welke hier in tabellen volgen, is bovendien gegeven in een  $\frac{pv_A}{T}$ ,  $d_A$ -diagram (fig. 11).

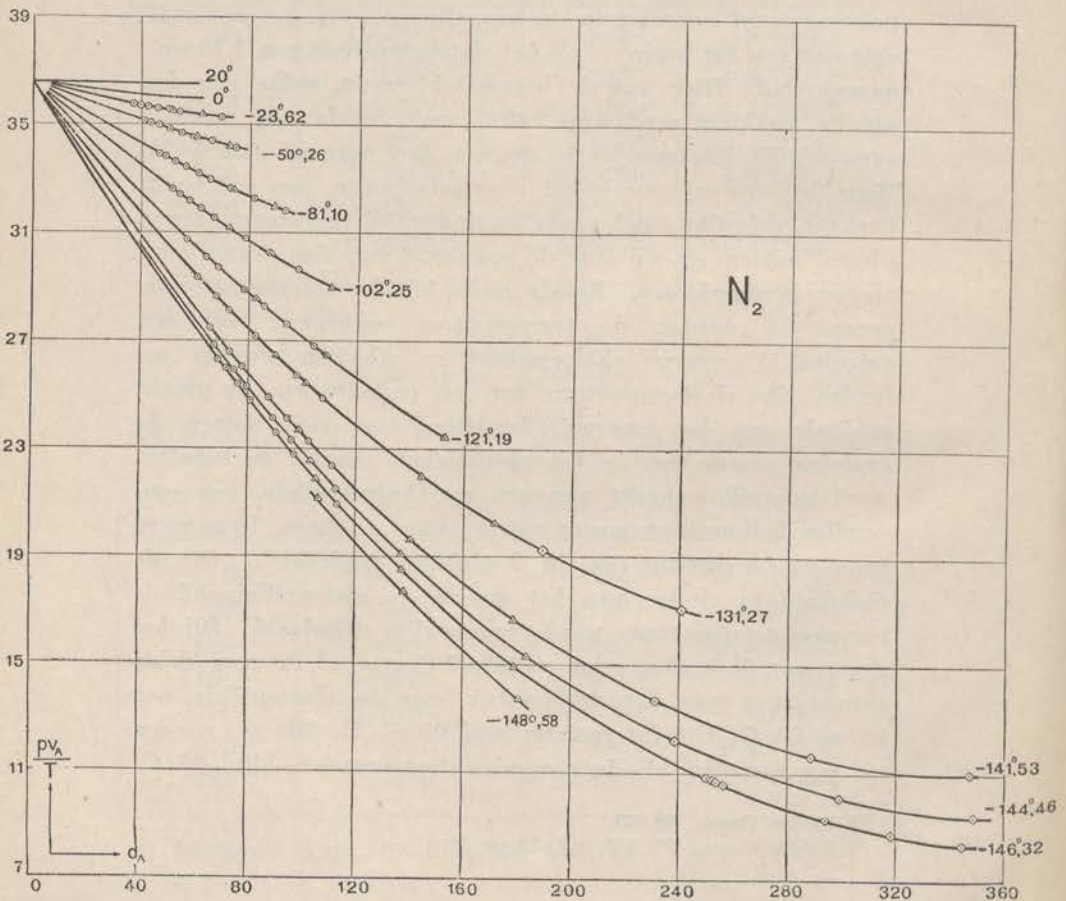


Fig. 11.



TABEL IXa.

Serie.	Nr.	$p$	$d_A$	$pv_A$	$\frac{pv_A}{T}$	
- 23°.62 C.						
XI	1	33.14	37.13	0.8925	0 003578	
	2	35.09	39.37	.8912	3573	
	3	37.65	42.28	.8904	3569	
	4	40.76	45.88	.8883	3562	
	5	44.29	49.90	.8876	3558	
XXVII	1	45.48	51.30	.8865	3554	
XI	6	47.735	53.96	.8847	3547	
	7	53.68	60.93	.8809	3531	
XXVII	2	54.81	62.02	.8837	3542	
XI	8	61.15	69.45	.8804	3530	
- 50°.26 C.						
XII	8	31.98	40.83	0.7833	0.003515	
	7	33.75	43.16	.7819	3509	
	6	36.01	46.17	.7799	3500	
	5	38.92	50.13	.7763	3484	
	4	42.19	54.57	.7732	3470	
	3	45.175	58.69	.7698	3454	
	XXVIII	2	46.22	59.98	.7706	3459
	XII	2	50.31	65.63	.7665	3444
XXVIII	1	54.80	71.83	.7631	3424	
XII	1	56.82	74.63	.7614	3417	
- 81°.10 C.						
XIII	1	30.17	46.31	0.6516	0.003394	
	2	31.66	48.72	.6499	3385	
	3	33.78	52.29	.6461	3365	
	4	36.13	56.27	.6422	3345	
	5	38.79	60.85	.6375	3320	
	6	41.39	65.34	.6334	3299	
	7	45.475	72.52	.6270	3266	
	XXIX	2	46.14	73.66	.6263	3262
	XIII	8	50.45	81.41	.6197	3228
XXIX	1	54.60	88.96	.6137	3196	
XIII	9	56.71	92.84	.6109	3182	

TABEL IXb.

Serie.	Nr.	$p$	$d_A$	$p^v_A$	$\frac{p^v_A}{T}$
— 102°.25 C.					
XIV	1	28.54	51.185	0.5575	0.003263
	2	29.85	53.85	.5543	3244
	3	31.61	57.45	.5502	3220
	4	33.68	61.77	.5454	3192
	5	36.00	66.73	.5396	3158
XX	1	38.73	72.14	.5334	3121
XIV	6	41.30	78.43	.5266	3082
	7	45.185	87.38	.5171	3027
XX	2	45.39	87.84	.5166	3024
XIV	8	49.71	98.06	.5069	2967
XX	3	54.68	110.32	.4957	2901
— 121°.19 C.					
XV	1	26.63	56.95	0.4675	0.003077
	2	29.23	63.88	.4576	3013
	3	30.85	68.275	.4518	2974
	4	34.18	77.82	.4393	2891
XXV	1	35.69	82.24	.4339	2856
XV	5	36.655	85.28	.4298	2829
	6	39.405	93.91	.4196	2762
	7	42.47	104.23	.4074	2682
XXV	2	43.80	108.85	.4023	2648
	3	54.255	152.38	.3561	2344
— 131°.27 C.					
XVI	1	25.29	60.675	0.4168	0.002933
	2	27.55	67.74	.4067	2867
	3	28.925	72.45	.3992	2815
	4	31.73	82.225	.3858	2720
	5	33.64	89.44	.3762	2652
XXI	4	33.66	89.54	.3759	2650
XVI	6	35.72	97.81	.3652	2575
XXI	1	36.52	101.21	.3607	2543
XVI	7	37.96	107.57	.3529	2488
XXI	2	44.98	144.17	.3119	2199
	3	49.14	171.32	.2868	2022
XXXIII	1	51.73	189.43	.2731	1926
	2	58.31	240.8	.2422	1708

TABEL IXc.

Serie.	Nr.	$p$	$d_A$	$pv_A$	$\frac{pv_A}{T}$
- 141°.53 C.					
XVII	1	23.79	65.76	0.3618	0.002750
	2	25.57	73.02	.3502	2662
	3	26.63	77.68	.3428	2606
	4	28.72	87.59	.3279	2492
	5	30.06	94.66	.3176	2414
XXII	1	30.765	98.72	.3115	2368
XVII	6	31.41	102.53	.3064	2329
	7	32.79	111.40	.2943	2237
XXII	2	36.27	140.40	.2582	1963
	3	39.21	178.56	.2196	1669
XXXII	1	41.68	231.2	.1802	1370
	2	44.25	288.7	.1532	1165
	3	50.25	347.2	.1447	1100
- 144°.46 C.					
XVIII	7	23.20	67.15	0.3455	0.002685
	6	24.86	74.51	.3336	2593
	5	25.90	79.53	.3256	2531
	4	27.73	89.26	.3106	2414
	3	28.89	96.25	.3002	2333
XXVI	1	29.93	103.22	.2899	2254
XVIII	2	30.09	104.32	.2885	2242
	1	31.20	112.65	.2769	2153
XXVI	2	33.64	136.96	.2456	1910
	3	36.14	183.40	.1970	1532
XXXI	3	37.47	238.6	.1570	1221
	1	38.79	299.4	.1295	1007
	2	42.19	348.8	.1209	940

TABEL IXd.

Serie.	Nr.	$p$	$d_A$	$p^v_A$	$\frac{p^v_A}{T}$
— 146°.32 C.					
XIX	1	22.92	68.62	0.3340	0.002634
	2	23.58	71.54	.3296	2600
	3	24.49	76.03	.3221	2541
	4	25.41	80.82	.3144	2480
	5	27.075	90.51	.2991	2360
	6	28.08	97.17	.2890	2280
	7	29.155	105.14	.2773	2187
XXIV	1	29.17	105.23	.2772	2187
XIX	8	30.14	113.48	.2656	2095
XXIV	2	32.19	137.10	.2347	1852
	3	33.90	178.80	.1896	1496
XXX	1	34.44	250.3	.1376	1085
	2	34.44	252.5	.1364	1076
	3	34.465	253.9	.1357	1071
	4	34.47	256.6	.1343	1059
	5	34.675	294.3	.1179	930
	6	35.135	318.4	.1104	870
	7	36.49	344.5	.1058	834
— 148°.58 C.					
XXIII	1	27.98	106.06	0.2638	0.002118
	2	30.405	137.78	.2207	1772
	3	30.92	180.77	.1711	1374

## HOOFDSTUK III.

### BEREKENINGEN UIT DE STIKSTOFMETINGEN <sup>1)</sup>.

#### § 1. Inleiding.

Wanneer van een bepaalde stof, zooals in dit geval voor stikstof, vele bijeenhoorende stellen waarden voor  $p$ ,  $v$  en  $T$  bepaald zijn, lijkt het mij van zeer groot belang, deze waarden weer te geven door formules of reeksontwikkelingen om twee redenen:

- 1°. Om de relatieve afwijkingen te kunnen bepalen en te zien of deze overeenstemmen met de van te voren geschatte nauwkeurigheid.
- 2°. Om deze formules of reeksontwikkelingen te gebruiken bij berekeningen.

Om dit nu te doen, moet men overgaan tot de keuze van een van de bestaande toestandsvergelijkingen of reeksontwikkelingen, of een nieuwe opstellen.

Van het laatste wil ik hier direct afzien om redenen die uit het volgende duidelijk zullen worden.

Gaan we na, hoevele empirische en theoretische toestandsvergelijkingen reeds bestaan, dan vinden wij bijvoorbeeld in „*Die Eigenschaften der Gase*” van J. P. KUENEN op pg. 376 en volgende een opsomming van meer dan honderd ervan. Vragen we ons echter af, of we daarmee veel verder gekomen zijn dan de oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS met veranderlijke  $a$  en  $b$ , dan meen ik te

<sup>1)</sup> In dit hoofdstuk is opgenomen de mededeeling uit het Nat. Lab. te Leiden aan het Internationale Koude-congres gehouden te Londen in Juni j.l., welke zal gepubliceerd worden als N°. 169e van de Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden.

mogen zeggen van niet. Ik geloof dit te kunnen gronden op het feit, dat telkens weer nieuwe toestandsvergelijkingen opduiken, die niets meer zijn dan herhalingen van vroegere, op eenigszins andere theoretische gronden afgeleid.

Een treffend voorbeeld hiervan is de vergelijking van KEYES<sup>1)</sup> van 1917, die eigenlijk in niets verschilt van de vergelijking van GOEBEL<sup>2)</sup> van 1904.

Het heeft dus geen nut, dit aantal toestandsvergelijkingen nog met eene te vermeerderen. Van veel meer belang zal het zijn, berekeningen te maken over de veranderlijkheid van de grootheden  $a$  en  $b$ , zooals J. J. VAN LAAR in zijn onlangs verschenen boek<sup>3)</sup> over de toestandsvergelijking gedaan heeft of over de grootheid  $B$  uit de reeksontwikkeling

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

zooals W. H. KEESOM<sup>4)</sup> heeft uitgevoerd op grond van de aanname van konstante elektrische dipolen of quadrupolen in de middelpunten van de molekulen.

Toch moet men zich verwonderen, dat, terwijl er zoovele toestandsvergelijkingen bestaan, er geene is, die iedereen geheel voldoet. Dit doet mij denken aan een stelling die JEANS geeft in zijn „Dynamical Theory of Gases” op pag. 11: „Given that a great number of thinkers are speculating as to the structure of matter, it is only in accordance with the laws of probability that some of them should arrive fairly near to the truth”. Keeren wij nu deze gedachtengang om en zeggen het volgende. Gegeven een groot aantal toestandsvergelijkingen, die geen van alle geheel met de werke-

<sup>1)</sup> Proc. Nad. Acad. Sér. Vol. 3 (1917) pg. 323.

<sup>2)</sup> Z. phys. Chem. 47; pg. 471. 49; pg. 129. 50; pg. 238 (1904).

<sup>3)</sup> Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten u.s.w. 1924.

<sup>4)</sup> Leiden Comm. Suppl. Nos. 24, 25, 26, 39.

lijkheid overeenstemmen, moeten wij dan niet veronderstellen, dat hunne praemissen verkeerd zijn. Zoo ja, wat zijn de grondslagen en wat kan hierin onjuist zijn?

I. Sedert ANDREWS en VAN DER WAALS zijn alle toestandsvergelijkingen gegrond op de idee van de continuïteit van den gasvormigen en vloeibaren toestand. „Hier stock ich schon!”

Moet het niet bijna een wetenschappelijke ketterij schijnen hertegen iets te willen zeggen? En toch, zou er misschien niet een weinig discontinuïteit in den, over het geheel genomen, continuen overgang schuilen? Zou het hier niet mee kunnen gaan, als met den continuen overgang in de capillaire laag tusschen vloeibare en gasvormige phase. Eerst door VAN DER WAALS en anderen als continu behandeld, schijnt deze overgang vooral na de proeven van LANGMUIR inderdaad discontinu te zijn. Zouden wij de noodzakelijkheid van het invoeren van een storingsfunctie<sup>1)</sup> in de nabijheid van het kritisch punt niet op deze manier kunnen verklaren?

Tevens wil ik hier wijzen op een onderzoek van VERSCHAFFELT<sup>2)</sup> in deze richting.

En bovendien mogen we, sedert het optreden van de quantentheorie, verwachten, dat atomen met discrete electronenbanen binnenin, naar buiten krachtvelden zullen bezitten zonder discontinuïteiten?

„Wer hilft uns weiter fort?”

II. Alle toestandsvergelijkingen blijven in vorm dezelfde voor alle stoffen. Wel is waar bevatten zij konstanten die van stof tot stof veranderen, maar toch treden zij steeds op dezelfde wijze in de toestandsvergelijking op. Dit nu zou

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N°. 104a. H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM. Die Zustandsgleichung Eine der Math. Wiss. Art. V, 10, p. 794 of Leiden Comm. Suppl. N°. 23, pg. 180.

<sup>2)</sup> Archives Néerlandaises, Série III A, tome VI, pg. 153 (1922).

alleen kunnen, als de krachtvelden om de atomen op dezelfde manier verdeeld en de atomen gelijkvormig waren.

Of ook de chemische eigenschappen een rol spelen, wil ik hier in het midden laten.

Wat kunnen we nu meer van deze toestandsvergelijkingen verwachten, dan dat ze het geen van alle verder, en vele zelfs niet eens zoo ver, zullen brengen als de wet der overeenstemmende toestanden, wat bruikbaarheid aangaat.

Na deze uiteenzetting is het wel duidelijk, waarom ik geen keuze wil doen uit bestaande toestandsvergelijkingen. Mij blijft dus niets anders over dan een reeksontwikkeling. Gebruik te maken van de reeksontwikkeling van KAMERLINGH ONNES

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}$$

leek mij niet raadzaam, omdat de dichtheden, waarmee gemeten is, niet klein genoeg zijn om de  $B$  met voldoende nauwkeurigheid te kunnen bepalen en dit dan ook invloed op de andere coëfficiënten zou hebben. Bovendien zijn zulke berekeningen tamelijk omslachtig en zou in dit geval het resultaat de moeite niet loonen, die er aan besteed werd.

## § 2. Het gedrag van stikstof volgens de wet van de overeenstemmende toestanden.

Veel eenvoudiger kan het dubbele doel, in het begin van deze paragraaf uiteengezet, bereikt worden door gebruik te maken van een bestaande reeksontwikkeling van KAMERLINGH ONNES, verkregen door combinatie van waarnemingen van AMAGAT over waterstof, zuurstof, stikstof en ether, met die van RAMSAY en YOUNG over ether en van YOUNG over isopentaaan met behulp van de wet der overeenstemmende toestanden.



De geschiktste reeksontwikkeling hierbij verkregen in gereduceerde grootheden, bleek de volgende te zijn, waarbij de termen met  $u^3$ ,  $u^5$ ,  $u^7$ ,  $u^9$  en alle hoogere machten zijn weggelaten.

$$\lambda p u = A + \frac{B}{\lambda u} + \frac{C}{\lambda^2 u^2} + \frac{D}{\lambda^4 u^4} + \frac{E}{\lambda^6 u^6} + \frac{F}{\lambda^8 u^8} \quad 1)$$

waarin

$$p = \frac{P}{P_k}, \quad u = \frac{v}{v_k}, \quad t = \frac{T}{T_k}, \quad \lambda = \frac{P_k v_k}{T_k}$$

en  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  en  $F$  functies van  $t$  zijn, en  $k$  op den kritischen toestand betrekking heeft.

Het voordeel van deze methode is, dat bij de reductieberekeningen slechts  $p_k$  en  $T_k$  gebruikt worden, die over 't algemeen nauwkeuriger bekend zijn dan  $v_k$ .

De coëfficiënten, in deze vergelijking gebruikt, zijn diegene, welke optreden in de gemiddelde gereduceerde toestandvergelijking VII. 1.

TABEL X.

Gereduceerde viriaal coëfficiënten VII. 1.	
$10^9 B$	$157.9500 t - 305.7713 - 231.8247 \frac{1}{t} - 97.5686 \frac{1}{t^3} - 4.2530 \frac{1}{t^5}$
$10^{11} C$	$66.5702 t - 66.6723 + 145.2913 \frac{1}{t} + 79.0260 \frac{1}{t^3} + 25.0946 \frac{1}{t^5}$
$10^{13} D$	$434.680 t - 131.462 - 903.004 \frac{1}{t} + 367.7055 \frac{1}{t^3} - 178.5625 \frac{1}{t^5}$
$10^{25} E$	$-1588.948 t + 5725.652 - 4331.720 \frac{1}{t} + 864.610 \frac{1}{t^3} + 40.449 \frac{1}{t^5}$
$10^{32} F$	$1685.000 t - 6477.876 + 6019.629 \frac{1}{t} - 1512.028 \frac{1}{t^3} + 144.537 \frac{1}{t^5}$

1) Leiden Comm. Suppl. N°. 23, p. 116. JEANS, On the Dynamical theory of gases, p. 152.

De temperaturen, waarbij de metingen verricht zijn, zijn gereduceerd.

TABEL XI.

$\theta$	$t$	$\log t'$
100	2.96197	0.47158
20	2.32685	0.36677
0	2.16807	0.33607
— 23.62	1.98055	0.29679
— 50.26	1.76905	0.24774
— 81.10	1.52421	0.18305
— 102.25	1.35630	0.13236
— 121.19	1.20594	0.081325
— 131.27	1.12591	0.051505
— 141.53	1.04446	0.018891
— 144.46	1.02120	0.0091096
— 146.32	1.00643	0.0027838

Met behulp van de hiervoor genoemde coëfficiënten (Tabel X) zijn de gereduceerde viriaalcoëfficiënten berekend (Tabel XII).

Bij alle getallen, voorkomende in deze en volgende tabellen, gebruikt bij de berekeningen met de reeksontwikkeling VII. 1, is de opgegeven nauwkeurigheid steeds grooter dan hier noodig was. Dit is echter gedaan met het oog op eventueel te maken berekeningen bij grootere dichtheden, waarbij dus nauwkeuriger waarden noodig zouden zijn.

TABEL XII.

Gereduceerde viriaalcoëfficiënten van stikstof volgens VII. 1.					
$\beta$	$10^8 \mathfrak{B}$	$10^{11} \mathfrak{C}$	$18^{18} \mathfrak{D}$	$10^{25} \mathfrak{E}$	$10^{32} \mathfrak{F}$
100	+ 80.0316	+ 182.7103	+ 864.5490	- 409.7629	+ 487.7988
20	- 45.6829	+ 157.3078	+ 518.4625	+ 236.0074	- 88.0061
0	- 79.9145	+ 152.9501	+ 426.8064	+ 368.4268	- 256.6374
- 23.62	- 122.6928	+ 149.5281	+ 314.9782	+ 504.1501	- 295.1612
- 50.26	- 175.2626	+ 148.9404	+ 183.1764	+ 624.6123	- 366.8746
- 81.10	- 245.1865	+ 155.4834	+ 20.7785	+ 711.6994	- 369.6678
- 102.25	- 302.4993	+ 167.8816	- 99.2152	+ 739.4824	- 328.7755
- 121.19	- 364.8301	+ 188.9867	- 216.4089	+ 726.3447	- 259.6969
- 131.27	- 404.5422	+ 206.5601	- 285.1343	+ 717.4620	- 213.7513
- 141.53	- 451.8095	+ 231.5117	- 362.9615	+ 710.1064	- 165.3293
- 144.46	- 466.9335	+ 240.3869	- 387.3321	+ 709.5180	- 152.1468
- 146.32	- 477.5093	+ 246.5130	- 403.4494	+ 709.7593	- 144.1255

Door middel van deze gereduceerde viriaalcoëfficiënten en de volgende formules, kunnen we de individueele viriaalcoëfficiënten voor een bepaald gas, volgens VII. 1, berekenen (Tabel XIII).

$$B_A = A_{A_0}^2 T_K \frac{T_K}{p_K} \mathfrak{B}; \quad C_A = A_{A_0}^3 T_K \left( \frac{T_K}{p_K} \right)^2 \mathfrak{C}; \quad D_A = A_{A_0}^4 T_K \left( \frac{T_K}{p_K} \right)^3 \mathfrak{D};$$

$$E_A = A_{A_0}^5 T_K \left( \frac{T_K}{p_K} \right)^4 \mathfrak{E}; \quad F_A = A_{A_0}^6 T_K \left( \frac{T_K}{p_K} \right)^5 \mathfrak{F}.$$

TABEL XIII.

Viriaalcoëfficiënten van stikstof volgens VII. 1.					
$\theta$	$10^3 B_A$	$10^6 C_A$	$10^{12} D_A$	$10^{18} E_A$	$10^{24} F_A$
100	+ 0.37948	+ 3.25980	+ 21.8387	- 14.6547	+ 24.6999
20	- 0.21661	+ 2.80659	+ 13.0965	+ 8.6371	- 4.4562
0	- 0.37892	+ 2.72884	+ 10.7812	+ 13.1764	- 12.9949
- 23.62	- 0.58176	+ 2.66778	+ 7.9564	+ 18.0304	- 14.9453
- 50.26	- 0.83104	+ 2.65730	+ 4.6271	+ 22.3486	- 18.5769
- 81.40	- 1.16257	+ 2.77403	+ 0.5249	+ 25.4532	- 18.7183
- 102.25	- 1.43433	+ 2.99524	- 2.5062	+ 26.4468	- 16.6477
- 121.19	- 1.72973	+ 3.37178	- 5.4665	+ 25.9769	- 13.1499
- 131.27	- 1.91817	+ 3.68532	- 7.2025	+ 25.6593	- 10.8233
- 141.53	- 2.14229	+ 4.13048	- 9.1685	+ 25.3962	- 8.3715
- 144.46	- 2.21401	+ 4.28883	- 9.7841	+ 25.3752	- 7.7040
- 146.32	- 2.26415	+ 4.39813	- 10.1911	+ 25.3838	- 7.2979

De metingen over het gas worden nu weergegeven door de reeks:

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^3} + \frac{E_A}{v_A^6} + \frac{F_A}{v_A^8}$$

waarin de index  $A$  aanduidt: de eenheid door AMAGAT ingevoerd en in het Leidsche laboratorium gebruikt.

Voor stikstof werden de volgende gegevens gebruikt:

$$A_{A_0} = 1.00043 \quad p_k = 33.490 \quad T_k = 125.96.$$

$$A_{A_T} = A_{A_0} (1 + 0.0036618 \theta).$$

De waarde 0.0036618 sluit aan bij een waarde van -273.09 voor het absolute nulpunt der temperatuur.

Als we nu op deze wijze uit de coëfficiënten de waarden van  $pv_A$  voor iedere dichtheid berekenen en deze vergelijken met de waargenomen  $pv_A$ -waarden, krijgen we afwijkingen, die we in procenten geven in de tabellen XIV.

TABEL XIVa.

$d_A$	$O - C$ in %.	$\log \lambda u$
+ 20.00° C.		
33.00	- 0.17	- 2.0940
40.00	- 0.23	- 2.1776
48.00	- 0.30	- 2.2567
54.00	- 0.33	- 2.3079
60.00	- 0.33	- 2.3537
0° C.		
35.00	- 0.19	- 2.1196
40.00	- 0.25	- 2.1776
47.00	- 0.35	- 2.2476
55.00	- 0.44	- 2.3159
60.00	- 0.49	- 2.3507
- 23.62° C.		
37.13	- 0.39	- 2.1452
39.37	- 0.44	- 2.1707
42.28	- 0.42	- 2.2016
45.88	- 0.51	- 2.2371
49.90	- 0.45	- 2.2731
51.30	- 0.52	- 2.2856
53.96	- 0.64	- 2.3076
60.93	- 0.86	- 2.3603
62.02	- 0.50	- 2.3680
69.45	- 0.68	- 2.4172

TABEL XIVb.

$d_A$	$O - C$ in %.	$\log \lambda \mu$
- 50.26° C.		
40.83	- 0.47	- 2.1865
43.16	- 0.45	- 2.2106
46.17	- 0.43	- 2.2399
50.13	- 0.65	- 2.2756
54.57	- 0.74	- 2.3125
58.69	- 0.90	- 2.3441
59.98	- 0.71	- 2.3535
65.63	- 0.89	- 2.3926
71.83	- 0.96	- 2.4318
74.63	- 1.03	- 2.4484
- 81.10° C.		
46.31	- 0.59	- 2.2412
48.72	- 0.52	- 2.2632
52.29	- 0.62	- 2.2939
56.27	- 0.70	- 2.3258
60.85	- 0.84	- 2.3598
65.34	- 0.92	- 2.3907
72.52	- 1.06	- 2.4360
73.66	- 1.03	- 2.4427
81.41	- 1.19	- 2.4862
88.96	- 1.33	- 2.5247
92.84	- 1.38	- 2.5432

TABEL XIVc.

$d_A$	$O - C$ in %	$\log \lambda \mu$
— 102.25° C.		
51.185	— 0.50	— 2.2846
53.85	— 0.46	— 2.3067
57.45	— 0.56	— 2.3348
61.77	— 0.60	— 2.3663
66.73	— 0.71	— 2.3998
72.14	— 0.84	— 2.4337
78.43	— 0.97	— 2.4700
87.38	— 1.20	— 2.5169
87.84	— 1.20	— 2.5192
98.06	— 1.36	— 2.5670
110.32	— 1.61	— 2.6182
— 121.19° C.		
56.95	— 0.28	— 2.3310
63.88	— 0.44	— 2.3808
68.275	— 0.49	— 2.4098
77.82	— 0.64	— 2.4666
82.24	— 0.65	— 2.4906
85.28	— 0.79	— 2.5064
93.91	— 0.88	— 2.5482
104.23	— 1.18	— 2.5934
108.85	— 1.25	— 2.6123
152.38	— 3.48	— 2.7584

TABEL XIVd.

$d_A$	$O - C$ in %.	$\log \lambda v$
- 131.27° C.		
60.675	+ 0.05	- 2.3585
67.74	+ 0.10	- 2.4063
72.45	- 0.13	- 2.4355
82.225	- 0.16	- 2.4905
89.44	- 0.22	- 2.5270
89.54	- 0.25	- 2.5275
97.81	- 0.37	- 2.5659
101.21	- 0.45	- 2.5807
107.57	- 0.57	- 2.6072
144.17	- 1.52	- 2.7344
171.32	- 2.31	- 2.8093
189.43	- 2.53	- 2.8529
240.8	- 4.05	- 2.9572
- 141.53° C.		
65.76	+ 0.83	- 2.3935
73.02	+ 0.83	- 2.4389
77.68	+ 0.79	- 2.4685
87.59	+ 0.73	- 2.5180
94.66	+ 0.66	- 2.5517
98.72	+ 0.55	- 2.5699
102.53	+ 0.55	- 2.5864
111.40	+ 0.37	- 2.6224
140.40	- 0.37	- 2.7229
178.56	- 1.34	- 2.8273
231.2	- 2.72	- 2.9395
288.7	- 3.36	- 3.0360
347.2	- 0.59	- 3.1161



TABEL XIVe.

$d_A$	$O - C$ in %.	$\log \lambda \bar{u}$
-- 144.46° C.		
67.15	+ 1.30	- 2.4026
74.51	+ 1.14	- 2.4477
79.53	+ 1.14	- 2.4760
89.26	+ 1.09	- 2.5260
96.25	+ 1.07	- 2.5589
103.22	+ 0.92	- 2.5893
104.32	+ 0.94	- 2.5939
112.65	+ 0.79	- 2.6273
136.96	+ 0.02	- 2.7121
183.40	- 1.14	- 2.8389
238.6	- 1.94	- 2.9532
299.4	- 2.29	- 3.0518
348.8	- 0.60	- 3.1181
-- 146.32° C.		
68.62	+ 1.35	- 2.4120
71.54	+ 1.49	- 2.4300
76.03	+ 1.46	- 2.4565
80.82	+ 1.49	- 2.4830
90.51	+ 1.44	- 2.5322
97.17	+ 1.70	- 2.5630
105.14	+ 1.28	- 2.5973
105.23	+ 1.31	- 2.5976
113.48	+ 1.17	- 2.6304
137.10	+ 0.66	- 2.7025
178.80	- 0.58	- 2.8279
250.3	- 1.27	- 2.9740
252.5	- 1.25	- 2.9778
253.9	- 1.25	- 2.9802
256.6	- 1.19	- 2.9848
294.3	- 0.96	- 3.0443
318.4	- 0.61	- 3.0785
344.5	+ 0.51	- 3.1127

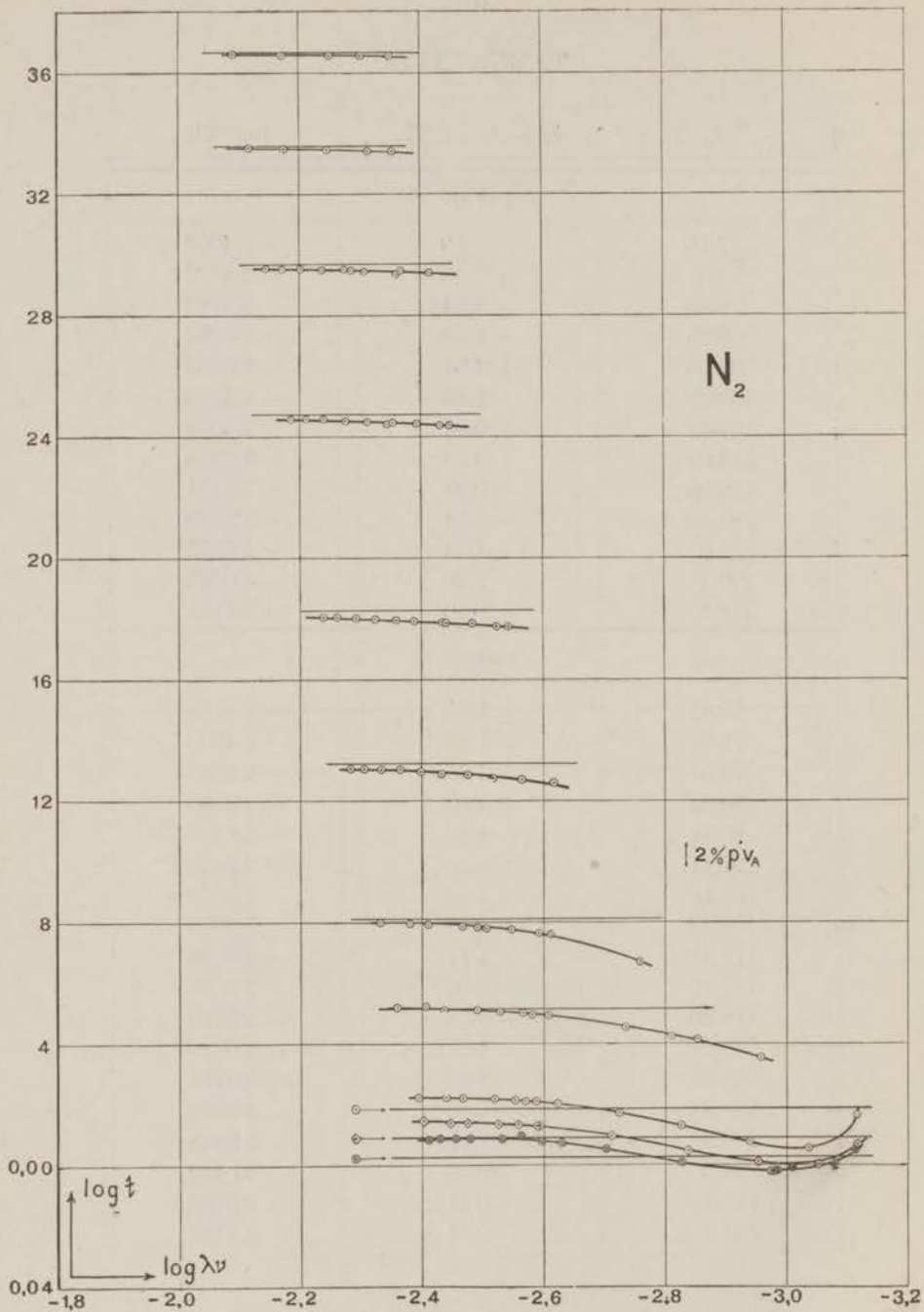


Fig. 12

De afwijkingen zijn functies van  $\log t$  en  $\log \lambda u$ . Als men ze dus uitzet als functies van deze beide, krijgt men een afwijkings-oppervlak. Om hiervan gebruik te kunnen maken, is het noodzakelijk een figuur in een plat vlak te hebben. Bij de verkregen  $\log t$ -waarden zijn nu doorsneden, evenwijdig de  $\log \lambda u$ -as aangebracht en deze zijn neergeslagen, zoodat ze in het  $\log t$ — $\log \lambda u$ -vlak liggen. Met uitzondering van de systematische fouten, voorkomende in de metingen, kan men nu uit deze figuur (fig. 12) de nauwkeurigheid van de waarnemingen opmaken.

Opmerkenswaardig is het, dat de afwijkingskrommen een bocht vertoonen in de nabijheid van de kritische dichtheid en temperatuur. Bij de drie nabij elkaar gelegen temperaturen ziet men nu het minimum van deze bocht zich verplaatsen naar grootere negatieve  $\log \lambda u$ -waarden, dus naar grootere dichtheden.

Vermoedelijk zullen bij hogere temperaturen dergelijke bochten ook voorkomen, hoewel dit uit de figuur niet op te maken is. Wel is echter gevonden bij een berekening met de punten door BRIDGMAN waargenomen bij  $68^\circ$  C. bij zeer groote dichtheden, dat de afwijkingskromme hier van onderen komende, de 0-as snijdt bij het gaan naar grootere negatieve  $\lambda u$ -waarden, terwijl in het gebied van de kleine dichtheden de afwijkingskromme een dalend verloop heeft.

Door gebruik te maken van tabel XV, die de gereduceerde viriaalcoëfficiënten VII. 1 geeft, voor zoover ze nu berekend zijn, kan men berekeningen als hier voor stikstof gemaakt zijn, ook voor andere gassen uitvoeren.

Bij vergelijking van de afwijkingen door argon<sup>1)</sup>, zuur-

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 120.

TABEL XV.

Gereduceerde viriaalcoëfficiënten volgens VII. 1.					
t	10 <sup>8</sup> B	10 <sup>11</sup> C	10 <sup>18</sup> D	10 <sup>25</sup> E	10 <sup>32</sup> F
2.96197	+ 80.0316	+ 182.7103	+ 864.5490	- 409.7629	+ 487.7988
2.70792	+ 31.3925	+ 171.4009	+ 729.4421	- 132.9233	+ 232.7888
2.32685	- 45.6829	+ 157.3078	+ 518.4625	+ 236.0074	- 88.0061
2.16807	- 79.9145	+ 152.9501	+ 426.8064	+ 368.4268	- 256.6374
1.98055	- 122.6928	+ 149.5281	+ 314.9782	+ 504.1501	- 295.1612
1.94809	- 130.4192	+ 149.1768	+ 294.906	+ 525.068	- 304.714
1.81274	- 163.9322	+ 148.7011	+ 210.965	+ 602.927	- 349.156
1.76905	- 175.2626	+ 148.9404	+ 183.1764	+ 624.6123	- 366.8746
1.52421	- 245.1865	+ 155.4834	+ 20.7785	+ 711.6994	- 369.6678
1.51060	- 254.3497	+ 156.1858	+ 11.3575	+ 713.8610	- 367.8568
1.42960	- 276.2344	+ 161.3786	- 45.744	+ 726.758	- 315.586
1.35630	- 302.4993	+ 167.8816	- 99.2152	+ 739.4824	- 328.7755
1.25144	- 344.5202	+ 181.2329	- 179.6156	+ 730.1730	- 283.4367
1.23491	- 351.7351	+ 183.8914	- 192.827	+ 728.905	- 275.052
1.20594	- 364.8301	+ 188.9867	- 216.4089	+ 726.3447	- 259.6969
1.13229	- 401.1629	+ 204.9426	- 279.429	+ 718.185	- 217.527
1.12591	- 404.5422	+ 206.5601	- 285.1343	+ 717.4620	- 213.7513
1.10605	- 415.3466	+ 211.8835	- 303.2287	+ 715.2775	- 201.8749
1.08337	- 428.2225	+ 218.5252	- 324.526	+ 712.924	- 188.278
1.05736	- 443.7647	+ 226.9639	- 349.9238	+ 710.8687	- 172.8485
1.05735	- 443.7687	+ 226.9658	- 349.932	+ 710.824	- 173.309
1.04446	- 451.8095	+ 231.5117	- 362.9615	+ 710.1064	- 165.3293
1.04368	- 452.3036	+ 231.7951	- 364.527	+ 710.062	- 164.873
1.03863	- 455.5235	+ 233.6520	- 368.963	+ 709.848	- 161.956
1.03140	- 460.2002	+ 236.3824	- 376.5015	+ 709.6820	- 157.8586
1.02151	- 466.7229	+ 240.2598	- 386.995	+ 709.522	- 152.325
1.02120	- 466.9335	+ 240.3869	- 387.3321	+ 709.5180	- 152.1468
1.01821	- 468.9390	+ 241.5954	- 390.5533	+ 709.3609	- 150.4971
1.01460	- 471.3768	+ 243.0743	- 394.458	+ 709.558	- 148.525
1.01185	- 473.2481	+ 244.2166	- 397.4682	+ 709.6438	- 147.0343
1.00816	- 475.7845	+ 245.7757	- 401.537	+ 709.691	- 145.031
1.00643	- 477.5093	+ 246.5130	- 403.4494	+ 709.7593	- 144.1255
0.94729	- 521.22 33	+ 275.6262	- 474.463	+ 717.856	- 116.372
0.88596	- 575.5943	+ 315.9123	- 563.963	+ 746.022	- 100.057
0.81971	- 647.7457	+ 376.4273	- 691.646	+ 817.801	- 107.742

stof<sup>1)</sup> en stikstof vertoond, ziet men dat geen principieele verschillen optreden, zoodat men ook daar wel kan verwachten, dat bovenvermelde bochten zouden optreden bij grootere  $\log \lambda\mu$ -waarden.

### § 3. Een isopykne van stikstof.

Met behulp van de afwijkkingskrommen van de gemiddelde toestandsvergelijking VII.1 is het nu mogelijk met groote nauwkeurigheid een of meerdere isopyknen<sup>2)</sup> van stikstof te berekenen. Door mij werd slechts een uitgekozen, n.l. die, waarbij  $d_{,1} = 69$ , omdat deze zich over het grootste gebied kan uitstrekken, n.l. van  $-146^{\circ}.32$  C. tot  $+100^{\circ}$  C.

Wel waren nog metingen tot  $400^{\circ}$  C. en 75 M. kwikdruk onlangs gepubliceerd door HOLBORN en OTTO (zie Hoofdstuk II, § 5), maar daarbij werd de dichtheid 69 niet bereikt.

Over de vorm der isopyknen kan het volgende gezegd worden.

Oorspronkelijk door v. d. WAALS voor rechtlijnig gehouden, werd door SYDNEY YOUNG en KEESOM uit hun metingen afgeleid, dat voor gassen de isopyknen naar den kant der temperatuuras concaaf of convex zijn, al naar de dichtheid kleiner of grooter is dan een dichtheid, die weinig van de kritische verschilt.

Later werd door WEISS verondersteld, dat de isopyknen uit rechte stukken bestaan, die met een knik in elkaar overgaan. Deze theorie is echter door de metingen van PENNING, vermeld in zijn bekroond antwoord op een prijsvraag over den vorm der isopyknen<sup>3)</sup>, voldoende weerlegd.

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 169.

<sup>2)</sup> Lijnen van konstante dichtheid, ook wel isometrische lijnen, isoperen of isochoren genoemd. Leiden Comm. Suppl. N<sup>o</sup>. 23, pg. 140.

<sup>3)</sup> Opgenomen in zijn proefschrift (Leiden 1923).

Jammer genoeg evenwel bestond het meest sprekend voorbeeld door WEISS aangevoerd, uit isopyknen van lucht en daarom werd aan de weerlegging hiervan de meeste zorg besteed. Het is daarom misschien niet overbodig nog eens het verloop van een isopykne van een enkelvoudige stof na te gaan. Het lijkt mij echter niet gewenscht dezelfde methode te volgen als PENNING, omdat het mij beter toeschijnt den vorm van de afwijkingskromme zoo te bepalen, dat hier tevens het verloop van de isopykne zelf uit volgt en niet alleen, dat deze afwijkt van een rechte of een geknikte rechte. Bovendien hebben de afwijkingskrommen van PENNING, hoewel zeer geschikt voor het doel, dat hij zich gesteld had, het bezwaar dat de absolute waarden van het verschil tusschen den waargenomen druk en den druk berekend uit de rechte lijn, bij de lage en hooge temperaturen niet dezelfde relatieve waarden hebben.

Door mij werd nu de volgende methode gebruikt.

Bij de dichtheid 69 werd bij elke meettemperatuur van  $-146^{\circ}.32$  C. tot  $+20^{\circ}$  C. de  $pv_A$ -waarde berekend, door gebruik te maken van de in de vorige paragraaf berekende afwijkingskrommen en hieruit werd de druk berekend. Tevens werden de punten voor  $0^{\circ}$  C. en  $20^{\circ}$  C. berekend uit de formules (Hoofdstuk II, § 5). De verschillen tusschen de  $pv_A$ -waarden, volgens beide methoden berekend, bedragen minder dan  $\frac{1}{2000}$ .

Men verkrijgt nu de volgende tabel XVI.

TABEL XVI.

$\theta$	$T$	$pv_A$	$p$
- 146.32	126.77	0.3335	23.01
- 144.46	128.63	.3427	23.65
- 141.53	131.56	.3566	24.61
- 131.27	141.82	.4046	27.92
- 121.19	151.90	.4508	31.10
- 102.25	170.84	.5368	37.04
- 81.10	191.99	.6303	43.49
- 50.26	222.83	.7644	52.74
- 23.62	249.47	.8804	60.75
0	273.09	.9816	67.73
20	293.09	1.0670	73.62

Daar nu te verwachten is, dat bij hogere temperaturen de isopykne in een rechte lijn overgaat, werd een rechte

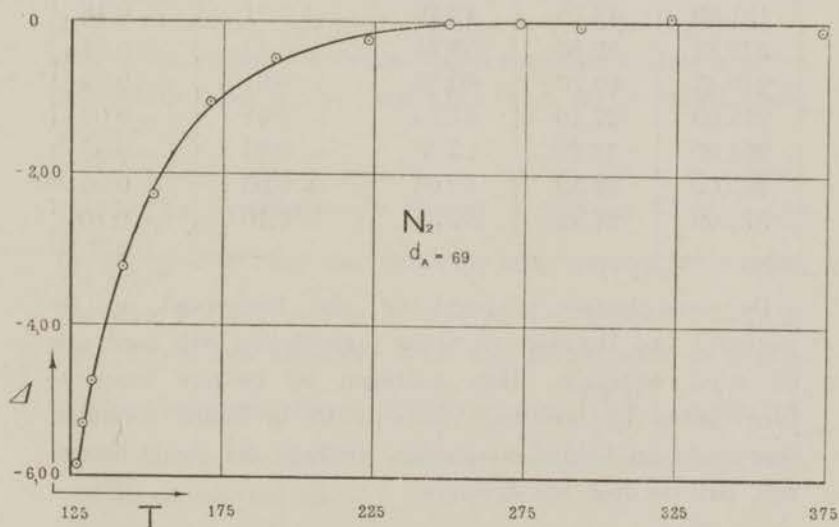


Fig. 13.

bepaald, die zich bij de hoogere temperaturen zoo goed mogelijk bij de waarnemingen aansluit. De afwijkingen van deze rechte werden berekend eerst in absolute waarde en daarna in procenten en deze laatste uitgezet als functie van  $T$ .

We krijgen dan het volgende overzicht (Tabel XVIIa). De gebruikte rechte lijn wordt voorgesteld door:

$$p = 0.29658 T - 13.23.$$

TABEL XVIIa.

$T$	$p_{\text{berék.}}$	$p_{\text{waargen.}}$	$p_w - p_b = \Delta$	$\Delta$ in %.
126.77	24.36	23.01	- 1.35	- 5.87
128.63	24.91	23.65	- 1.26	- 5.32
131.56	25.78	24.61	- 1.17	- 4.75
141.82	28.82	27.92	- 0.80	- 3.23
151.90	31.81	31.10	- 0.71	- 2.28
170.84	37.43	37.04	- 0.39	- 1.05
191.99	43.70	43.49	- 0.21	- 0.48
222.83	52.86	52.74	- 0.12	- 0.24
249.47	60.76	60.75	- 0.01	- 0.02
273.09	67.76	67.75	- 0.01	- 0.02
293.09	73.69	73.65	- 0.04	- 0.06
323.09	82.59	82.64	+ 0.05	+ 0.06
373.09	97.42	97.32	- 0.10	- 0.10

De twee laatste temperaturen zijn toegevoegd uit de metingen van HOLBORN en OTTO<sup>1)</sup> en sluiten zich goed aan bij mijne metingen. Hun metingen bij hoogere temperaturen geven bij inzetten van  $d_A = 69$  in hunne formules, omgewerkt op Leidsche eenheden, drukken die steeds hoger zijn, dan de door hen bereikte.

<sup>1)</sup> Zie Hoofdstuk II § 4.



We kunnen dus over deze afwijkingen weinig met zekerheid zeggen, hoewel ze een systematisch verloop hebben, daar de extrapolatie bij de hoogste temperatuur zelfs bijna gelijk is aan de hoogste gemeten druk, dus bijna 90 atm.

Volledigheidshalve geef ik hier de resultaten; deze zijn echter niet in de figuur uitgezet.

TABEL XVIIIb.

$T$	$p_{ber}$	$p_{(extrap. H. \& O.)}$	$\Delta$	$\Delta$ in %.
423.09	112.25	111.95	— 0.30	— 0.27
473.09	127.08	126.53	— 0.55	— 0.43
573.09	156.74	155.39	— 1.35	— 0.87
673.09	186.40	184.42	— 1.98	— 1.07

Wanneer we nu bedenken, dat de punten van HOLBORN en OTTO worden voorgesteld door reeksontwikkelingen, waarin bij groote dichtheden een positieve term zou moeten bijkomen<sup>1)</sup>, dan zullen wij kunnen verwachten dat de door extrapolatie berekende drukken iets te klein zijn. De  $\Delta$  zal in werkelijkheid kleiner zijn.

Het verloop van de isopykne is dus zoo, dat ze eerst gaat volgens het criterium van SYDNEY YOUNG en KEESOM, dus  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v < 0$ , maar daar we toch zeker verwachten moeten, dat voor  $T=0$   $p=0$  en de formule  $p=0.29658 T - 13.23$  voor  $T=0$  een negatieve druk zou geven, moet er ergens nog een buigpunt zijn en het teeken van  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$  omkeeren. (Zie hierover tevens het reeds eerder genoemde boek van VAN LAAR, pg. 109 enz.).

<sup>1)</sup> Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 71.

Berekenen we de coëfficiënt van  $T$  uit de ideale gaswet, dan vinden we  $\frac{R}{v} = \frac{69}{273.09} = 0.25266$ . Houden we echter ook rekening met het eigen volumen der molekulen, gebruiken de toestandsvergelijking van v. D. WAALS, en willen wij vinden  $\frac{R}{v-b} = 0.29658$ , dan komt dit overeen met  $b$  ongeveer gelijk  $\frac{1}{7}$  van het volume, wat niet onredelijk schijnt.

Daar het stuk, dat de raaklijn aan de isopykne afsnijdt van de  $p$ -as, beantwoordt aan den term  $\frac{a}{v^2}$  uit de vergelijking van v. D. WAALS, zou men uit het verloop der isopykne kunnen verwachten, dat bij hoogere temperaturen, in dit geval boven  $T = 2 T_k$  ongeveer, de aantrekking niet meer afhankelijk van de temperatuur is, maar constant wordt, terwijl ze bij lagere temperaturen snel zou toenemen. Zeker is evenwel, dat de aantrekking bij de hoogere temperaturen veel minder sterk verandert, dan bij de lagere temperaturen.

## HOOFDSTUK IV.

### MENGSELS VAN ZUURSTOF EN STIKSTOF <sup>1)</sup>.

#### § 1. Inleiding.

Het doel van dit onderzoek was het bepalen van de kritische kromme van zuurstof-stikstofmengsels en het meten van enkele isothermen in de nabijheid van het kritisch gebied. Onderzocht werden mengsels met 50 en 75 volumepercenten zuurstof. Tegelijkertijd werden nauwkeurige metingen gedaan over het verloop van de retrograde condensatie <sup>2)</sup>, vooral bij het 50 % mengsel. Dit verloop blijkt geheel overeen te komen met hetgeen vroeger door VERSCHAFFELT <sup>3)</sup>, CAUBET <sup>4)</sup> en KEESOM <sup>5)</sup> is waargenomen bij hogere temperaturen. Evenals door de metingen over lucht reeds is aangetoond, werd hier bevestigd gevonden, dat de kritische kromme zeer weinig van een rechte lijn afwijkt, terwijl beide kritische konstanten een bijna lineaire functie van de samenstelling bleken te zijn. Bij het onderzoeken van mengsels bij temperaturen, lager dan het smeltpunt van kwik, doen zich verschillende moeilijkheden voor. Deze hadden zich dan ook reeds voorgedaan

<sup>1)</sup> In dit Hoofdstuk is opgenomen Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 161.

<sup>2)</sup> Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 4, 8, 11. J. P. KUENEN, Handbuch Ang. Phys. Chem. IV (1906) en VAN DER WAALS—KOHNSTAMM II, pg. 224 en volg.

<sup>3)</sup> Dissertatie. Leiden (1899).

<sup>4)</sup> Z. Phys. Chemie (1902) 40, pg. 303.

<sup>5)</sup> Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 88.

bij het onderzoek van KUENEN en CLARK<sup>1)</sup> over de nauwkeurige bepaling van de kritische constanten van lucht; een onderzoek waaraan ik voortdurend heb meegewerkt en waarbij ik de noodige ervaring had opgedaan om bovenstaande metingen te verrichten. Al deze moeilijkheden vinden hun oorsprong in de omstandigheid, dat het mengsel niet in zijn geheel kan afgekoeld worden tot een lage temperatuur, wanneer we tenminste de mogelijkheid willen openlaten — en dit is natuurlijk een voorwaarde van essentieel belang bij de hier beschouwde proeven — om het volume van de stof geleidelijk te kunnen veranderen. Ongelukkig genoeg kennen wij geen stof, die bij deze lage temperaturen de rol speelt van het kwik bij de hogere, n.l. van het afsluiten van een bepaalde hoeveelheid stof in een veranderlijk volume. Dientengevolge is het noodig het mengsel saam te persen in een klein reservoir met dezelfde piezometermethode, als voor een zuivere stof gebruikt wordt, zoodat elk oogenblik een ander breukdeel van de totale hoeveelheid stof in de proefbuis, die afgekoeld is tot de lage temperatuur, aanwezig is. Met zuivere stoffen levert dit geen principieele moeilijkheid op; door bepaling van de hoeveelheid stof in het gedeelte van den piezometer, dat zich buiten den cryostaat bevindt, kan de hoeveelheid in de proefbuis gevonden worden door aftrekking van de totale hoeveelheid, zelfs wanneer de stof gedeeltelijk vloeibaar geworden is. Bij mengsels is dit echter in 't geheel niet het geval. Bij condensatie van een mengsel ontstaan telkens mengsels van verschillende samenstelling; in een serie metingen, waarin wij het mengsel afwisselend samenpersen en zich laten ontspannen, zal de gemiddelde samenstelling van het mengsel in de proefbuis spoedig verschillend zijn van die van het geheel en de

---

1) Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 150b.

waarnemingen verliezen alle beteekenis, daar zij betrekking hebben op mengsels van onbekende en veranderlijke samenstelling. Wanneer bijvoorbeeld een mengsel van zuurstof en stikstof, zooals in deze onderzoekingen is vloeibaar gemaakt en weer verdampt, kookt eerst hoofdzakelijk de stikstof weg en verdwijnt uit de proefbuis, terwijl het achterblijvende mengsel rijker en rijker aan zuurstof wordt, zoodat de samenstelling in het geheel niet meer dezelfde is, als die van het oorspronkelijke mengsel.

Voor de waarnemingen moet daarom de volgende algemeene regels opgesteld worden:

- 1°. Vergroot nooit het volume, wanneer eenmaal condensatie is ingetreden<sup>1)</sup>.
- 2°. Verlaag de drukking tot de normale, vóórdát een nieuwe serie metingen bij dezelfde of een andere temperatuur moet begonnen worden en comprimeer het mengsel verscheidene malen tot een drukking van 5 à 10 atmosferen. Anders zal ten gevolge van de langzame diffusie in de capillaire verbindingsbuizen met de eigenlijke piezometerbuis, een mengsel met hooger kookpunt in de proefbuis achter blijven, zoodat de daarop volgende waarnemingen noodzakelijk onnauwkeurig moeten zijn.

Ook de roerinrichting binnen de proefbuis leverde moeilijkheden op. Zooals bekend is, moet bij waarnemingen in de nabijheid van het kritisch punt steeds geroerd worden, om de verdragingsverschijnselen te ontgaan<sup>2)</sup>. Doet men waarnemingen bij temperaturen, waarbij geen cryostaat noodig is, dan levert het roeren geen moeilijkheid op. Dit geschiedt

1) In de nabijheid van het plooi punt, waar de twee fasen bijna dezelfde samenstelling hebben, leveren kleine expansies geen bezwaar op.

2) Zie KUENEN Handbuch pg. 62.

door een stukje week ijzer in een glazen hulsje, dat zich binnen de proefbuis bevindt, op en neer te bewegen door middel van een, met de hand te bewegen electromagneet buitenom de proefbuis. Tengevolge van de wijdte van een cryostaat, zou men dus een groote electromagneet noodig hebben. Bovendien zou het moeilijk zijn, bij het roeren dezen electromagneet op en neer te bewegen zonder gevaar voor den cryostaat. Bij de metingen van KUENEN en CLARK werd nu gebruik gemaakt van een reservoirtje met roerinrichting, vroeger door CROMMELIN <sup>1)</sup> gebruikt bij zijn onderzoekingen over Argon. Hierbij is het stukje week ijzer, waarop de roermagneet werkt, geplaatst in een verwijding boven in de glascapillair van het kleine reservoirtje; aan dit stukje ijzer is door middel van een lange glasdraad, die binnen de glascapillair naar beneden loopt, het roerdertje in de proefbuis bevestigd. Om deze reden moet de glascapillair betrekkelijk wijd zijn en dit geeft gevaar voor diffusie tusschen de verschillende mengsels in de capillair binnen en buiten den cryostaat. Dit maakt de dichtheidsbepalingen zeer <sup>2)</sup> onzeker. Ook gebeurde het meer dan eens, dat deze roerder bleef steken door de groote buigzaamheid van de glasdraad en misschien door mikroskopische afzetsels van vaste stoffen.

Daarom werd een nieuwe roerinrichting gemaakt, die steeds zeer goed voldaan heeft en die in het volgende zal beschreven worden. De piezometer werd daardoor tevens geschikt om isothermen te meten.

## § 2. Bereiding van de mengsels.

De zuurstof werd bereid uit zuiver kaliumpermanganaat <sup>3)</sup> en de stikstof, zooals in Hoofdstuk II, pg. 1 is aangegeven.

1) Leiden Comm. N°. 115, § 2.

2) Leiden Comm. N°. 150b pg. 58.

3) Leiden Comm. N°. 145b en Diss. KUYPERS.

Om de mengsels te bereiden, werd een eenvoudig mengtoestel gebruikt, hoofdzakelijk bestaande uit twee bollen, waarvan de eene, van ongeveer 1 liter inhoud, omgeven was door een watermantel. Hierin werden de te mengen gassen afgemeten, met behulp van een open manometerbuis, daar het zoodoende mogelijk was druk, volume en temperatuur te bepalen. De gassen werden daarna gemengd in een bol van ongeveer 2 liter inhoud.

Met behulp van driewegkranen konden de bollen, al naar vereischt werd, in verbinding gebracht worden met elkaar, met den gasvoorraad, met den te vullen piezometer, of met een vacuumpomp. Bij het meten van de relatieve hoeveelheden van de gassen, die gemengd moesten worden, werd het kwik altijd gebracht tot een merk op den steel onder de meetbol, waarna de druk, onder inachtneming van den barometerstand, met een kathetometer werd afgelezen, terzelfder tijd dat de temperatuur van het waterbad werd opgenomen.

Gebruikt werden de volgende mengsels:

Het zoogenaamde „mengsel met 50 % zuurstof” bevatte:

	Volumenprocenten.	Gewichtsprocenten.
Zuurstof ..	50.29	53.61
Stikstof ....	49.71	46.39

Het zoogenaamde „mengsel met 75 % zuurstof” is tweemaal bereid en bevatte:

Voor de isotherm van 20° C.:

	Volumenprocenten.
Zuurstof . . . . .	75.18
Stikstof . . . . .	24.82

Voor de metingen bij lage temperaturen:

	Volumenprocenten.	Gewichtsprocenten.
Zuurstof . . . .	75.10	77.50
Stikstof . . . . .	24.90	22.50

Voor de verschillende berekeningen, hiervoor en later hiermee verricht, zijn gebruikt de volgende grootheden:

	Dichtheid.	Atoomgewicht.
Zuurstof . . . .	0.00142892 <sup>1)</sup>	16.000
Stikstof . . . . .	0.0012507 <sup>2)</sup>	14.007 <sup>3)</sup>

### § 3. Gebruikte toestellen.

#### a. De piezometer.

Hiervoor werd het gewone type van piezometer van het Laboratorium te Leiden gebruikt. Het volumen van het groote reservoir was ongeveer 500 cm<sup>3</sup>. en dat van het kleine reservoir ongeveer 1 cm<sup>3</sup>. Het laatste verschilde in vorm van dat gebruikt in Comm. N<sup>o</sup>. 150*b*, teneinde de andere roermethode te kunnen volgen, bij welke men de daar vermelde moeilijkheden vermijdt. Het reservoirtje bestond deze keer uit een capillair *C*, lang ongeveer 50 cm., met een inwendige doorsnede van 0.2 mm., en een cilindrisch gedeelte *R*, van ongeveer 10 cm. lang, dat aan het ondereinde zorgvuldig bolvormig was afgerond, zoodat de roerder *r* (een kort stukje week ijzer in een glazen buisje) er in paste zonder schadelijke ruimte over te laten. Op den wand van het cilindrische gedeelte *R* was een verdeling aangebracht,

1) J. J. v. LAAR l. c. pg. 10.

2) MOLES. J. ch. phys. 19 pg. 283 (1922).

3) J. J. v. LAAR l. c. pg. 46.



en daar de doorsnede van  $R$ , en het volumen van den roerder  $r$ , door voorafgaande calibratie bekend waren, was het mogelijk, wanneer zich in het reservoirtje een hoeveelheid vloeistof vormde, daarvan het volumen te schatten. Het reservoir is, nadat het voltooid was, nog eens als geheel gecalibreerd.

*b. De manometer.*

De drukken werden, evenals bij de vorige metingen, afgelezen op den gesloten manometer M. 60. Voor de verbindingen van den piezometer en den manometer kan verwezen worden naar de Comm. N<sup>o</sup>. 97a. (Plaat I).

*c. De cryostaat.*

De cryostaat bevatte, behalve he kleine reservoir  $R$ , twee platina weerstands-thermometers  $W$ , om de temperatuur af te lezen, een roerder  $B$ , voor het vloeistofbad, (in dit geval ethyleen), en de gebruikelijke hulp-capillair  $H$ <sup>1)</sup>; bovendien de noodige buizen  $V$  voor het inbrengen en verwijderen van het ethyleen.

1) Hoofdstuk II § 6.

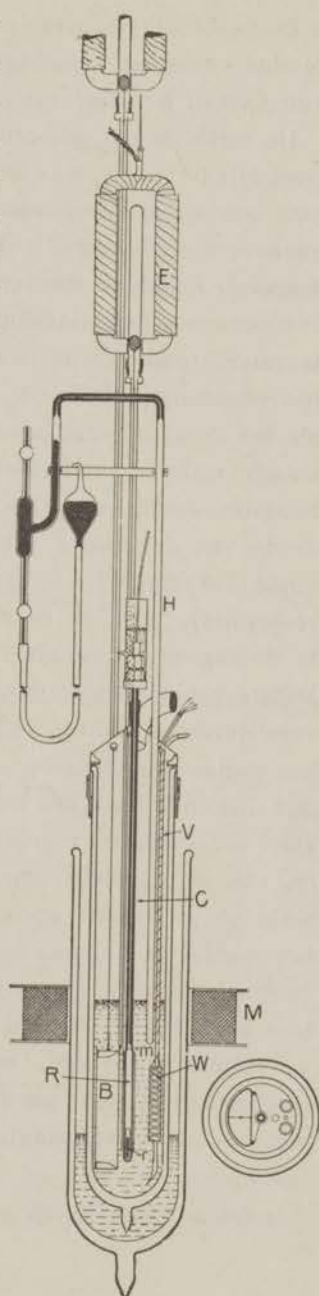


Fig.14.

De verbindingen, vereischt voor het regelen van den druk in den cryostaat zijn afgebeeld op bovengenoemde plaat I van Comm. N<sup>o</sup>. 97a.

De methode om gas- en vloeistofphase binnen het kleine reservoir te roeren, was de volgende: rondom het reservoirtje was een week-ijzeren manteltje gemaakt, dat vertikaal op en neer kon bewogen worden door middel van een electromagneet *E* boven den cryostaat, op dezelfde wijze als de roerder van het vloeistofbad van den cryostaat. In den laagsten stand van het manteltje *m* (dat dezelfde lengte als het reservoirtje *R* heeft, en ongeveer driemaal zoo lang is als het roerdertje *r*), was de onderkant hiervan op gelijke hoogte met den onderkant van het reservoirtje *R*; in den hoogsten stand van *m*, was de onderkant ervan ruim twee derde van de hoogte van het reservoirtje *R* gestegen. Ten einde het mogelijk te maken de geheele lengte van het reservoirtje goed te overzien, waren twee spleten gemaakt in de tegenovergestelde zijden van het manteltje *m* en dit laatste zoo geplaatst dat zij op één lijn waren met de onverzilverde strooken van de vacuumglazen. Rondom het buitenglas was een ringvormige electro-magneet *M* geplaatst met den onderkant iets boven den top van het reservoirtje *R*. Door een geschikte regeling van den stroom in dezen magneet en van het gewicht van het ijzeren manteltje *m*, was het mogelijk dit laatste op te heffen en te laten zakken, zoodat het roerdertje *r* binnen in het reservoirtje werd meegenomen; hiermede konden gas- en vloeistofphase in het reservoirtje zeer bevredigend geroerd worden. Met de roermethode, door VAN ELDIK<sup>1)</sup> gevolgd, was er dus dit verschil, dat hij electromagneet en manteltje gelijk bewoog en bij mijn methode de electromagneet een vasten stand had. Zooals

1) Leiden Comm. N<sup>o</sup>. 39.

reeds gezegd, is dit van groot belang, omdat het bewegen van den zwaren electromagneet gevaar voor het vacuümglas van den cryostaat zou kunnen opleveren.

#### § 4. Isothermen bij 20° C.

Voordat het werk bij lage temperaturen begonnen werd, zijn isothermen bepaald voor de twee mengsels waarover metingen zijn verricht. Dit geschiedde met een piezometer met groot reservoir van 600 cm<sup>3</sup>. en een klein reservoir van 5 cm<sup>3</sup>. Bij het bepalen van de isotherme van 20° C. voor het mengsel van 75 % zuurstof met dezen piezometer ontstond een lek; tengevolge van dit lek kon alleen het normaalvolumen, bepaald aan het einde van de meting, voor de

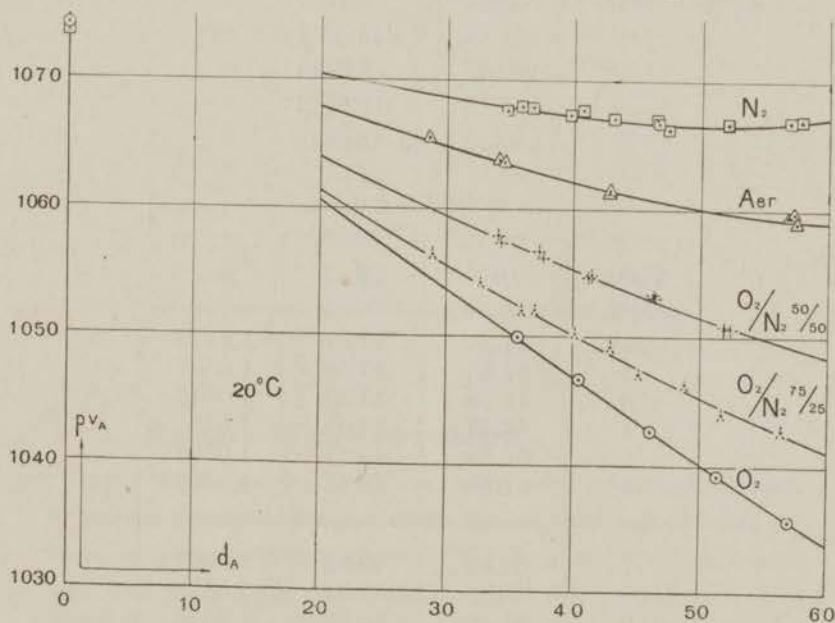


Fig. 15.

berekening gebruikt worden. Ter meerdere zekerheid werd voor dit mengsel nog een serie punten bij 20° C. gemeten

met den in het kritisch gebied gebruikten piezometer. De overeenstemming van beide metingen is bevredigend. Beide isothermen werden met die van zuurstof en stikstof, benevens die van lucht uit de metingen van PENNING in een grafiek vereenigd (Fig. 14).

De waarden van de uitzettingscoëfficiënt

$$\alpha = \frac{1}{v_A} \left[ \left( \frac{\partial v_A}{\partial t} \right)_p \right]_0^{20}$$

vereischt bij de berekeningen van de isothermen voor de mengsels werden geïnterpoleerd, als lineaire functies van de samenstelling voor de zuivere gassen. De fout hierdoor gemaakt is te verwaarloozen.

*Mengsel met 50 % zuurstof.*

N o r m a a l v o l u m i n a .

Voor . . . 535.98

Na . . . 536.13

Gemiddelde 536.06

M e t i n g e n .

Punt.	$p$	$d_A$	$pv_A$
1	34.24	32.39	1.0573
2	37.55	35.56	1.0561
3	41.39	39.25	1.0548
4	46.41	44.07	1.0531
5	51.88	49.37	1.0508
6	51.85	49.35	1.0507
7	52.35	49.82	1.0507
8	46.25	43.91	1.0533
9	41.12	38.99	1.0546
10	37.28	35.28	1.0567
11	34.03	32.17	1.0579

Mengsel met 75 % zuurstof.

Normaalvolumen voor serie I.

513.89

Normaalvolumina voor serie II.

Voor . . . 527.45

Na . . . 527.65

Gemiddelde 527.55

Metingen.

Punt.	$p$	$d_A$	$p_{vA}$
I. 1	51.68	49.49	1.0441
2	45.18	43.15	1.0471
3	40.12	38.20	1.0503
4	35.91	34.14	1.0520
5	32.69	31.01	1.0542
6	28.89	27.34	1.0564
II 1	36.91	35.08	1.0521
2	42.90	40.89	1.0492
3	48.79	46.63	1.0464
4	56.40	54.08	1.0429

§ 5. Metingen bij lage temperaturen.

Isothermen werden bepaald over een gebied, ongeveer 6 graden boven de temperatuur van het kritisch gebied en naar beneden zoo laag uitgestrekt als de volumeverhoudingen van den piezometer toestonden, d.w.z.  $8\frac{1}{2}$  graad voor het 50 % mengsel, en  $2\frac{1}{2}$  graad voor het 75 % mengsel onder hun respectieve kritische raakpunten. De temperatuurintervallen varieerden van 5 graden, ver van het kritisch

gebied, tot  $\frac{1}{20}$  graad of nog minder, in de nabijheid er van. De dichtheid van het gas in de glascapillair werd berekend met behulp van de wet der overeenstemmende toestanden uit de dichtheden van Argon. Wanneer slechts 1 phase aanwezig was, werden drukafstanden genomen van de orde van 2—3 atmosferen; wanneer er echter twee aanwezig waren en dicht bij het kritisch gebied, werden zij verminderd tot enkele tienden van een atmosfeer en soms werd de stijging bij nog kleinere stappen tot stand gebracht. Zoodra twee fasen aanwezig zijn, wordt het evenwicht buitengewoon gevoelig voor de kleinste veranderingen in druk of temperatuur en juist daarom moeten de grootheden, die de evenwichtsvoorwaarden bepalen, zoo constant mogelijk gehouden worden. In het kritisch gebied zal een verandering van een honderdsten graad in temperatuur, het kwik in den steel met millimeters doen rijzen of dalen. Terwijl de eindpunten van de condensatie nog tamelijk nauwkeurig konden worden waargenomen, tenminste wanneer de druk-aangroeiingen met de uiterste zorg werden teweeg gebracht, stond de neiging van de vloeistofphase, om ondanks heftig roeren, uit te blijven, niet toe, het beginpunt van de condensatie nauwkeurig waar te nemen. Beide punten werden daarom ontleend aan de grafieken van de isothermen, door de snijding van de één-phase en de twee-phase gedeelten van deze laatste te bepalen. Zelfs op deze wijze kunnen in het kritisch gebied alleen zeer benaderde resultaten verkregen worden.

De kritische verschijnselen werden zeer goed waargenomen, zoowel wat betreft de typische blauwe opalescentie bij en in de nabijheid van het plooi punt, als wat aangaat het verschijnsel der retrograde condensatie, hoewel het laatste was beperkt tot een gebied van ten hoogste 0.13 graad.

Door  $V_L$ , het volume van de vloeistof, uit te zetten als

functie van  $v_A$ , zijn een serie krommen verkregen, die duidelijk het proces van de retrograde condensatie weer-geven (Fig. 16), vooral in het geval van het 50 % mengsel.

Een bijzonderheid bij dit laatste mengsel is nog, dat alle lijnen in deze grafiek gaan door het punt  $V_L$  = het halve volume van het buisje, d.w.z. dat de corresponderende lijn van constante volumeverdeling een lijn van constante  $v_A$  is, dus in het  $p, v_A$  diagram evenwijdig loopt aan de  $p$ -as<sup>1)</sup>.

Als een toelichting van den graad van standvastigheid, welke bij de temperatuur- en drukregeling in het Leidsche Laboratorium verkregen is, kan dienen, dat het 50 % mengsel gedurende meer dan een uur onder de plooi-puntsvoorwaarden gehouden werd, zoodat de blauwe opalescentie<sup>2)</sup> geregeld te zien was, terwijl een onduidelijke meniscus midden in het reservoirtje verscheen en verdween, wanneer geroerd werd. Uit de resultaten is een  $p, v_A$  grafiek (fig. 17 en 18) voor elk mengsel geconstrueerd; de begin- en eindpunten van de condensatie zijn bepaald op de aangegeven wijze, waarna door deze de grenskromme is getrokken. Het bleek, dat de twee-fasen lijn slechts weinig afwijkt van een rechte, met dien verstande echter, dat in het geval van het 50 % mengsel bij elke isotherm het punt, bepaald na de condensatie, onder deze lijn ligt. Dit kan niet worden uitgelegd als een vertraging in het verschijnen van de vloeistofphase (dit zou namelijk het tegenovergesteld effect hebben); en de afwijking is veel grooter dan een mogelijke waarnemingsfout.

De nauwkeurigheid van de drukbepaling is 1 op 5000<sup>3)</sup>, die van de temperatuuraflezing grooter dan eene tot op 0.02 graad, terwijl de waarschijnlijke waarnemingsfout in

1) Leiden Comm. Suppl. N°. 23, pg. 51. Enc. Math. Wiss. V 10, pg. 665.

2) Zuivere zuurstof en argon schijnen geen opalescentie te vertoonen. Zie Leiden Comm. N°. 145b.

3) Leiden Comm. N°. 146c.

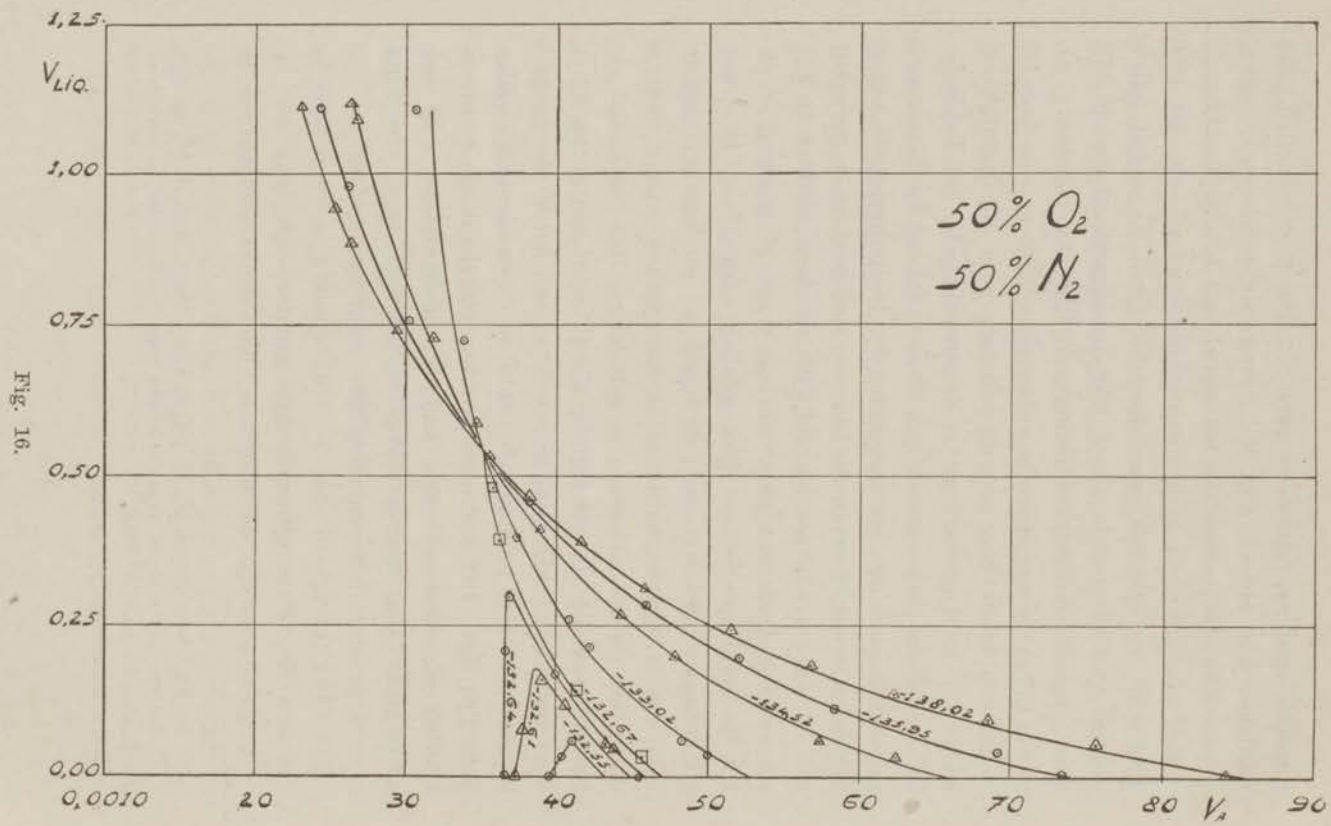


Fig. 16.



het volume niet grooter is dan 1 op 1000 als één phase aanwezig is, en 1 op 200, wanneer twee phase aanwezig

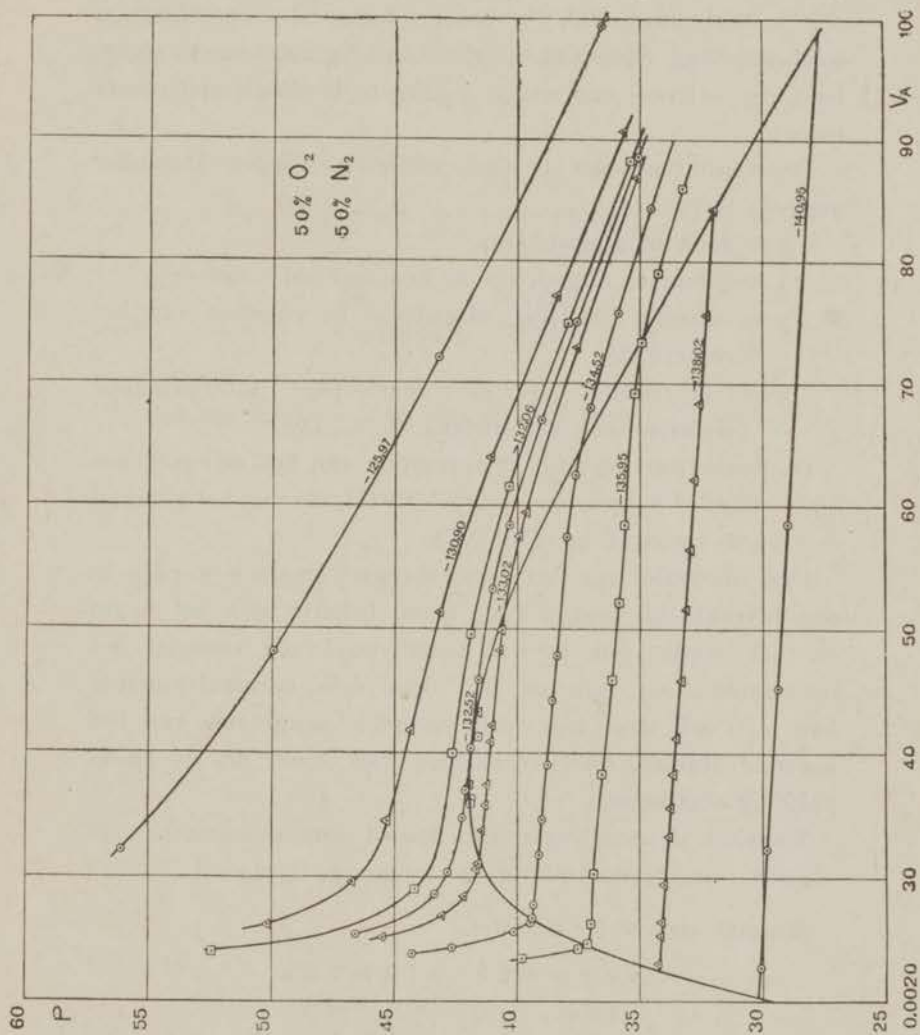


Fig. 17.

zijn, afgescheiden van een mogelijke constante calibratiefout van ten hoogste 1 op 500. Om deze laatste fout te elimineren,

zou het noodig geweest zijn, eenige punten van de isotherme van 20° C. van waterstof te meten met dezen piezometer, en de uitkomsten te vergelijken met de nauwkeurige isotherme van SCHALKWIJK. Daar deze groote nauwkeurigheid hier evenwel van weinig belang is, heeft dit niet plaats gehad.

De resultaten voor de twee mengsels worden hieronder gegeven met:

$p$  = druk in atmosferen,

$v_A$  = volumen, uitgedrukt in het normaal volumen,

$V_L$  = volumen vloeistof, uitgedrukt in volumen van het reservoirtje,

$\theta$  = temperatuur op de voorloopige internationale Kelvinschaal, verminderd met 273.09.

De isothermen bij lage temperatuur van het mengsel met 50 % zuurstof volgen hier in tabel XVIII, die van het mengsel met 75 % zuurstof in tabel XIX.

Daar de series van het 50 % mengsel gemeten werden in een betrekkelijk langen tijd, werd, behalve aan het begin en het einde, ook in den tusschentijd nog eenmaal het normaalvolumen gemeten. Bij deze drie normaalvolumina kan men ook weer het reeds vermelde aangroei van het normaalvolumen, door verdampen van vocht uit de fiberpakking waarnemen.

Tusschen de bepalingen van deze 3 normaalvolumina ligt telkens een tusschenruimte van ongeveer 1 maand.

*Mengsel met 50 % zuurstof.*

N o r m a a l v o l u m i n a .

Voor . . . . 519.53 cm<sup>3</sup>.

Midden . . . . 519.83 „

Na . . . . . 520.06 „

Gebruikt werd 519.84 „

Beter ware het geweest wanneer gebruikt was het eerste normaalvolumen 519.5. Toen dit gemeten werd, was echter de oorzaak van het aangroeien nog niet bekend en werd daarom gemiddeld. Het verschil is echter te klein om alle berekeningen over te doen.

*Mengsel met 75 % zuurstof.*

Normaalvolumina <sup>1)</sup>.

Voor . . . 527.45

Na . . . 527.65

Gemiddelde 527.55

---

1) Deze zijn dezelfde, als gebruikt bij Serie II, 20 C.

*Isothermen van het mengsel met 50 % zuurstof.*

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
I 1	37.12	0.01080		92.59	0.4009	— 120.76
2	44.81	.00793		126.17	.3552	8
3	54.30	533		187.76	.2892	6
II 1	36.57	0.00994		100.58	.3636	— 125.97
2	43.23	.00721		138.72	.3116	7
3	49.95	.004805		208.1	.2400	8
4	56.13	3218		310.7	.1806	7
III 1	35.65	0.009071		110.24	.3234	— 130.90
2	38.38	7711		129.68	.2959	0
3	41.03	6391		156.47	.2622	89
4	43.16	5127		195.05	.2213	91
5	44.35	4176		239.5	.1852	0
6	45.26	3445		290.3	.1559	0
7	46.73	2952		338.8	.1379	0
8	50.18	2607		383.6	.1308	0
IV 1	35.41	0.008821		113.37	.3125	— 132.06
2	37.95	7487		133.56	.2841	6
3	40.33	6147		162.68	.2479	6
4	41.91	4953		201.9	.2076	7
5	42.67	3983		251.1	.1700	6
6	44.17	2898		345.1	.1280	6
7	52.44	2390		418.4	.1253	6
IX 1	35.08	0.008856		112.92	.3107	— 132.51
2	37.57	7505		133.24	.2820	1
XV 1	39.03	6700		149.25	.2615	2
IX 3	40.34	5841		171.20	.2356	1
XV 2	41.02	5319		188.00	.2182	2
3	41.60	4583		218.2	.1907	2
IX 4	41.90	4035		247.8	.1691	3
5	42.13	3691		270.9	.1555	0

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
XV 4	42.25	0.003474		287.9	0.1468	— 132.52
5	42.78	3029		330.1	.1296	2
IX 6	43.38	2852		350.6	.1237	1
XV 6	46.60	2529		395.4	.1179	2
X 1	41.84	0.004104	0.051	243.7	.1717	— 132.56
2	41.89	4031	.029	248.1	.1689	.55
3	41.93	3950	.000	253.2	.1656	.55
XII 1	41.60	0.004356	0.042	229.6	.1812	— 132.61
XI 1	41.62	4326	.046	231.2	.1800	.60
XII 2	41.77	4061	.107	246.2	.1696	.60
XI 2	41.85	3919	.138	255.2	.1640	.61
XII 3	41.92	3794	.068	263.6	.1590	.60
XI 3	41.95	3725	.000	268.5	.1563	.61
XII 4	41.97	3729	.000	268.2	.1565	.60
XIII 1	41.46	0.004555	0.000	219.6	.1889	— 132.64
2	41.75	3986	.151	250.9	.1664	.64
3	41.89	3690	.268	271.0	.1546	.64
4	41.91	3661	.186	273.1	.1534	.64
5	41.91	3656	.000	273.6	.1532	.64
XIV 1	41.40	0.004555	0.026	291.6	.1886	— 132.67
2	41.61	4130	.123	242.1	.1718	.67
3	41.89	3623	.350	276.0	.1518	.67
4	41.90	3583	.430	279.1	.1501	.66
V 1	35.12	0.008675		115.27	.3047	— 133.01
2	37.58	7283		137.31	.2737	1
3	39.67	5940		168.35	.2356	3
XVI 1	39.92	5745		174.06	.2293	3
VI 1	40.62	4986	0.031	200.6	.2025	2
XVI 2	40.65	5276		189.5	.2145	2

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
V 4	40.73	0.004821	0.054	207.4	0.1964	- 133.01
VI 2	41.03	4212	.192	237.4	.1728	0
XVI 3	41.08	4084	.235	244.9	.1678	2
VI 3	41.29	3731	.356	268.0	.1541	- 132.99
V 5	41.34	3576	.472	279.6	.1478	- 133.03
XVI 4	41.46	3361	.648	297.5	.1393	2
5	41.62	3101		322.5	.1291	2
VI 4	41.69	3056	1.000	327.3	.1274	0
V 6	42.16	2836		352.6	.1196	3
XVI 6	43.13	2679		373.3	.1155	1
7	45.78	2508		398.7	.1148	2
XVII 1	34.52	0.008432		118.60	0.002911	- 134.50
2	35.89	7571		132.08	2717	2
3	37.03	6799		147.08	2518	1
4	37.60	6242	0.030	160.20	2347	1
5	37.98	5743	.054	174.12	2181	3
6	38.41	4782	.077	209.1	1837	2
7	38.58	4420	.240	226.2	1705	2
8	38.80	3900	.369	256.4	1513	2
9	39.01	3461	.524	288.9	1320	2
10	39.14	3184	.653	314.1	1246	1
11	39.33	2772	.916	360.8	1090	2
12	39.40	2666	.978	375.1	1050	3
13	39.46	2628	1.000	380.5	1037	2
14	40.15	2556		391.2	1026	1
15	42.64	2424		412.5	1034	2
16	44.25	2373		421.4	1050	2
XVIII 1	33.21	0.008599		116.29	.002856	- 135.98
VII 1	34.32	7902		126.55	2712	1
XVIII 2	34.85	7329	0.002	136.44	2554	8
VII 2	35.21	6921	.037	144.49	2437	1
3	35.66	5844	.101	171.12	2084	3

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
XVIII 3	35.82	0.005211	0.175	191.90	0.001867	— 135.97
4	36.14	4586	.255	218.1	1657	7
VII 4	36.60	3822	.408	261.6	1399	1
XVIII 5	36.90	3022	.677	330.9	1115	7
6	37.09	2620	.877	381.7	0971	6
VII 5	37.19	2457	.990	407.0	0914	2
6	37.56	2425	1.000	412.4	0911	2
XVIII 7	39.77	2345		426.4	0933	7
XIX 1	32.02	0.008417	0.000	118.81	0.2695	— 138.02
2	32.31	7555	.048	132.36	.2441	2
3	32.57	6837	.082	146.26	.2227	2
4	32.78	6215	.123	160.90	.2037	2
5	32.98	5640	.165	177.30	.1860	2
6	33.16	5145	.219	194.36	.1706	1
7	33.37	4571	.279	218.8	.1525	2
8	33.54	4155	.349	240.7	.1394	2
9	33.65	3822	.414	261.6	.1286	2
10	33.75	3547	.480	281.9	.1197	2
11	33.84	3307	.540	302.4	.1119	2
12	33.99	2935	.663	340.7	.0998	1
13	34.11	2631	.792	380.1	.0897	1
14	34.16	2531	.843	395.1	0.865	1
15	34.24	2300	1.000	434.8	.0786	2
VIII 1	27.69	*)	0.000			— 140.95
2	28.99	0.005851	.186	170.91	.1696	5
3	29.41	4519	.316	221.3	.1329	5
4	29.85	3217	.544	310.8	.0960	4
5	30.09	2270	.901	440.5	.0683	6

\*) Het kwik was nog niet zichtbaar in den steel, zoodat het volumen niet kon bepaald worden.

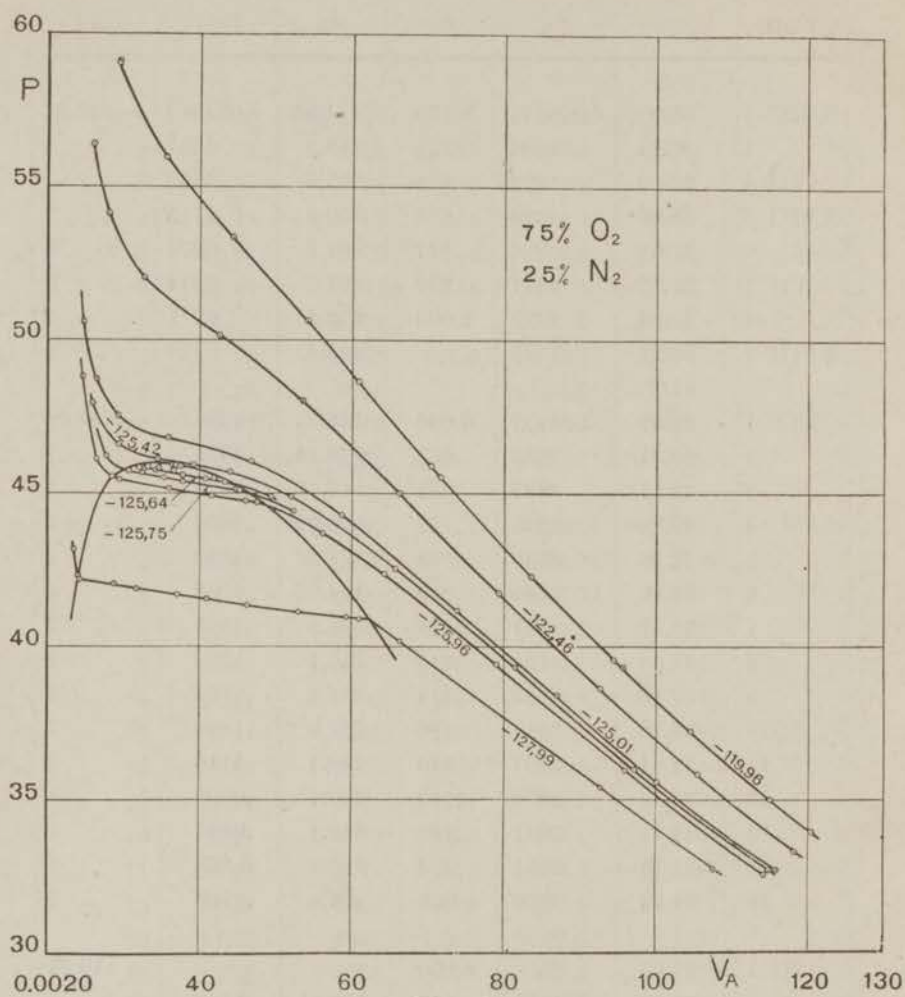


Fig. 18.



*Isothermen van het mengsel met 75 % zuurstof.*

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
I 1	33.93	0.01206		82.92	0.4092	— 119.95
7	35.00	.01151		86.88	.4029	7
2	37.20	1045		95.69	.3887	5
3	39.31	09565		104.55	.3760	5
8	39.55	09441		105.92	.3734	6
4	42.27	08353		119.72	.3531	5
5	45.54	07147		139.92	.3255	4
9	45.88	07040		142.05	.3230	6
6	48.66	06080		164.47	.2959	4
10	50.64	05404		185.05	.2737	7
11	53.36	04427		225.9	.2362	8
12	55.97	03551		281.6	.1987	6
13	59.13	02941		340.0	.1739	7
II 1	33.29	0.01183		84.53	.3938	— 122.47
2	35.82	1055		94.79	.3779	6
3	38.60	09265		107.93	.3576	6
4	41.72	07929		126.12	.3308	6
5	45.00	06614		151.19	.2976	7
6	48.02	05349		186.95	.2569	6
7	50.16	04258		234.8	.2136	7
8	52.05	03267		306.1	.1700	6
9	54.15	02801		357.0	.1517	6
10	56.41	02596		385.2	.1464	6
III 1	32.71	0.01159		86.28	.3791	— 125.00
2	35.59	1006		99.40	.3580	0
3	38.40	08691		115.06	.3337	— 124.99
4	41.19	07378		135.54	.3039	— 125.01
5	44.28	05872		170.30	.2600	1
6	46.04	04674		213.9	.2152	1
7	46.83	03594		278.2	.1683	1
8	47.51	02928		341.5	.1391	1
9	48.73	02649		377.5	.1291	1
10	50.60	02484		402.6	.1257	2

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
VI 1	32.68	0.01149		87.03	0.3755	— 125.42
2	35.97	09713		102.95	.3494	3
3	39.30	08126		123.06	.3194	2
4	42.54	06573		152.14	.2796	2
5	44.89	05196		192.46	.2332	1
6	45.67	04402		227.2	.2010	2
7	45.93	03924		254.8	.1802	2
8	46.14	03462		288.9	.1597	3
9	46.59	02939		340.3	.1369	2
10	47.95	02606		383.7	.1250	2
X 1	45.89	0.003693	0.041	270.8	.1695	— 125.53
2	45.90	3648	.053	274.1	.1674	3
3	45.86	3752	.000	266.5	.1721	3
IX 1	45.49	0.004189	0.000	238.7	.1906	— 125.60
2	45.72	3663	.236	273.0	.1675	0
3	45.81	3469	.394	288.3	.1589	0
4	45.85	3331	.648	300.2	.1527	59
5	45.89	3357	1.000	297.9	.1541	60
VIII 1	44.89	0.004939		202.5	.2217	— 125.64
2	45.36	4329	0.000	231.0	.1964	4
3	45.46	4081	.078	245.0	.1855	4
4	45.59	3777	.199	264.8	.1722	3
5	45.75	3429	.455	291.7	.1569	4
6	45.80	3279	.682	305.0	.1502	4
7	45.83	3206	1.000	311.9	.1469	5
VII 1	44.43	0.005228		191.28	.2323	— 125.75
2	45.09	4528		220.8	.2042	5
3	45.12	4475	0.000	223.5	.2019	4
4	45.38	3777	.239	264.8	.1714	6

Punt.	$p$	$v_A$	$v_L$	$d_A$	$pv_A$	$\theta$
VII 5	45.50	0.003536	0.384	283.6	0.1609	- 125.74
6	45.65	3259	.631	306.7	.1488	3
7	45.70	3070	1.000	325.7	.1403	4
8	46.19	2773		360.6	.1281	3
IV 1	32.53	0.01143		87.49	.3718	- 125.96
2	35.93	09591		104.26	.3446	6
3	39.41	07893		126.69	.3111	8
4	42.37	06409		156.03	.2715	7
5	43.68	05615		178.09	.2453	7
6	44.67	04743	0.000	210.8	.2119	7
7	44.75	04605	.025	217.2	.2061	6
8	44.91	04149	.142	241.0	.1863	6
9	45.15	03606	.368	277.3	.1628	6
10	45.43	02967	.901	337.0	.1348	6
11	45.51	02874	1.000	347.9	.1308	6
12	46.11	02669		374.7	.1231	6
13	48.83	02482		402.9	.1212	6
V 1	32.74	0.01076		92.94	.3523	- 127.99
2	35.41	09261		107.98	.3279	- 128.00
3	38.10	7854		127.47	.2992	0
4	40.19	6634		150.74	.2666	0
5	40.89	6092	0.000	164.15	.2491	- 127.99
6	40.95	5917	.020	169.00	.2423	9
7	41.14	5292	.090	188.96	.2177	9
8	41.38	4620	.186	216.5	.1912	9
9	41.55	4089	.289	244.6	.1699	9
10	41.70	3707	.389	269.8	.1546	- 128.00
11	41.88	3183	.569	314.2	.1333	0
12	42.04	2878	.709	347.5	.1210	- 127.98
13	42.19	2440	.994	409.8	.1029	9
14	42.28	2421	1.000	413.1	.1024	9
15	43.17	2364		423.0	.1021	- 128.00

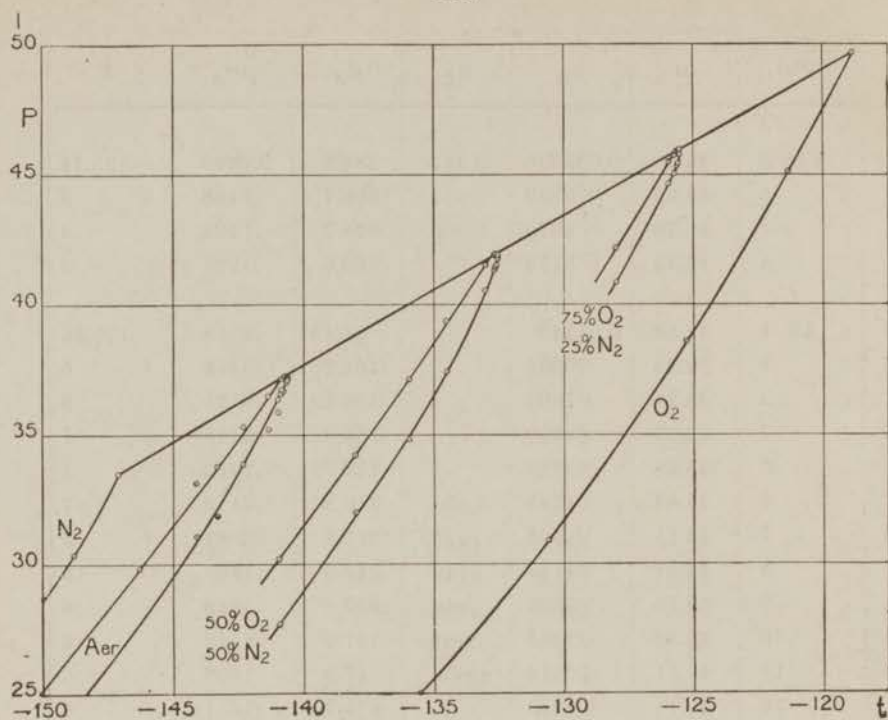


Fig. 19.

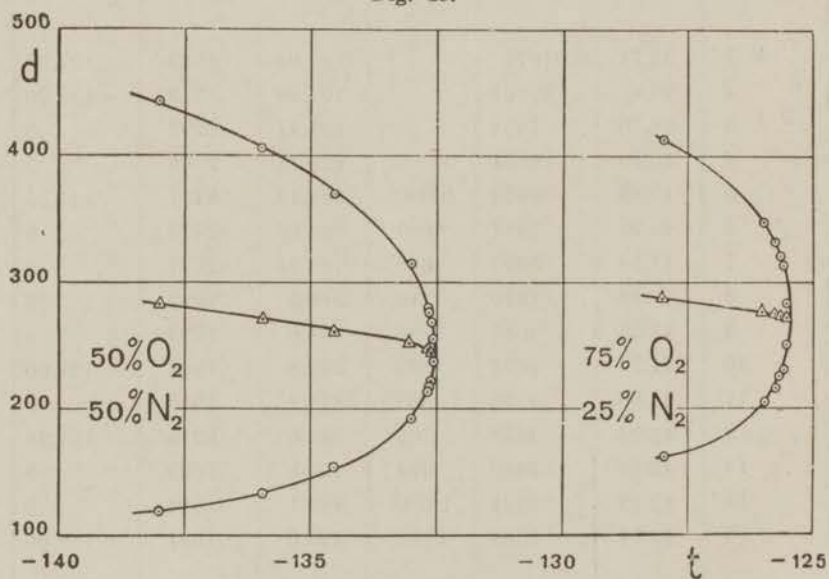


Fig. 20.

De condensatiepunten, afgelezen uit de  $v_A$  grafieken, zijn uitgezet op een  $p, t$  ( $t = \theta$ ) grafiek; hierbij zijn opgenomen de resultaten van KUENEN en CLARK. (Fig. 19).

Deze punten zijn direct waargenomen condensatiepunten en wijken daarom meer van de  $p, t$ -kromme af, dan de door VERSCHOYLE en mij grafisch uit de isothermen bepaalde punten.

De dampdrukkingen van zuivere zuurstof<sup>1)</sup> en stikstof<sup>2)</sup> zijn eveneens uitgezet en de kritische kromme is daarna rakende aan de verschillende grenskrommen getrokken, waarbij de plooi punten de raakpunten bepalen.

Uit de  $d_A, t$  grafiek wordt een diameter verkregen, welke over een groot deel rechtlijnig is (evenals voor een zuivere stof), en alleen aan het alleruiterste eind sterk gekromd is naar de temperatuuras. Men moet niet over het hoofd zien, dat in dit gebied de plaats van de gevonden punten meer kwalitatief dan kwantitatief bepaald is.

De constanten van het plooi punt zijn:

<i>Mengsel 50% zuurstof.</i> (serie XIV 4.)		<i>Mengsel 75% zuurstof.</i> serie IX. 5.)	
$p$	41.90	45.89	(waargenomen)
$v_A$	0.00354	0.00336	(uit $p, v_A$ grafiek)
$\theta$	- 132°.66	- 125°.60	(waargenomen)

De kritische raakpuntconstanten zijn:

<i>Mengsel 50% zuurstof.</i> (serie IX. 4.)		<i>Mengsel 75% zuurstof.</i> (serie X. 3.)	
$p$	41.90	45.86	uit $p, v_A$ grafiek
$v_A$	0.00404	0.00375	(uit $d_A, t$ grafiek)
$\theta$	- 132°.53	- 125°.53	(waargenomen)

1) Leiden Comm. N°. 145b.

2) Leiden Comm. N°. 145d.

Wat het kritisch raakpunt betreft, werd gevonden, dat bij 0.01 graad er boven geen condensatie werd waargenomen, terwijl 0.01 er beneden een momentane, maar zeer duidelijke condensatie plaats greep.

We zullen nu nog nagaan, hoe de kritische temperaturen van deze mengsels zouden moeten zijn, als zij de regel van PAWLEWSKI opvolgden. Volgens deze zouden de kritische temperaturen proportioneel met het gehalte van de mengsels moeten veranderen. Tegelijkertijd zullen wij zien hoe het gaat met de kritische drukkingen en dichtheden.

Hiertoe zijn de volgende gegevens noodig:

	$T_k$	$p_k$	$d_k$
Zuurstof. . . . .	154.27	49.71	0.430
Stikstof. . . . .	125.96	33.49	0.311

We kunnen nu in een tabel (XX) vereenigen de waargenomen en de met lineaire interpolatie berekende grootheden.

TABEL XX.

	Mengsel met 50% Zuurstof.	Mengsel met 75% Zuurstof.
$T_k$ (waarg.) . . . . .	P.P. 140.43 K.R. 140.56	P.P. 147.49 K.R. 147.56
$T_k$ (berekend) . . . . .	141.15	147.90
$p_k$ (waarg.) . . . . .	P.P. 41.90 K.R. 41.90	P.P. 45.89 K.R. 45.86
$p_k$ (berekend) . . . . .	42.19	46.06
$d_k$ (waarg.) . . . . .	P.P. 0.374 K.R. 0.331	P.P. 0.412 K.R. 0.369
$d_k$ (berekend) . . . . .	0.374	0.403

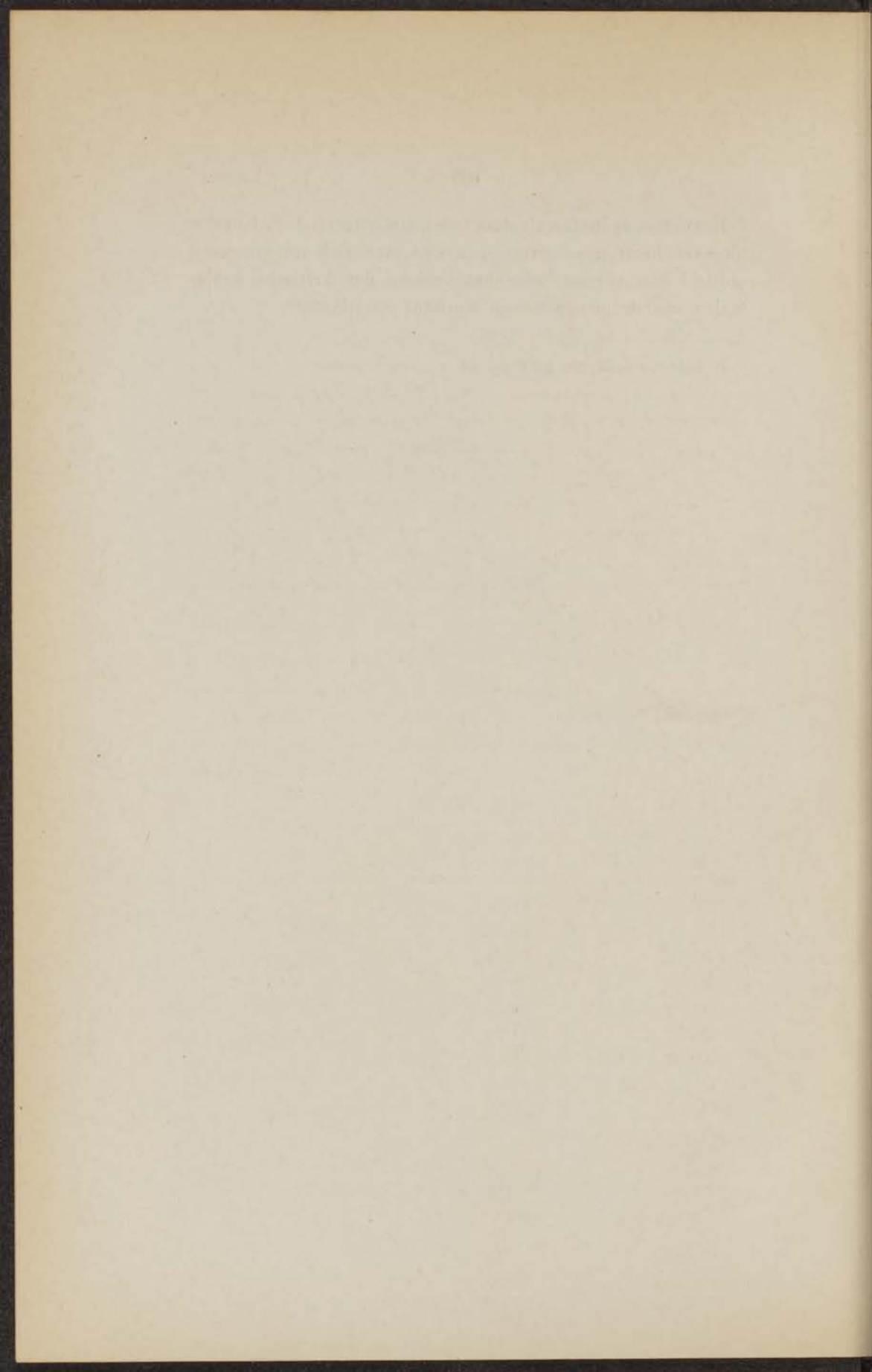
Hierin is: P.P. het plooi punt  
en K.R. het kritisch raakpunt.

In voldoende mate vult deze tabel aan hetgeen J. P. KUENEN hierover heeft geschreven<sup>1)</sup>, zoodat men zich nu een goed oordeel kan vormen over het verloop der kritische grootheden van de mengsels van zuurstof en stikstof.

---

1) Leiden Comm. N°. 150b pg. 64.

---





## STELLINGEN.

---

### I.

Bij theoretische beschouwingen over capillariteit hechte men niet te veel waarde aan de z.g. gemiddelde waarde van de constante van Eörvös.

### II.

De Boylepunten van zuurstof en stikstof zijn niet, zooals door VAN LAAR<sup>1)</sup> aangenomen is, 120° C. en 46° C., maar respectievelijk ongeveer +150° C. en +50° C.

<sup>1)</sup> J. J. VAN LAAR. Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten (1924).

### III.

Zonder nadere contrôlemetingen lijkt mij het aannemen van een maximum in de verdampingswaarde van waterstof door SIMON en LANGE te lichtvaardig.

Z. f. Phys. Bd. 15 (1923) pg. 312.

## IV.

De proeven van ELIGIO PERUCCI over het Volta-effect geven uitkomsten, die in overeenstemming zijn met de opvatting van LANGMUIR over de structuur van oppervlaktelagen.

Atti d. Reale Acad. d. Sci di Torino. Vol. LVII 2a en 14a 1921/22. •

## V.

Wanneer men afwijkingskrommen wil gebruiken voor theoretische doeleinden, verdient het de voorkeur de afwijkingen in procenten en niet in absolute waarden op te geven.

## VI.

Zoolang de theorie van WEISS het cryomagnetisch effect niet verklaard heeft, schijnt het niet gerechtigd magnetonen aantallen te berekenen voor stoffen, die dit effect veroorzaken.

## VII.

Het optreden van een plotseling stolpunt schijnt mij geen bezwaar voor de verklaring van het optreden van de tweede ring in röntgen-opnamen van vloeistoffen, door vorming van tijdelijke molekuulgroepen.

W. H. KEESOM en J. DE SMEDT. Meded. uit het lab. voor nat. en phys. scheikunde der veeartsenijkundige hoogeschool N°. 12.

## VIII.

Het bestaan van een gasphase bij het absolute nulpunt is zeer onwaarschijnlijk.

## IX.

De benaming *external* in de volgende definitie uit WHITTAKER ANALYTICAL DYNAMICS is niet gelukkig gekozen.

„The forces acting on the system, other than these which do no work, are called external forces.”

## X.

De verklaring van de suprageleiding zal gepaard moeten gaan met een dieper inzicht in de verschijnselen van het magnetisme.

## XI.

Een fysisch model behoeft niet in alle *onderdeelen* met de werkelijkheid overeen te komen om goede uitkomsten op te leveren.

## XII.

Het hooger opvoeren van de samenwerking tusschen techniek en fysische wetenschap is een economische noodzakelijkheid en zal beide ten goede komen.

Zie Intreerede Prof. FOKKER, Delft 1923.

---

