

METINGEN BETREFFENDE DE
SOORTELIJKE WARMTE VAN
METALEN BIJ ZEER LAGE
TEMPERATUREN

J. N. VAN DEN ENDE

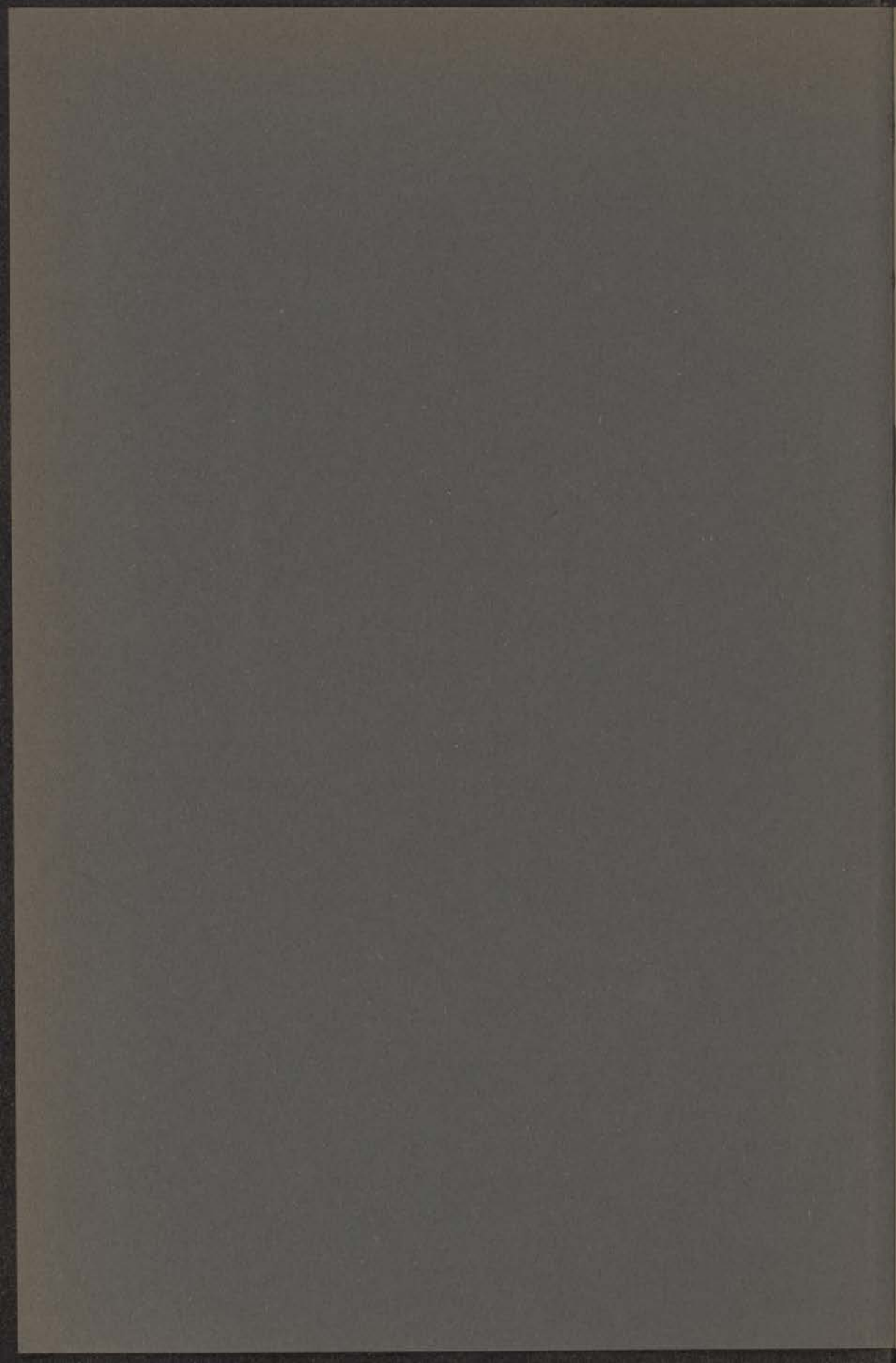
BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden

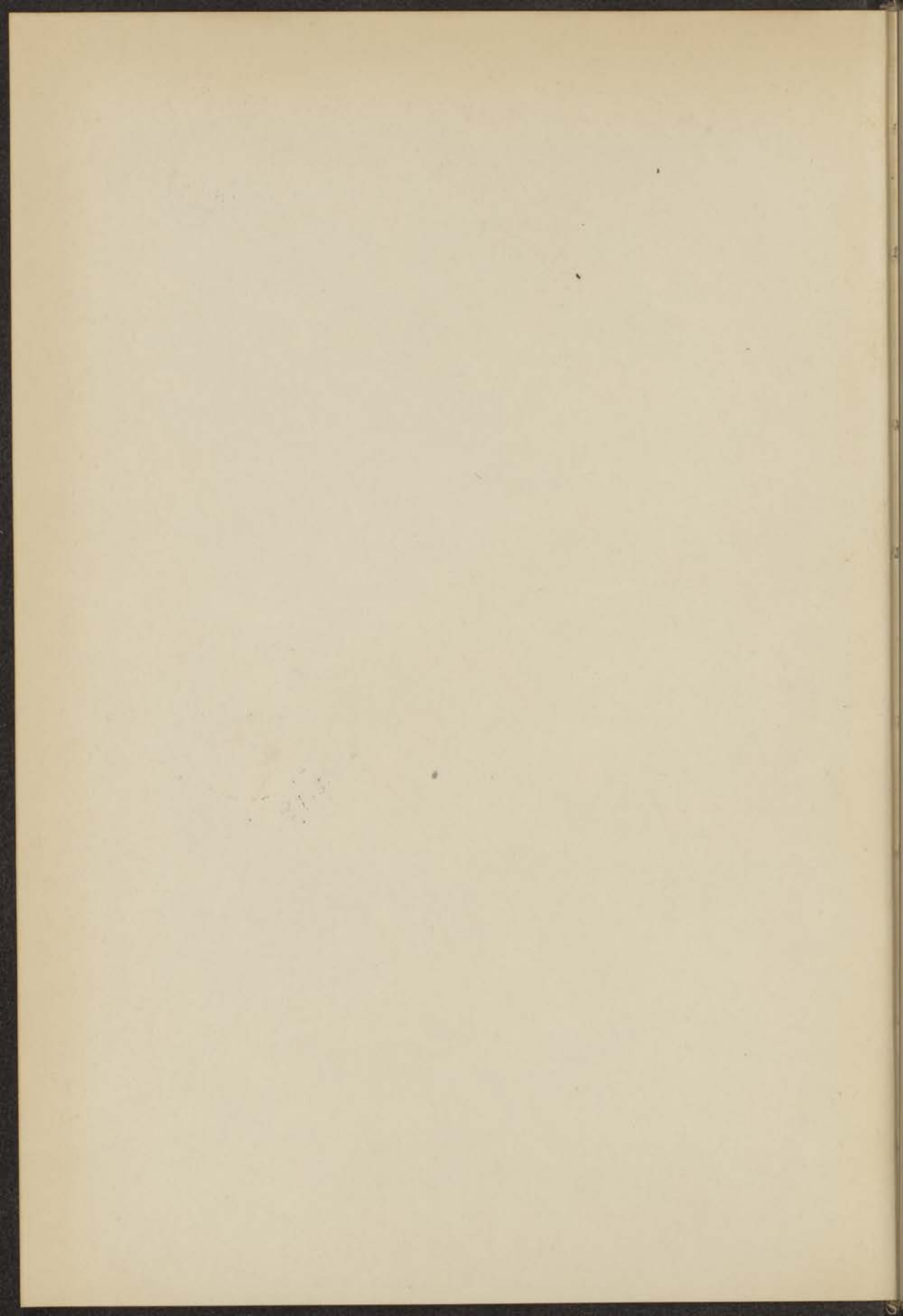


1 395 620 1











METINGEN BETREFFENDE DE SOORTELIJKE
WARMTE VAN METALEN BIJ ZEER LAGE
TEMPERATUREN



kast dissertatie's

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

METINGEN BETREFFENDE DE
SOORTELIJKE WARMTE VAN
METALEN BIJ ZEER LAGE
TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DER RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. J. J. BLANKSMA, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJ-
DAG 17 JUNI 1932, DES NAMIDDAGSTE 2 UUR

DOOR

JAKOB NICOLAAS VAN DEN ENDE

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE



Aan mijn Ouders

Aan mijn aanstaande Vrouw

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION
500 FIFTH AVENUE
NEW YORK

Bij het beëindigen van mijn universitaire studie is het mij een behoefte U, Hoogleraren en Docenten der Wis- en Natuurkundige faculteit te danken voor het genoten onderricht.

In het bijzonder geldt mijn dank U, hooggeleerde Keesom hooggeschatte promotor. Ik beschouw het als een groote eer, dat ik eenige jaren Uw assistent ben geweest. Uw energieke leiding en groote welwillende medewerking maken dezen tijd voor mij onvergetelijk.

Hooggeleerde Ehrenfest, Uw boeiende colleges en de door Uw enthousiasme zoo interessante colloquiumavonden zullen steeds in mijn herinnering blijven.

Aan allen, die aan het Natuurkundig Laboratorium verbonden zijn, betuig ik mijn dank voor de groote vriendschappelijke samenwerking en de belangstelling, die ik steeds bij mijn werk ondervonden heb. Het is mij een voorrecht geweest aan dit zoo goed ingerichte laboratorium te mogen werken.

Hooggeachte Fliim, aan Uw hulp en technische leiding heb ik zeer veel te danken.

Waarde Kok, ik wensch U succes bij de voortzetting van dit onderzoek, en dank U voor Uw hulp en bereidwilligheid gedurende de twee jaren van onze samenwerking.

Ik beschouw het als een voorrecht, dat ik deel heb mogen uitmaken van het dispuut „Christiaan Huygens”, waaraan ik zoovele aangename herinneringen heb. Moge het ons dispuut voorspoedig gaan.

Hooggeleerde Casimir, hooggeachte Reindersma, voor Uw colleges over de didactiek der Natuurwetenschappen ben ik zeer erkentelijk. Zij hebben grooten invloed uitgeoefend bij de keuze van mijn lateren werkring.

Hooggeachte Wullings, U dank ik voor het vertrouwen in mij gesteld, toen U mij reeds vijf jaren geleden aan Uw inrichting verbond en voor de groote belangstelling, die U mij steeds betoond hebt.

[The page contains extremely faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is too light to transcribe accurately.]

INHOUD

HOOFDSTUK I. PROBLEMEN EN THEORIEEN	1
HOOFDSTUK II. EXPERIMENTEELE METHODE	9
a. De methode in 't algemeen	9
b. De warmte-isolatie	12
c. Het stoken en de temperatuurbepaling	14
1. Duitse Methode	14
2. Leidsche Methode	16
HOOFDSTUK III. NADERE BESCHOUWING VAN HET METEN VAN TOEGEVOERDE WARMTE EN TEMPERA- TUURVERHOOGING	21
a. De toegevoegde warmte	21
b. De temperatuursverhooging	22
HOOFDSTUK IV. METINGEN MET DEN GASTHERMOME- TER IN DE HELIUMDAMPCRYOSTAAT	30
HOOFDSTUK V. DE ATOOMWARMTEN VAN LOOD EN BISMUTH	36
a. De kern en de inrichting van de proeven	36
b. Calibratie van den thermometerdraad	42
c. De resultaten	43
1. In 't algemeen	43
2. De warmtecapaciteit van de kern	44
3. De atoomwarmte van Lood	44
4. De atoomwarmte van Bismuth	51
HOOFDSTUK VI. WEERSTANDSVERANDERING VAN PHOS- PHORBRONS EN ENKELE ANDERE LEGERINGEN	55

HOOFDSTUK VII. DE ATOOMWARMTEN VAN TIN EN ZINK	61
a. De nieuwe kern en de inrichting van de proeven	61
b. Calibraties van de Thermometerdraden en van den Stookdraad	63
c. De resultaten	66
1. In 't algemeen	66
2. Warmte-capaciteiten van Kern 1930 I	67
3. Atoomwarmten van Tin	70
4. Atoomwarmten van Zink	75
HOOFDSTUK VIII. ALGEMEENE RESULTATEN EN CONCLUSIES	81
ZUSAMMENFASSUNG	87

HOOFDSTUK I

PROBLEMEN EN THEORIEËN

In 1819 werd door Dulong en Petit¹⁾ een experimenteel gevonden regel opgesteld. Zij vonden n.l. dat de producten van soortelijke warmte en atoomgewicht²⁾ voor verschillende chemische elementen in vasten toestand nagenoeg gelijk zijn. Zij interpreteerden dit tot steun van de atomistische hypothese aldus: „Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur”. Tegenwoordig wordt deze „wet van Dulong en Petit” meestal aldus geformuleerd: De atoomwarmte (s.w. per gramatoom) bij constant volume voor elementen is constant (ongeveer 6 cal.)³⁾.

Eerst de kinetische theorie der materie kon hiervoor een verklaring geven. De door Maxwell⁴⁾ geformuleerde wet van de aequipartitie der energie zegt n.l. dat de gemiddelde kinetische energie per „vrijheidsgraad” van een atoom $\frac{kT}{2}$ is, dus van een gramatoom $\frac{NkT}{2} = \frac{RT}{2}$ (k Boltzmann's constante, N getal van Avogadro, R gasconstante per grammolecuul). Daar in een vaste stof elk atoom drie vrijheidsgraden heeft, levert dit voor de kinetische energie per gramatoom van een vaste stof $\frac{3RT}{2}$. Neemt men aan, dat een atoom in een vaste stof harmonische trillingen om den evenwichtsstand maakt, dan is volgens Boltzmann⁵⁾ eenvoudig te bewijzen, dat de gemiddelde potentieele energie gelijk wordt aan de kinetische. Dit levert voor den totalen energie-inhoud van een

¹⁾ P. L. Dulong en A. Th. Petit. Ann. chim. phys. [2]. 10. 395. 1819.

²⁾ Dulong en Petit gebruikten het relatief atoomgew. t.o.v. O = 1.

³⁾ Wij zullen in 't volgend hoofdstuk slechts spreken over de soortelijke warmte bij constant volume C_V , hoewel de metingen over 't algemeen waarden voor C_p (s.w. bij constante druk) opleveren.

Verschillende formules zijn gegeven om het verschil tusschen C_p en C_V te bepalen (zie bijv. Hb. d. Experimentalphysik. VIII. 1. p. 208 e.v.). Bij de door ons verder te bespreken lage temperaturen (beneden 20° K) is dit verschil voor vaste lichamen te verwaarloozen.

⁴⁾ J. C. Maxwell. Scientific Papers II blz. 727. (Cambr. Phil. Soc. Trans. 12).

⁵⁾ L. Boltzmann. Wien. Sitz. Ber. [2]. 63. 712. 1871.

vaste stof dus $3RT$ per gramatoom of voor de atoomwarmte:

$$C_v = 3R = 5.955 \text{ cal/}^\circ\text{K.} \quad (1)$$

Is de kracht, die het atoom naar den evenwichtsstand terugtrekt, niet evenredig met de uitwijking, dus is de trilling niet harmonisch, dan vindt men een eenigszins andere waarde ¹⁾. Schrödinger ²⁾ berekende, dat de atoomwarmte in dit geval wordt:

$$C_v = 3R(1 + aT). \quad (2)$$

Over de grootte van a valt weinig te zeggen.

Bij normale temperaturen blijken de resultaten van de metingen goed met de theoretische waarde $C_v = 3R$ overeen te komen, al komen ook enkele veel te kleine waarden voor (bijv. bij koolstof, silicium en borium). Reeds door Weber ³⁾ werd echter aangetoond, dat de resultaten voor deze afwijkende elementen bij hoge temperaturen goed in overeenstemming zijn met de wet van Dulong en Petit.

Intusschen rees de vraag, of de andere elementen soms bij lage temperaturen afwijkingen zouden vertoonen, en werkelijk bleek de atoomwarmte van alle stoffen bij lage temperaturen af te nemen ⁴⁾.

Volgens de klassieke kinetische theorie was hiervoor geen houdbare verklaring te geven. Pas met behulp van de quantentheorie werd het mogelijk dit afnemen der atoomwarmte bij lage temperaturen te verklaren.

Volgens Planck ⁵⁾ is de energie van een oscillator, die met een frequentie ν trilt:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}, \quad (3)$$

waarbij h 't zg. „werkingsquantum van Planck“ is: een constante van de grootte $h = (6.545 \pm 0.009) \cdot 10^{-27}$ erg. sec.

Nemen wij nu met Einstein ⁶⁾ aan, dat voor elken vrijheidsgraad van een atoom deze energie geldt, dan krijgt men voor de

¹⁾ F. Richarz. Ann. d. Phys. Chem. 48. 708. 1893; 67. 702. 1889; Marburger Ber. 1904. 61; 1905. 100; 1906. 187.

²⁾ E. Schrödinger. Zs. f. Phys. 11. 170. 1922.

³⁾ H. F. Weber. Pogg. Ann. 154. 367. 553. 1875.

⁴⁾ U. Behn. (Wied. Ann. 66. 237. 1898) heeft het eerst de vermindering der atoomwarmten tot bij temperaturen van vloeibare lucht waargenomen.

⁵⁾ M. Planck. Ann. d. Phys. [4]. 1. 69. 1900. Bij deze formule is nog niet met een nulpuntsenergie $\frac{1}{2} h\nu$ gerekend, zooals tegenwoordig gedaan wordt.

⁶⁾ A. Einstein. Ann. d. Phys. [4]. 22. 180. 800. 1907.

energie van een gramatoom vaste stof (elk atoom 3 vrijheidsgraden):
 $3 N \varepsilon$ of voor de atoomwarmte:

$$C_v = 3 N \frac{d\varepsilon}{dT} = 3 R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \quad (4)$$

Stelt men nu $\frac{h\nu}{k} = \Theta$, de z.g. „karakteristieke temperatuur”, dan krijgen we dus volgens Einstein:

$$C_v = 3 R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{\left(e^{\Theta/T} - 1\right)^2}, \quad (5)$$

waaruit blijkt, dat de atoomwarmte alleen afhankelijk is van het quotient $\frac{\Theta}{T}$

Voor hoge temperaturen gaat deze formule over in:

$$C_v = 3 R \frac{\left\{ 1 + \frac{\Theta/T}{1!} + \frac{(\Theta/T)^2}{2!} + \dots \right\}}{\left\{ 1 + \frac{\Theta/T}{2!} + \frac{(\Theta/T)^2}{3!} + \dots \right\}^2} \\ = 3 R \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \dots \right], \quad (5a)$$

hetgeen dus voor zeer hoge temperaturen nadert tot de klassieke waarde van $C_v = 3R$.

Bij lage temperaturen gaat de algemeene formule over in:

$$C_v = 3 R \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}}, \quad (5b)$$

hetgeen een afname van de s.w. aangeeft tot $C_v = 0$ bij het absolute nulpunt ¹⁾.

Uit een vergelijking van de door Einstein afgeleide theoretische waarden met de resultaten van vele metingen bleek spoedig, dat de formule wel vrij goed kwalitatief het verloop der s.w. aangaf; bij lage temperaturen bleken echter de gemeten waarden steeds hoger te liggen dan de theoretische.

Nernst en Lindemann ²⁾ gebruikten daarom een half empirische formule:

$$C_v = 3 R \left\{ \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{\left(e^{\Theta/T} - 1\right)^2} + \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\Theta}{2T}\right)^2 e^{\Theta/2T}}{\left(e^{\Theta/2T} - 1\right)^2} \right\}. \quad (6)$$

¹⁾ W. Nernst, Gött. Nachr. 1906. 1, veronderstelde reeds het gelijk worden der s.w. voor alle vaste stoffen bij het abs. nulpunt.

²⁾ W. Nernst und F. A. Lindemann. Berl. Ber. 1911. 494. Zs. f. Elektrochem. 17. 817. 1911.

Deze formule geeft een opbouw van de s.w. uit twee E i n s t e i n-formule's, de tweede met een $\frac{\Theta}{2}$ in plaats van Θ , hetgeen overeenkomt met trillingen van de atomen met een frequentie $\frac{\nu}{2}$.

De reden van het niet goed overeenkomen met de werkelijkheid schuilt bij de formule van E i n s t e i n ook juist in het feit, dat aangenomen werd, dat alle atomen met dezelfde frequentie ν trilden. Bij hooge temperaturen zijn de afwijkingen klein, omdat hier een zekere gemiddelde $\nu_{\text{gem.}}$ gebruikt kan worden. Bij lagere temperaturen, waar naar verhouding de kleinere frequenties grooter invloed krijgen (factor $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$), treden dan natuurlijk afwijkingen op.

Door D e b y e en door B o r n en v. K á r m á n werden tegelijkertijd wegen aangegeven om een betere formule te verkrijgen.

D e b y e ¹⁾ beschouwde niet de trillingen der afzonderlijke atomen, doch behandelde een vast lichaam van een éénatomige stof als een isotroop continuum, dat trillingen uitvoert. Een dergelijk continuum kan oneindig vele trillingen uitvoeren; vanaf een grondtrilling zijn alle boventonen mogelijk. Hier voerde D e b y e echter een beperking in. Deze beperking kwam door het aantal atomen. Hebben wij in een kubus in de 3 richtingen N atomen, dan kunnen loodrecht op elk dezer richtingen hoogstens N knoopvlakken ontstaan, hetgeen een bovenste grens voor de frequentie meebrengt, $\nu_{\text{max.}}$. Kent men aan elk der mogelijke trillingen de energie $\epsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ toe, dan

levert de berekening tenslotte voor de atoomwarmte:

$$C_v = 3R \left\{ 12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3 \frac{T}{\Theta}}{e^{\Theta/T} - 1} \right\}, \quad (7)$$

waarin $x = \frac{h\nu}{kT}$ (ν een willek. frequentie) en $\Theta = \frac{h\nu_{\text{max.}}}{kT}$.

Ook deze formule geeft bij hooge temperaturen een aansluiting aan $C_v = 3R$. Bij lage temperaturen, dus groote waarden voor Θ/T , verdwijnt de tweede term en kan men bovendien de integratie, inplaats van tot Θ/T , tot oneindig nemen, daar trillingen met zeer hooge frequentie dan toch geen bijdrage meer leveren (x wordt zeer groot).

¹⁾ P. D e b y e. Ann. d. Phys. [4]. 39. 789. 1912.

²⁾ De formule van N e r n s t en L i n d e m a n n is te beschouwen als een benadering van deze formule van D e b y e.

Dan wordt de integraal een getal, n.l. $\frac{\pi^4}{15} = 6.494$ en wij vinden voor de atoomwarmte:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = 3 R \cdot 77.95 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \quad (7a)$$

Voor lage temperaturen ($\Theta/T > 12$) volgt dus uit de formule van Debye, dat de atoomwarmte verandert met de 3e macht van de absolute temperatuur (T^3 -wet).

Uit het feit, dat bij lage temperaturen de invloed van de hooge frequenties wegvalt, volgt, dat alleen de lange golven, die met het geheele lichaam, niet met atomaire afstanden te maken hebben, van invloed zullen zijn op de s.w. Maar dan zal dus ook deze T^3 -wet van Debye moeten gelden voor meer-atomige vaste stoffen en zal dus algemeen geldig zijn bij de laagste temperaturen. Voor welke waarde van Θ/T dit T^3 -gebied bereikt zal worden, is in deze gevallen niet direct te zeggen.

Theoretisch dieper, maar wiskundig veel ingewikkelder dan de afleiding van Debye, zijn de beschouwingen van Born en von Kármán¹⁾. Hierbij werden de eigentrillingen van een lichaam (3-dimensionaal, oneindig puntrooster) berekend uit de krachten tussen de atomen. De oplossing van het probleem levert een functie, die afhankelijk is van vier veranderlijken: de frequentie en de drie hierbij behorende golflengten in de coördinaten-richtingen, daar in deze drie richtingen de voortplantingssnelheid der golven verschillend zal zijn.

Deze verschillen vallen echter voor lange golven (kleine ν) weg en bij lage temperaturen is de oplossing dezelfde als die van Debye en wordt de T^3 -wet gevonden.

Practisch is ook in de hoogere temperatuurgebieden de formule van Debye veel gemakkelijker te gebruiken dan de meer exacte, maar ingewikkelde rekenwijze volgens Born en von Kármán.

Door Simon is een, reeds eerder door Schottky aangegeven, theorie uitgewerkt²⁾, waarbij de mogelijkheid van afwijkingen van de wet van Debye wordt besproken. Verondersteld wordt, dat zelfs bij lage temperaturen twee verschillende toestanden van de atomen kunnen voorkomen, die energetisch weinig verschillen. Bij het absolute nulpunt zal echter slechts de toestand van de kleinste energie bestaanbaar zijn. Bij hoogere temperatuur zal zich langza-

¹⁾ M. Born und Th. von Kármán. Phys. Zs. 13. 297. 1912. 14. 15. 65. 1913.

²⁾ W. Schottky. Phys. Zs. 22. 1. 1921; 23. 9. 448. 1922. F. Simon. Berl. Ber. 1926. 447.

merhand een gelijkmatige verdeling over de twee toestanden instellen.

Tengevolge van deze „Quantensprünge" zal een aparte energietoevoer, dus een extra bijdrage tot de atoomwarmte noodig zijn. Een eenvoudige berekening leert, dat dit zal zijn:

$$\Delta C_v = R \frac{\left(\frac{\Theta_u}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_u}{T}}}{\left(e^{-\frac{\Theta_u}{T}} + 1\right)^2}, \quad (8)$$

waarbij $\Theta_u = \frac{U}{R}$, als U de omzettingsenergie voorstelt, die per gramatoom noodig is. Deze ΔC_v is nul bij het absolute nulpunt, stijgt dan met de temperatuur, en bereikt een maximum van 0.87 cal/graad bij $T = 0.42 \Theta_u$. Zij neemt daarna af en wordt bij hoge temperaturen weer asymptotisch nul.

Opmerkelijk is, dat, onafhankelijk van de grootte van U , het maximum van ΔC_v een constante waarde van 0.87 cal/graad heeft. Bij kleinere waarde van U zal dit maximum verschuiven naar lagere temperaturen; de totale hoeveelheid van de extra toe te voeren warmte zal dan ook afnemen.

Bovendien moet opgemerkt worden, dat in sommige gevallen niet uit te maken zal zijn, of een afwijking van de wet van Debye optreedt. Is n.l. Θ_{Debye} ongeveer $2 \Theta_u$, dan zal als resultante weer een Debye-kromme gevonden worden met $\Theta_D \cong 1,6 \Theta_u$.

Tot nu toe beschouwden wij slechts de atomen in het kristalrooster van een vaste stof. In het algemeen, maar vooral bij metalen, zal men echter ook een bijdrage tot de s.w. van de electronen verwachten. Neemt men aan, dat de vrije geleidingselectronen zich als een éénatomig gas in het metaal bewegen, dan zou men volgens de klassieke kinetische gastheorie weer een energie $\frac{kT}{2}$ per vrijheidsgraad verwachten of voor N electronen een kinetische energie $\frac{3}{2}NkT$, dus $C_{v_{el}} = \frac{3}{2}R$ (ongeveer 3 cal/°K.). Zou dus per atoom één vrij electron voorkomen, dan zou dit een verhooging van de s.w. met 3 cal/°K. ten gevolge hebben. Een dergelijke verhooging van de s.w. is bij normale temperaturen nooit gevonden en hier stond men voor een groot raadsel ¹⁾.

¹⁾ Bij zeer hoge temperaturen werden in het algemeen wel waarden boven 6 cal gevonden (bijv. F. M. Jaeger en E. Rosenbom. Proc. Amst. 30. 1069. 1927) De verklaring hiervoor is nog niet gevonden (verg. Hb. d. Experimentalphysik. VIII. 1. blz. 187).

Ook hier bracht de quanten-theorie de oplossing. Het eerst heeft Keesom¹⁾, tenminste kwalitatief, de quanten-theorie toegepast op de translatie van vrije electronen, zooals Tetrode²⁾ het voor een éénatomig gas voorgesteld had. Nu verdwijnt het bovengenoemde bezwaar, daar men bij electronen reeds bij gewone temperaturen in het gebied is, waar de s.w. zeer klein wordt.

In den laatsten tijd is deze opvatting door Pauli³⁾ en Sommerfeld⁴⁾ volledig uitgewerkt, door toepassing van de statistiek van Fermi. Sommerfeld behandelde de vrije electronen (evenveel vrije electronen als atomen, dus één per atoom) als een ontaard gas en berekende voor de hiervoor noodige warmtecapaciteit: $\Delta C_v = 0,8 \cdot 10^{-4} \cdot RT = 1,6 \cdot 10^{-4} T \text{ cal/}^\circ\text{K}$. Deze bijdrage tot de atoomwarmte groeit lineair met de temperatuur. Zij zal echter niet te onderscheiden zijn van de toename tengevolge van het niet harmonisch trillen der atomen (zie blz. 2)⁵⁾. Bovendien zal bij niet al te hooge temperaturen de waarde ervan slechts zeer klein zijn.

Door Bloch⁶⁾ is een theorie gegeven, waarbij aangenomen wordt, dat de electronen zich niet als een volkomen vrij gas bewegen, doch „half gebonden” zijn, d.w.z. in de nabijheid der atomen door deze aangetrokken, op grooteren afstand als een vrij gas onbelemmerd. De berekening leert, dat nu een extra bijdrage van de atoomwarmte noodig is, die van nul bij het absolute nulpunt eerst lineair met de temperatuur stijgt, een maximum bereikt en daarna ten slotte met de 2e macht van de temperatuur afneemt. Over de juiste waarde van het maximum en de temperatuur, waarbij het bereikt wordt, kan niet veel definitief gezegd worden. Bij sterkere binding (slechte geleiders) zal het maximum naar lagere temperatuur verschuiven. Deze theorie van Bloch levert een bijdrage tot de atoomwarmte, die te vergelijken is met die volgens de theorie der „Quantensprünge”, hoewel er toch in het verloop met de temperatuur een onderscheid bestaat en dus de mogelijkheid voor een experimenteele beslissing niet uitgesloten is.

1) W. H. Keesom. Vorträge über die Kin. Th. der Mat. u. El. Wolfskehlwoche Göttingen 1913. blz. 194. H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom aldaar blz. 193.

2) H. Tetrode. Phys. Zs. 14. 212. 1913. A. Sommerfeld Wolfskehlvorträge Göttingen 1913. blz. 125, W. H. Keesom aldaar blz. 166.

3) W. Pauli jr. Zs. f. Physik 41. 81. 1927.

4) A. Sommerfeld. Zs. f. Physik. 47. 1. 1928.

5) Mogelijk kan door bepaling van uitzettingscoëfficiënten e.d. een beslissing gebracht worden.

6) F. Bloch. Zs. f. Physik. 52. 555. 1928.

Het onderzoek van de soortelijke warmten bij lage temperaturen is van groote beteekenis voor de quaesties, die samenhangen met het warmtetheorema van Nernst. Dit theorema (in den door Planck aangevulden vorm) zegt, dat de entropie bij het absolute nulpunt voor alle gecondenseerde systemen nul moet zijn. Voor de entropie bij hogere temperaturen is dan een absolute waarde te

berekenen uit $S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT$. Voor verschillende problemen is de

kennis van deze absolute waarde van de entropie van groot belang. Om nu het juiste bedrag te weten moet de s.w. tot bij de laagste temperaturen gemeten worden, daar het gebleken is, dat extrapolaties in dit gebied zeer onzeker kunnen zijn.

Speciaal bij de laagste temperaturen moet de vraag onderzocht worden, of de suprageleiding invloed heeft op de soortelijke warmte. Hierover valt theoretisch nog niets te zeggen, daar nog altijd geen enkele theorie het verschijnsel der suprageleiding volledig heeft verklaard.

In het slothoofdstuk zullen wij bespreken of en in hoeverre door het experiment een oplossing gegeven is voor de hier genoemde problemen.

HOOFDSTUK II

EXPERIMENTEELE METHODE

a. De Methode in 't Algemeen.

Het is niet mogelijk in een eenigszins kort bestek een overzicht te geven over alle verschillende werkwijzen, die toegepast zijn ter bepaling van soortelijke warmten. Zelfs wanneer wij ons beperkten tot de soortelijke warmten van metalen en wel alleen bij lage temperaturen, zou een volledig overzicht over de vele experimenten ons te voeren. Wij moeten ons daarom beperken tot het bespreken van slechts enkele der methoden, die tegenwoordig nog van beteekenis zijn. Voor een goed overzicht met vele literatuuropgaven over de historische ontwikkeling van dit onderzoek tot 1910, verwijzen wij den lezer naar het artikel van Richards en Jackson in *Zs. f. phys. Chem.* **70**. 414. 1910. Een zeer uitvoerig overzicht over de methoden, die tegenwoordig nog van beteekenis zijn, vindt men bijvoorbeeld in het *Handbuch der Experimentalphysik* van Wien-Harms, Dl. VIII. 1. A. Eucken. *Energie- und Wärmehalt* (1929). Wij zullen slechts kort bespreken de methoden van Jaeger en Diesselhorst en van Dewar en daarna uitvoerig de methode van Nernst en Eucken behandelen, die ook door ons gevolgd werd.

Jaeger en Diesselhorst¹⁾ stelden een onderzoek in, dat hoofdzakelijk ten doel had, de verhouding tusschen het electrischen en het warmtegeleidingsvermogen te bepalen, doch waarbij tevens soortelijke warmten van metalen gemeten werden.

Wij bespreken dit onderzoek, daar hierbij de soortelijke warmte niet als gemiddelde voor een groot temperatuurgebied gevonden wordt, doch in intervallen van ongeveer 1° C., waardoor zeer goed het verloop van de soortelijke warmte met de temperatuur is na te gaan.

Bij de door genoemde onderzoekers gebruikte werkwijze worden ronde staven van 1 à 2 cm. dikte en ongeveer 27 cm. lengte aan de uiteinden op constante temperatuur gehouden. Een sterke stroom (tot 350 Amp.) wordt door de staaf gevoerd.

¹⁾ W. Jaeger und H. Diesselhorst. *Wiss. Abh. der P.T.R.* III. 269. 1900.

Hierdoor komt het midden van de staaf op een hogere temperatuur dan de eindpunten. De temperatuur wordt bepaald met een thermo-element (meestal ijzer-constantaan). Wordt de stroom gesloten, dan zal de temperatuur in het midden van de staaf eerst lineair met den tijd toenemen (daarna wordt de stijging beïnvloed door de warmteafvoer aan de einden). De snelheid van deze temperatuurvermeerdering is een maat voor de soortelijke warmte. Deze laatste kan hieruit en uit de per sec. per cm^3 . toegevoerde energie berekend worden. Daar het gebied, waarin deze temperatuurstijging lineair genomen mag worden, in totaal slechts ongeveer 1°C . bedraagt, is uit deze proeven de soortelijke warmte in zeer kleine temperatuurgebieden te bepalen en niet als gemiddelde over groote gebieden. Natuurlijk moeten bij deze metingen belangrijke correcties, voornamelijk over de warmteafgifte van de staaf naar buiten, onder het oog gezien worden. Bij de proeven van Jaeger en Diesselhorst waren de staven omgeven door watten in een mantel, die op constante temperatuur gehouden werd. De correctie voor de warmteafgifte naar buiten werd apart bepaald door den mantel op verschillende temperaturen te brengen. De proeven van Jaeger en Diesselhorst werden gedaan bij 18° en bij 100°C . Latere onderzoekers ¹⁾ gebruikten deze methode meestal voor s.w.-bepalingen bij hooge temperaturen (meest draden in vacuum, vrij groote temperatuurintervallen).

Voor het onderzoek bij lage temperaturen is deze methode tot nu toe niet toegepast, doch zij zou daar ook geen groote nauwkeurigheid leveren. Dit is in te zien door de z.g. temperatuurgeleidingscoëfficiënt Λ te beschouwen, n.l. het quotient van warmtegeleidingscoëfficiënt λ en soortelijke warmte per cm^3 . ρc . $\left(\Lambda = \frac{\lambda}{\rho c}\right)$

Is Λ groot, dan worden temperatuurverschillen in het materiaal snel genivelleerd. Voor metingen van soortelijke warmten is het dus gunstig, dat Λ klein is. Dit is nu bij lage temperaturen niet het geval. Beschouwen wij bijv. tin bij kamertemperatuur en bij 20°K , dan is in het laatste geval λ ongeveer $3 \times$ zoo groot en c ongeveer $5 \times$ zoo klein, dus zal Λ zoowat 15 maal zoo groot worden, waardoor de condities dus veel ongunstiger zijn.

Voor het meten van soortelijke warmten bij lage temperaturen is dus de methode van Jaeger en Diesselhorst ongeschikt.

Door Dewar ²⁾ werd de methode van de verdampingscalori-

¹⁾ Zie voor litt. en bespreking Hb. d. Exp. Phys. VIII. 1. p. 134 e.v.

²⁾ J. Dewar. Proc. Roy. Soc. (A) 89. 518. 1913. „Collected Papers” Cambridge 1927.

meter het eerst goed geschikt gemaakt voor het temperatuurgebied tot 20° K. Een bolletje van het te onderzoeken materiaal werd bijv. gekoeld in een buis, die omgeven was door een vat met vloeibare zuurstof of stikstof. Was het bolletje goed op de temperatuur van de omgeving gekomen, dan viel het ten gevolge van het wegklappen van een bodempje, door de buis in een lager gelegen reservoir met vloeibare waterstof. Door den plotseligen warmtetoevoer verdamp- te hier ineens meer waterstof. De ontwikkelde waterstof werd volu- metrisch bepaald en daar de verdampingswarmte bekend was, kon de warmtecapaciteit van het bolletje berekend worden.

Volgens deze en volgens eenigszins gewijzigde methoden ¹⁾ zijn zeer vele metingen over spec. warmten gedaan. Voor een onderzoek naar het verloop van de atoomwarmte met de temperatuur is echter deze methode niet bijzonder geschikt, daar hierbij van een tamelijk groote temperatuurverandering gebruik gemaakt wordt en zij dus eigenlijk slechts gemiddelde atoomwarmten in groote temperatuurgebieden oplevert.

Dit kan voor verschillende doeleinden zeer belangrijk zijn, het is echter voor een toetsing van de in Hoofdstuk I genoemde theorieën niet voldoende. Practisch komt daarvoor slechts de door N e r n s t en E u c k e n ²⁾ in 1910 aangegeven methode in aanmerking.

Hierbij hangt men een blok van het metaal, waarvan men de atoomwarmte wil onderzoeken ³⁾, in een glaslichaam, dat in de cryostaat wordt aangebracht (soms wordt ook een dunne metalen mantel gebruikt). Nadat het blok de vereischte temperatuur heeft aangenomen, wordt het glaslichaam zoo goed mogelijk vacuum gepompt. Men voert door middel van een stookdraad electricch een kleine, uit stroomsterkte, spanningsverschil der draaduiteinden en tijd bekende, warmtehoeveelheid toe. De temperatuurstijging wordt met een weerstandsthermometer of thermo-element bepaald. Dit geschiedt door het temperatuurverloop eenigen tijd voor en na het stoken te controleeren (voorperiode en naperiode). Door extrapo- latie naar het midden van den stooktijd wordt de begin- en eind- temperatuur verkregen (zie nader Hoofdstuk III). Daar men wille- keurig kleine hoeveelheden warmte toe kan voeren, en de tempe-

¹⁾ Bijv. door F. S i m o n en M. R u h e m a n n (Zs. f. phys. Chem. 129. 332. 1927), die de temperatuurverhooging van de hoeveelheid waterstof uit de druktoename van den damp bepaalden en dus feitelijk de bij hogere temperaturen zoo veel gebruikte mengingsmethode toepasten.

²⁾ W. N e r n s t. Berl. Ber. 1910. 262. Ann. Physik 36. 395. 1911. A. E u c k e n. Physikal. Ztschr. 10. 586. 1910.

³⁾ Als slechts kleine stukken of bijv. een vloeistof onderzocht worden, wordt het materiaal in een dun metalen vat gedaan.

ratuurverandering voldoende nauwkeurig bepaald kan worden, kunnen volgens deze methode de atoomwarmten door stokingen van $1/2$ à 1 graad bepaald worden. N e r n s t noemt dit de w a r e soortelijke warmte, in tegenstelling tot de gemiddelde soortelijke warmte in een groot temperatuurgebied.

Men kan volgens deze methode een goed overzicht over de verandering van de atoomwarmte met de temperatuur, vooral in het hiervoor zoo belangrijke gebied van de laagste temperatuur, krijgen.

Sinds 1910 werden de soortelijke warmten van zeer veel stoffen volgens de N e r n s t-E u c k e n-methode onderzocht, speciaal ook bij lage temperaturen. In dit hoofdstuk zullen wij de ontwikkeling van deze methode voor metalen bij de temperaturen van vloeibare waterstof en lager (dus beneden 20° K.) aangeven.

In dit gebied zijn slechts metingen gedaan door Duitsche en Nederlandsche experimentatoren uit de scholen van N e r n s t en van K a m e r l i n g h O n n e s.

b. De Warmte-isolatie.

Vooraf bij de laagste temperaturen moet men zeer hooge eischen aan de warmteïsolatie stellen. Hier liggen de grootste moeilijkheden van deze experimenten.

De werkwijze is n.l. als volgt: door het toelaten van een weinig gas in het glaslichaam wordt het blok op nagenoeg de temperatuur van de vloeistof in de cryostaat gebracht. Daarna moet echter het vacuum in het glaslichaam zoo hoog mogelijk zijn, want, daar de atoomwarmte zoo klein wordt, krijgt de warmtegeleiding hier een zeer grooten invloed, wanneer door het stoken een temperatuurverschil tusschen blok en omgeving is ontstaan.

Vroeger werd voor het pompen een roteerende G a e d e-kwikkpomp gebruikt, of ook wel absorptie in cocosnoten-kool, die gekoeld werd in vloeibare lucht of waterstof. In den laatsten tijd wordt het vacuum meestal verkregen met een diffusiepompe.

Bij onze metingen, die gedaan werden bij temperaturen tusschen 1 en 20° K. (zie nader Hoofdstuk V en VII), werd een L e y b o l d-3-etappenpompe gebruikt met een kapselpompe voor het voorvacuum. Van de diffusiepompe voerde een wijde zuigbuis, ϕ 5 cm., zonder kranen en zonder scherpe bochten, naar de cryostaat, waar zij eerst vlak boven de kap in een nauwere buis overging. In deze zuigbuis was een kwikvanger zonder bochten aangebracht; in de buis was n.l. een twee buis (vorm van een reageerbuis) gesmolten, die door de zijwand uitmondde. Door in deze buis vloeibare lucht te schenken, verkreeg men de condensatie van de kwikdamp in de zuigbuis, zonder dat een noemenswaard drukverval behoefde op te treden.

De druk werd gemeten met een manometer vlg. Mac. Leod, welke door een dunne buis (van een gewonen kwikvanger voorzien) in verbinding stond met de zuigbuis. Door deze zijbuis kon ook eventueel gas toegelaten worden in zuigbuis en glaslichaam.

Bij onze proeven bleek, dat bij drukken grooter dan 2×10^{-5} mm. kwikdruk, de warmtegeleiding te groot werd om betrouwbare metingen te doen.

Het beste was 't, wanneer de druk zoo laag was, dat het kwik in den manometer „plakte" (druk $< 10^{-6}$ mm. kwik), hetgeen ook, vooral bij de temperaturen boven het kookpunt van helium, goed te bereiken was.

Voor nadere bijzonderheden omtrent het bereiken van het vacuum bij de laagste temperaturen zie Hoofdstuk V.

Naast de warmtegeleiding van het gas speelt ook de warmtegeleiding door de meetdraden een belangrijke rol. De Duitsche onderzoekers te Berlijn, Breslau en Göttingen, die de draden D door de zuigleiding S de cryostaat laten binnentreden (zie fig. 1), brengen meestal de meetdraden, vóór zij het blok B bereiken, in thermisch

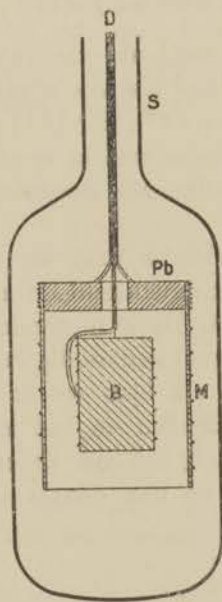


Fig. 1.
Schema der Duitsche methode.

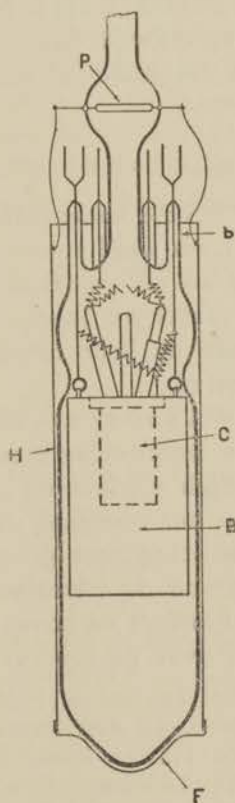


Fig. 2.

contact met een looden bufferblok Pb, dat dan de warmte, die van buiten toegevoerd wordt, absorbeert.

Bij de laagste temperaturen wordt echter de warmtecapaciteit van lood zeer klein en de warmtegeleiding grooter, zoodat dan deze werkwijze meestal onvoldoende is ¹⁾.

Bij de Leidsche metingen laat men bijna steeds de meetdraden pas in de cryostaat door middel van glazen buisjes in het glaslichaam binnen treden, (zie fig. 2). Daar nu de toevoerdraden tevoren in de vloeistof van het bad worden afgekoeld, is het temperatuurverval langs deze draden in het glaslichaam veel kleiner. Bovendien bestaan de toevoerdraden in het glaslichaam uit 60 cm. lange, spiraalvormig gewikkelde, 0.05 mm. dikke Cu- en Pt-draden, om de warmtetoevoer nog te verminderen. De warmtegeleiding is dan door het kleine temperatuurverschil buitengewoon gering.

Men vermindert de warmtestraling door uitwendig verzilveren van het glaslichaam en door een scherpje P in de zuigleiding, dat in thermisch contact staat met het buitenbad.

In Berlijn, Breslau en Göttingen gebruikt men dikwijls een dunnen koperen mantel M, die in het glaslichaam om het blok is aangebracht, en waarop dikwijls het looden bufferblok is bevestigd. De temperatuur van dezen mantel kan eventueel met een stookdraad geregeld worden.

c. Het Stoken en de Temperatuurbepaling.

Bij de oudste onderzoekingen volgens de methode van Nernst en Eucken werd steeds dezelfde platinadraad als weerstandsthermometer en als stookdraad gebruikt [Nernst²⁾, Pollitzer³⁾] Dit gaf echter onnauwkeurigheden in de thermometrie en daarom neemt men nu bijna altijd verschillende draden als stookdraad en thermometer.

1. *Duitsche methode.* Bij de Duitse proeven zijn de stook- en meetdraden geïsoleerd op het blok gewikkeld en met lak in thermisch contact met het blok gebracht. Deze methode heeft weliswaar het voordeel, dat het monteeren heel eenvoudig is; daartegenover staan zeer groote nadeelen. Voor elk blok wordt n.l. de correctie van de warmtecapaciteit van de draden en het isolatiemateriaal anders en bovendien niet nauwkeurig bekend. Er zijn wel metingen over de s.w. van terpentijnlak ⁴⁾ en van constantaan ⁵⁾

1) Zie K. Clusius und P. Harteck, Zs. f. phys. Chem. 143. 245. 1928.

2) W. Nernst, Ann. Physik 36. 395. 1910.

3) F. Pollitzer, Ztschr. Elektrochem. 19. 513. 1913.

4) A. Eucken und F. Schwers, Verh. D. Phys. Ges. 15. 578. 1913.

5) A. Eucken und H. Werth, Zs. f. anorg. u. allgem. Chemie. 188. 159. 1930.

verricht, doch voor het overige isolatiemateriaal (papier, zijde, email-lak) kan toch hoogstens een schatting gemaakt worden. Bovendien ondergaat, naar Leidsche ervaringen, de weerstand van een draad, die vast ingesloten is, steeds kleine veranderingen, zoodat de weerstandsthermometer in dat geval geen volkomen betrouwbare aanwijzingen geeft.

Als stookdraad wordt steeds constantaan gebruikt. Voor de temperatuurmeting gebruikt men bijna altijd looddraad als weerstandsthermometer ¹⁾.

Dikwijls is de thermometerdraad direkt op het blok [Eucken en zijn leerlingen, ook Lange ²⁾] soms op den mantel of het looden bufferblok gewikkeld, terwijl het temperatuurverschil met het te onderzoeken blok dan met een koper-constantaan-thermoëlement gemeten wordt [Nernst, Günther, Simon ³⁾].

Deze laatste methode wordt echter wegens de veranderlijkheid van het thermoëlement tegenwoordig bijna niet meer toegepast.

De temperatuur wordt steeds bepaald uit den weerstand van de looddraad. Hierbij gebruikt men de tabel van Eucken en Schwerts ⁴⁾ of de nieuwere tabel van Clusius en Vaughen ⁵⁾. Aan de eerste tabel lagen ten grondslag de weerstandsmetingen van lood, die door Kamerlingh Onnes en Clay ⁶⁾ in Leiden werden verricht. Door de waarnemingspunten in een weerstand-temperatuur-grafiek werd een kromme gelegd en uit deze kromme werden de weerstanden bij verschillende temperaturen van 14—90° K. afgelezen. In het gebied van 20—56° K., waar geen waarnemingen waren, werd geïnterpoleerd.

De tabel van Clusius en Vaughen werd verkregen door

¹⁾ Slechts bij de proeven van F. Simon en F. Lange (Ztschr. Physik. 15. 312. 1923. Ztschr. physikal. Chem. 107. 279. 1923; 134. 374. 1928), waarbij een lagere temperatuur door snel wegpompen van de tevoren in het vat gecondenseerde waterstof verkregen wordt, wordt de temperatuur uit den dampdruk van de kokende waterstof bepaald.

²⁾ A. Eucken und F. Schwerts. Verh. D. Phys. Ges. 15. 578. 1913. K. Clusius und P. Harteck. Ztschr. physikal. Chem. 134. 243. 1928. K. Clusius und J. V. Vaughen. Journ. Amer. Chem. Soc. 52. 4686. 1930. A. Eucken und H. Werth. Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 188. 159. 1930. A. Eucken, K. Clusius en H. Woitinek. Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 203. 39. 1931. F. Lange. Ztschr. physikal. Chem. 110. 343. 1924.

³⁾ W. Nernst und F. Schwerts. Berl. Ber. 1914. 355. P. Günther. Ann. Physik. 51. 828. 1916. F. Simon. Ann. Physik 68. 241. 1922.

⁴⁾ A. Eucken und F. Schwerts. Verh. D. Phys. Ges. 15. 578. 1913.

⁵⁾ K. Clusius und J. V. Vaughen. Ztschr. ges. Kälte. Ind. 36. 215. 1929, zie ook K. Clusius. Ztschr. physikal. Chem. B. 3. 41. 1929.

⁶⁾ H. Kamerlingh Onnes and J. Clay. Leiden Comm. No. 99c (1907).

mede in aanmerking te nemen de Leidsche metingen van Kamerlingh Onnes en Tuyn¹⁾. Hiermee werd de Eucken-Schwers-kromme in het laagste temperatuurgebied iets veranderd. Er werd niet overgegaan op de kromme door de Leidsche auteurs aangegeven, hoewel de metingen nu aan veel zuiverder materiaal waren verricht, daar Clusius en Vaughen meenden te moeten twifelen aan de interpolatie van deze laatste kromme in het gebied van 20—60° K.

Bij het meten van de temperatuur met een willekeurigen looddraad wordt nu omgerekend op deze tabellen met behulp van den bekenden

regel van Nernst: $\frac{R}{R_0} = \frac{R'_0 - \alpha}{1 - \alpha}$, waarin R en R' de weerstanden voor zuiver en onzuiver materiaal voorstellen en α een van de temperatuur onafhankelijke grootheid. Uit twee metingen (meestal bij het kookpunt van vlb. waterstof en lucht) werd nu α berekend en hiermee uit de tabel het temperatuurweerstandsverloop van den gebruikten thermometer.

Of de regel van Nernst voor lood geldt, is, voor zoover ik weet, nooit onderzocht. Voor andere stoffen (bijv. Pt en Au) geldt zij bij de lagere temperaturen zeker niet. Dat overigens nooit een der gebruikte lood-thermometers in het geheele bereikte gebied gecalibreerd is, maakt de nauwkeurigheid van de temperatuurmeting, vooral in het laagste gebied zeer twijfelachtig.

Voor metingen bij temperaturen van vloeibaar helium (beneden 4,2° K) is natuurlijk de looddraad-thermometer niet te gebruiken, daar lood bij 7,2° K. suprageleidend wordt²⁾.

2. Leidsche Methode.

In het Leidsche laboratorium is sinds 1913 een eenigszins andere vorm van de Nernst-Eucken-methode in gebruik. Men gebruikt hier meestal een koperen kern, waarin de stook- en meetdraden zijn aangebracht en die in het metaalblok wordt geschroefd. Men heeft zoo het groote voordeel, dat voor verschillende blokken dezelfde kern gebruikt kan worden. De warmtecapaciteit van de kern wordt afzonderlijk in het geheele gebied gemeten; daardoor is de correctie op de warmtecapaciteit van het geheel zoo goed mogelijk bekend.

Ik zal hier in 't kort de ontwikkeling van de Leidsche methode schetsen.

¹⁾ H. Kamerlingh Onnes and W. Tuyn. Leiden. Comm. Suppl. No. 58. (1926).

²⁾ Tenzij door een magneetveld de suprageleiding opgeheven wordt.

Door Keesom en Kamerlingh Onnes¹⁾ werden in 1913—1915 metingen verricht over de soortelijke warmten van lood en koper bij temperaturen tusschen 14 en 90° K. Voor dit onderzoek werd een koperen kern gebruikt (zie Fig. 3), die bestond uit een massieven cylinder K_1 en twee cilindrische mantels K_2 en K_3 , voorzien van vlakke uitstekende randen, die goed in elkaar pasten. De tusschenruimten werden aan de onderzijde afgesloten door een

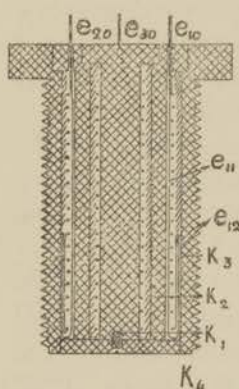


Fig. 3.

vlakke koperplaat K_4 die met een schroef in den cylinder was bevestigd. Op den cylinder was een thermometerdraad van goud bifilair gewikkeld (email-lak en papier als isolatie). De ruimte tusschen cylinder en binnensten mantel was met koper-tin-amalgaam opgevuld, zoodat zich een vaste massa vormde. Op dezelfde wijze was een constantaan-stookdraad op den binnenmantel gewikkeld en opgesloten tusschen binnen- en buitenmantel. De verschillende deelen van de kern werden toevoerdraden ($e_{10} \dots e_{10}$) waren van platina met Wood-metaal aan elkaar gesoldeerd. De

Met deze kern werden behalve de genoemde soortelijke warmten van lood en koper ook nog gemeten de soortelijke warmten van stikstof (1916) en waterstof (1917)²⁾ in vloeibaren en vasten toestand. Tijdens de laatste metingen werd een nieuwe kern beproefd (zie Fig. 4), waarbij de thermometerdraad niet meer in een vaste massa was opgesloten, maar vrij in een met gas gevulde ruimte K_a was gehangen, daar in het eerste geval steeds veranderingen in den weerstand werden waargenomen. De thermometer Au bestond uit een spiraaltje van 0.05 mm. dik goud-draad, dat opgehangen was tusschen twee geïsoleerde gouden toevoerdraden (1 mm.), die door glazen buisjes in het binnenste deel van de kern geleid werden. De constantaan-stookdraad was evenals vroeger vast ingesloten. Het glazen buisje g diende om de ruimte met gas (H_2 of He) te vullen.

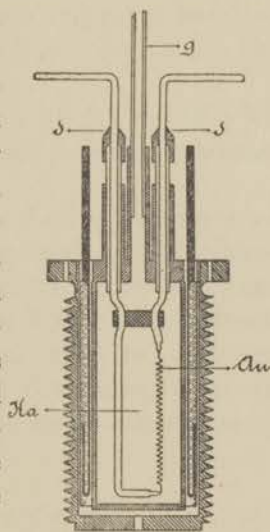


Fig. 4.

¹⁾ W. H. Keesom and H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 143 (1914) en No. 147a (1915).

²⁾ W. H. Keesom and H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 149 (1916) en No. 153a (1917).

Metingen bij de temperaturen van vloeibaar helium waren in dien tijd nog niet verricht, behalve een voorloopig onderzoek omtrent de s.w. van kwik. In 1914 hadden n.l. Kamerlingh Onnes en

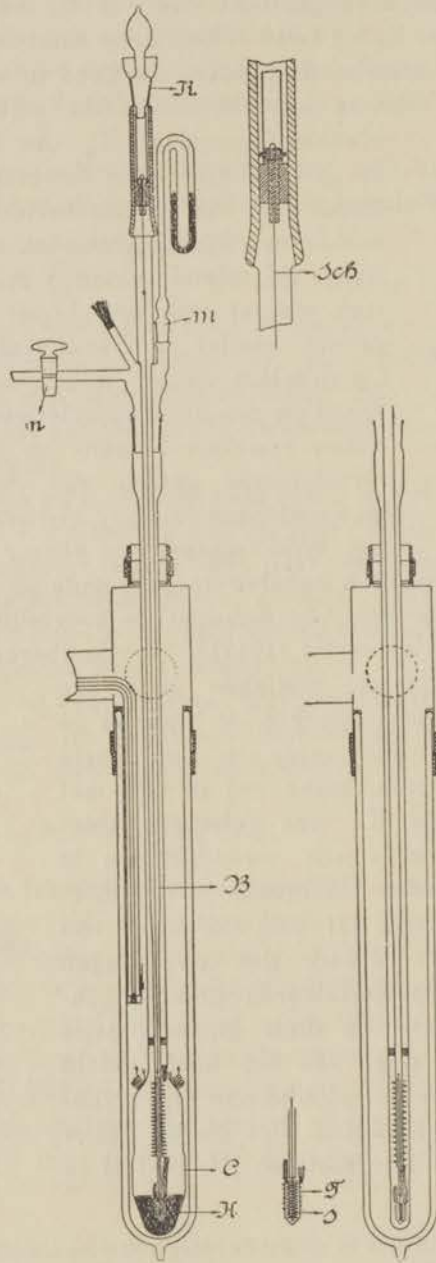


Fig. 5.

Fig. 6.

Holst¹⁾ specifieke warmten van kwik gemeten bij helium-temperaturen. De kern, die gebruikt werd, was een stalen cilindertje (zie Fig. 5 en 6). Hierbinnen bevond zich een constantaan-stookdraad S, terwijl op het buitenoppervlak een constantaan-thermometerdraad T was gewikkeld (zijde- en celluloid-isolatie). Er werd bij deze temperaturen constantaan als thermometer gebruikt, daar deze legering met manganien de eenige was, die nog voldoende weerstandsverandering in het heliumgebied vertoonde²⁾. De bij hooger temperaturen (tot vloeibaar H₂) te gebruiken zuivere metalen, zooals Au en Pt, vertoonen hier een praktisch constanten weerstand.

De kern was bevestigd aan een glasstaaf, die op en neer kon worden bewogen door middel van een schroef K buiten de cryostaat. De toevoerdraden werden buiten de cryostaat in de zuigleiding geleid. In het glaslichaam C werd een hoeveelheid kwik H gegoten en de kern werd daarin neergelaten. Door middel van vloeibare lucht werd het kwik tot een vast blok gemaakt en daarna iets opgehaald. Het plakken tegen de glaswand werd tegengegaan door een kleine hoeveelheid zuiver pentaan. Het glaslichaam werd bij ongeveer 50° C. vacuum gepompt en daarna afgekoeld door de cryostaat met vloeibaar helium te vullen. De warmte-isolatie was echter zoo goed, dat het blok op een te hooge temperatuur bleef. Een kleine hoeveelheid heliumgas moest tijdelijk in het glaslichaam gelaten worden. Er bleek echter daarna, dat dit gas niet voldoende weer weg te pompen was, zoodat de correcties van voor- en naperiode vrij groot werden. De metingen konden dan ook slechts voorloopige resultaten opleveren.

Er werden slechts twee metingen gedaan (n.l. bij 5,3 en 3,5° K). Op de resultaten en de beteekenis ervan zullen wij nader terugkomen in Hoofdstuk VIII.

Eerst in 1926 werden de onderzoekingen over de s.w. van metalen voortgezet en nu ook tot in het temperatuurgebied van vloeibaar helium. Er werden toen door Keesom en Andrews³⁾ metingen over de atoomwarmten van lood gedaan. Voor dit onderzoek werd een koperen kern gemaakt, die bestond uit een cylinder, waarop een geïsoleerde constantaandraad was gewonden, waarvan verschillende stukken respectievelijk als stook- en meetdraad wer-

¹⁾ H. Kamerlingh Onnes and G. Holst. Leiden Comm. No. 142c (1914). Fig. 6 geeft de inrichting voor de meting van de warmtecapaciteit van de kern.

²⁾ Zie H. Kamerlingh Onnes and G. Holst. Leiden Comm. No. 142c (1914).

³⁾ W. H. Keesom and Don. H. Andrews. Leiden Comm. No. 185a (1926).

den gebruikt. Dit geheel was bevestigd in een buitencylinder, die in het loodblok geschroefd werd.

Wat precies de grootste bron van onnauwkeurigheid in deze experimenten was, (onderling verwarmen der verschillende deelen van de draad of te korte voor- en naperioden), is niet bekend, maar zeker is, dat de resultaten voor temperaturen lager dan 10° K. zeer onregelmatig waren en een herhaling zeer noodig was.

Deze herhaling is in 1928 door mij geschied en vormt het begin van het onderzoek, waarover dit proefschrift handelt.

De door ons gebruikte kernen en de meetmethoden worden nader besproken in de Hoofdstukken V en VII.

HOOFDSTUK III

NADERE BESCHOUWING VAN HET METEN VAN TOEGEVOERDE WARMTE EN TEMPERATUURVERHOOGING

a. De toegevoerde warmte wordt bepaald uit de stroomsterkte, den tijd van stroomdoorgang en de spanning aan de draad-einden en berekend volgens: $W = 0.239 E. i. t.$

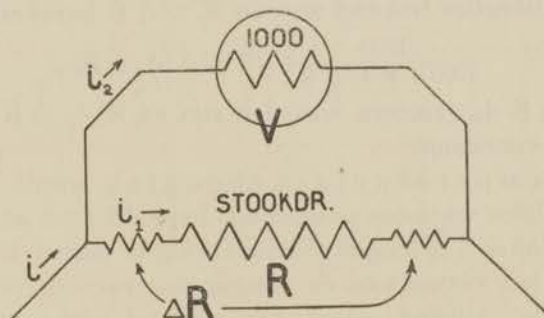


Fig. 7.

Zooals uit het door ons gebruikte schakelschema (Fig. 7) blijkt, moet een correctie aangebracht worden, daar de voltmeter in shunt met den stookdraad is geschakeld. De weerstand van den voltmeter is 1000 Ohm. De stroom i_1 , die werkelijk door den stookdraad gaat, wordt uit den gemeten stroom i bepaald volgens:

$$i_1 = \frac{1000}{1000 + R} i.$$

De factor $\frac{1000}{1000 + R}$ kan voor elke meting berekend worden, daar de weerstand van den stookdraad bij de verschillende temperaturen bekend is. Deze term wordt in de tabellen als factor aangegeven.

Het bovenstaande geldt natuurlijk alleen, wanneer de weerstand der toevoerdraden van de vertakkingspunten naar voltmeter en stookdraad te verwaarloozen is. Het eerste is stellig het geval, het tweede bleek ook bij de metingen van lood en bismuth het geval te

zijn. De weerstand der toeleidingsdraadjes wordt, wanneer zij op de temperatuur van vlb. waterstof of helium komen, klein genoeg en dit was blijkbaar, niettegenstaande 't stoken in hoogvacuum, werkelijk het geval.

Bij de metingen van tin en zink bleek dit echter niet zoo te zijn. Hier werd daardoor de correctiefactor iets meer gecompliceerd. De stroomsterkte i_1 werd: $i_1 = \frac{1000}{1000 + R + \Delta R} \cdot i$. En de spanning op den stookdraad was nu dus niet de volle waarde van E , doch $\frac{R}{R + \Delta R} \cdot E$. In totaal werd de factor bij de berekening van de toegevoerde warmte dus:

$$F = \frac{R}{R + \Delta R} \cdot \frac{1000}{1000 + R + \Delta R}$$

Deze factor was eenvoudig te berekenen voor elke meting, daar R uit de calibraties bekend was en $R + \Delta R$ berekend werd uit:

$$\frac{1000}{1000 + R + \Delta R} \cdot i \cdot (R + \Delta R) = E,$$

waarin i en E de gemeten waarden zijn en $R + \Delta R$ dus als eenige onbekende voorkomt.

b. De temperatuursverhoging wordt bij de proeven over soortelijke warmten gewoonlijk bepaald door eenigen tijd voor en na het stoken het temperatuursverloop te meten. Eventueel wordt ook tijdens het verwarmen de temperatuurverandering nagegaan.

De „ideale” stijging wordt dan meestal verkregen door extrapolatie van de temperatuur in vóór- en naperiode tot het midden van den stooktijd en de zoo gevonden temperaturen als begin- en eindtemperatuur te nemen. Correcties over het niet precies goed zijn van dit extrapoleren tot het midden werden dikwijls aangebracht ¹⁾.

De hier beschreven methode is echter alleen te gebruiken, wanneer de warmtegeleiding zeer klein is t.o.v. den warmtetoever bij de verwarming.

Is dit niet het geval, zooals bij enkele onzer proeven, dan kan de bovengenoemde methode niet gebruikt worden.

Wij zullen de methodes aangeven, volgens welke dan toch nauwkeurig de ideale temperatuursverhoging verkregen kan worden ²⁾.

Beschouwen wij bijv. fig. 8 en 9, die een typisch beeld geven van het verloop der galvanometeruitslagen bij een meting van de warmtecapaciteit, waarbij de warmtegeleiding grooten invloed heeft. Deze krommen geven de metingen van zink 21 Mei '31 Ia en tin 25 Maart

¹⁾ Zie voor een overzicht bijv. Hb. d. Experimentalphysik VIII. 1. p. 47 e.v.

²⁾ W. H. Keesom en J. A. Kok. Leiden Comm. No. 219c (1932).

'31 lb, met als gemiddelde temperaturen 1.317 en 2.292° K. (vergelijk Hoofdstuk VII). Als abscis is de tijd in minuten gegeven, als ordinaat de uitslag van den galvanometer in cm. van de schaalverdeling. De cirkeltjes geven de waarnemingen aan.

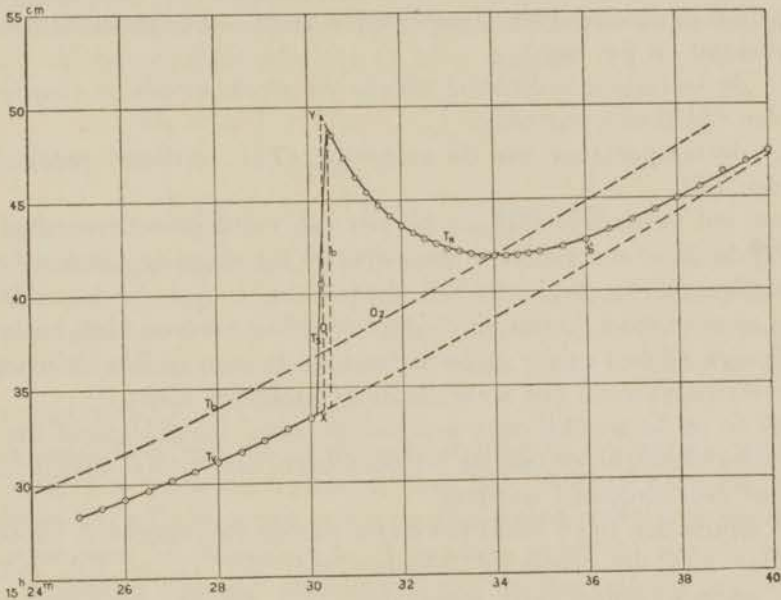


Fig. 8.

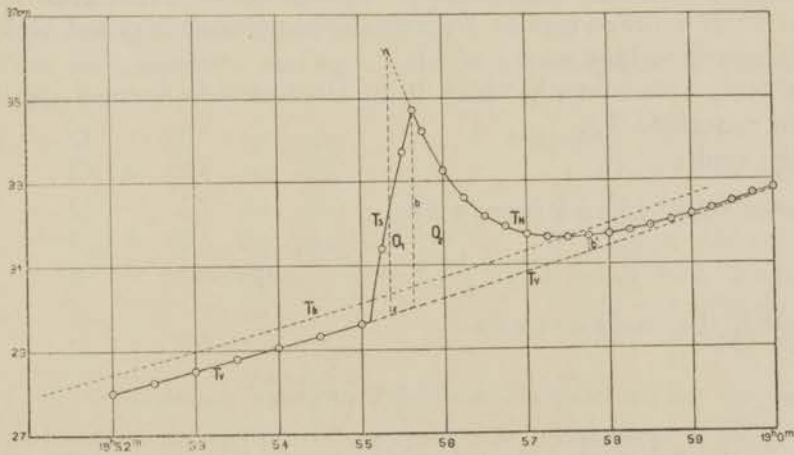


Fig. 9.

Om het verloop theoretisch te kunnen interpreteren maken wij de volgende veronderstellingen:

1e. de warmtecapaciteit (c) van blok en kern is constant gedurende de beschouwde periode.

2e. blok en kern hebben dezelfde temperatuur (T).

3e. de temperatuurverandering tengevolge van de warmteuitwisseling is evenredig met het temperatuurverschil met de omgeving (k zij de met de omgeving uitgewisselde warmte per graad temperatuurverschil en per sec.).

4e. de warmteontwikkeling tijdens de stookperiode is evenredig met den tijd (1 cal. per sec.).

5e. de temperatuur van de omgeving (T_b) verloopt regelmatig met den tijd.

Deze vijf veronderstellingen blijken ten volle gerechtvaardigd te zijn bij de door ons genomen proeven. De 1e, daar de temperatuurintervallen slechts 0.1 à 0.2° K. bedroegen¹⁾. Aan 2e is voldaan, daar een zeer goed thermisch contact tusschen kern en blok bestond, zooals ook uit den aard van de naperioden te zien is. Bovendien was de meetstroom voor den weerstandsthermometer klein.

Aan 4e en 5e was bij onze proeven voldaan. De geldigheid der 3e veronderstelling, bij de laagste temperaturen, kon uit de opwarmingskromme gecontroleerd worden.

Wij meten den tijd t vanaf het begin van de stookperiode. De temperatuur van de omgeving (vloeistofbad) zij: $T_b = f(t)$. Indien geen warmte toegevoerd werd door het stoken, zou het blok iets nakomen in temperatuur bij T_b , dus ook een regelmatig verloop met den temperatuur krijgen. Stellen wij dit $T_v = g(t)$.

Dit komt overeen met de werkelijke temperatuur van het blok in de vóórperiode (dus voor $t < 0$).

De temperatuur van het blok in de stookperiode noemen wij T_s , die in naperiode T_n .

Men vindt:

voor de stookperiode:

$$T_s - T_v = \frac{1}{k} \left(1 - e^{-\frac{k}{c} t} \right), \quad (1)$$

voor de naperiode:

$$T_n - T_v = b.e^{-\frac{k}{c} (t-t_1)}, \quad (2)$$

¹⁾ Zooals uit de straks nader te bespreken contróle bleek, was zelfs bij 1.3° K. een temperatuurstijging van 0.1° K. toelaatbaar. Bij de metingen aan tin 28 Jan. '31 Ia en Ib (zie Hoofdstuk VII), waar de temperatuurverschillen veel grooter zijn, mag de warmtecapaciteit waarschijnlijk niet constant gesteld worden en is de toepassing van de hier besproken methode aan eenige bedenking onderhevig.

waarbij t_1 het tijdstip is, waarop 't stoken ophield en

$$b = \frac{1}{k} \left(1 - e^{-\frac{k}{c} t_1} \right).$$

Wij kiezen voor de kromme van T_v een plausible extrapolatie (verg. fig. 8 en 9). Beschouwen wij nu de oppervlakken die ingesloten zijn tusschen deze kromme en de krommen van stook- en naperiode, dan is uit de vergelijkingen (1)–(3) af te leiden:

$$k O_1 = k \int_0^{t_1} (T_s - T_v) dt = lt_1 - bc, \quad (4)$$

$$k O_2 = k \int_{t_1}^{\infty} (T_n - T_v) dt = bc. \quad (5)$$

$$\text{Hieruit volgt: } kO = k(O_1 + O_2) = lt_1 \quad (6)$$

Wil men het oppervlak O_2 met een planimeter bepalen, dan zou extrapolatie tot $t = \infty$ noodig zijn. In plaats daarvan kan men het oppervlak nemen tot een zekere verticale grens b' . Het dan gevonden oppervlak $O'_2 = O_2 - b' \frac{c}{k}$.¹⁾ (7)

De geldigheid van de 3e veronderstelling in dit laagste temperatuurgebied is nu te controleren, door bijv. in fig. 8 en 9 de oppervlakken O en O_2 te meten met een planimeter, nadat een plausible kromme voor T_v getrokken is. Bovendien wordt de waarde voor b uit de figuren bepaald. Berekenen wij hiermee uit (5) en (6) de waarde voor $\frac{c}{k}$ en $\frac{1}{k}$, dan kunnen wij hiermee uit (1) en (2) de waarden voor $T_s - T_v$ en $T_n - T_v$ berekenen en deze vergelijken met de waargenomen waarden uit fig. 8 en 9.

Voor de genoemde metingen werden de volgende waarden gevonden:

Fig. 8:

O	= 37.7	cm. min.
O_2	= 35.4	cm. min.
O_1	= 2.3	cm. min.
O'_2	= 32.3	cm. min.
b	= 14.80	cm.
b'	= 1.45	cm.
t_1	= 0.3	min.

Fig. 9:

O	= 5.33	cm. min.
O_2	= 3.94	cm. min.
O_1	= 1.39	cm. min.
O'_2	= 3.61	cm. min.
b	= 4.72	cm.
b'	= 0.39	cm.
t_1	= 0.533	min.

¹⁾ Het overschietende oppervlak $b' \frac{c}{k}$ is dus een rechthoek met een lengte $\frac{c}{k}$ en een breedte b' . De grootte van $\frac{c}{k}$ is gemakkelijk te bepalen uit de opwarmingskromme in het geval van een lineaire voorperiode. Is er een minimum in de naperiode, dan is $\frac{c}{k}$ de horizontale afstand van dit minimum tot de verlengde voorperiode. Trekt men de raaklijn in $t = t_1$ aan de naperiode tot deze de verlengde voorperiode in t_2 snijdt dan wordt $\frac{c}{k}$ gegeven door $t_2 - t_1$.

$$\text{Dus: } \frac{c}{k} = 2.42 \text{ min.}$$

$$\frac{l}{k} = 125.5 \text{ cm.}$$

$$\text{Dus: } \frac{c}{k} = 0.835 \text{ min.} = 50.1 \text{ sec.}$$

$$\frac{l}{k} = 9.994 \text{ cm.}$$

De figuren 10 en 11 geven een beeld van de overeenstemming tusschen de berekende en waargenomen waarden voor $T_s - T_v$ en $T_n - T_v$.

Als abscis is de galvanometeruitslag gegeven in cm. en als ordinaat

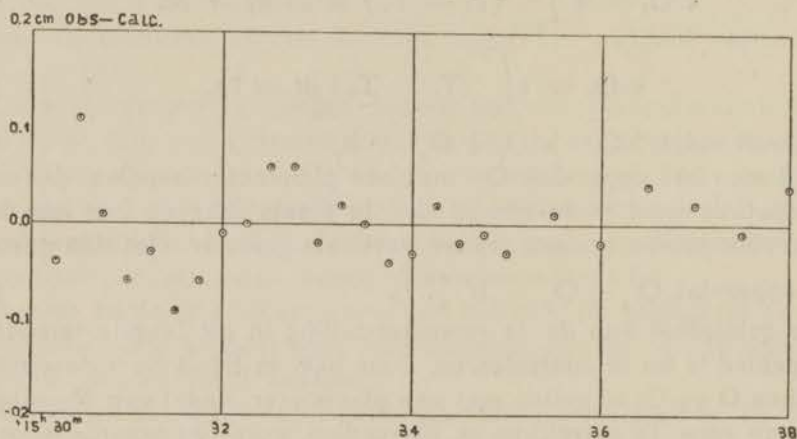


Fig. 10.

het verschil tusschen waargenomen en berekende waarde in cm. van de schaalverdeling. Blijkbaar is een systematische afwijking niet aanwezig.

Uit deze en eenige gelijksoortige contrôleberekeningen kunnen wij de conclusie trekken, dat bij de door ons gedane proeven de veronderstelling, dat de warmteuitwisseling evenredig is met het temperatuurverschil met de omgeving, gerechtvaardigd is ¹⁾.

Voor het onderzoek der soortelijke warmten moeten wij uit de opwarmingskromme de „ideale temperatuurstijging” vinden, d.i. de temperatuurstijging, wanneer er geen warmteuitwisseling met de omgeving plaats vindt.

Deze is $\frac{lt_1}{c}$. Daar lt_1 de totale toegevoerde warmte bij het stoken is, kunnen wij dan hiermee direct de warmtecapaciteit c berekenen.

¹⁾ Voor uiterst verdunde gassen (gemiddelde vrije weglengte groot vergeleken met de lineaire afmetingen van de ruimte tusschen de lichamen, die warmte uitwisselen) is dit resultaat in overeenstemming met de theorie der warmtegeleiding (verg. J. H. A. ter Heerdt. Diss. Utrecht 1923 p. 6). Een experimenteele contrôle bij deze uiterst lage temperaturen scheen echter gewenscht (verg. nader Leiden Comm. No. 219c).

Deze $\frac{lt_1}{c}$ is op zeer veel verschillende manieren uit de opwarmingskromme af te leiden.

I. Bij onze berekeningen bepaalden wij de ideale temperatuurstijging uit: $\frac{lt_1}{c} = \frac{O}{O_2}$, (8)
hetgeen direct uit verg. (5) en (6) volgt.

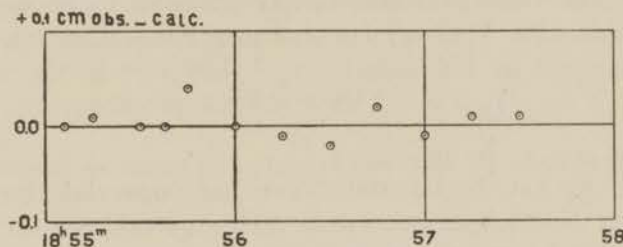


Fig. 11.

Hiertoe werden de oppervlakken O en O_2 met een planimeter bepaald en b uit de grafiek afgelezen.

I'. Wil men in plaats van O_2 liever O'_2 meten, dan kan men gebruiken $kO'_2 = c(b-b')$, hetgeen met (5) oplevert $\frac{b-b'}{O'_2} = \frac{b}{O_2}$.

Hieruit en uit (8) volgt dan:

$$\frac{lt_1}{c} = b + \frac{O_1}{O'_2} (b - b'). \quad (9)$$

II. Als de warmteuitwisseling klein is, kan de volgende methode beter worden toegepast.

Evenals bij het geval van te verwaarloozen warmteuitwisseling extrapoleert men voor- en naperiode in de stookperiode. Bij de naperiode neme men hiertoe de raaklijn aan de kromme in 't punt $t = t_1$. Deze voldoet, zooals eenvoudig uit (2) volgt aan de vergelijking:

$$T - T_v = b - \frac{bk}{c} (t - t_1).$$

Extrapoleert men tot $t = t_1 - \frac{O_1}{b}$, (10)
dan volgt uit verg. (4), dat voor dit punt de waarde van $T - T_v = \frac{lt_1}{c}$. Dit wordt dus de gezochte ideale temperatuurstijging¹⁾. Het is in de figuren 8 en 9 aangegeven als XY ²⁾.

¹⁾ Hierbij zijn de oppervlakken, gelegen tusschen de kromme voor T_s , de ordinaat voor T en de extrapolaties van T_v en T_n , gelijk.

²⁾ De goede overeenstemming tusschen de resultaten volgens deze methoden verkregen ziet men uit de volgende tabel, waarin de ideale opwarming in cm. is aangegeven:

Fig. 8 methode I 15.76 cm.
I' 15.75 cm.
II 15.85 cm.

Fig. 9 methode I 6.38 cm.
I' 6.39 cm.
II 6.56 cm.

In het geval van $k = 0$, dus geen warmteuitwisseling met de omgeving, nadert deze waarde voor t tot $1/2 t_1$, dus moet men extrapoleren tot het midden van de stookperiode, zooals ook algemeen gebruikelijk is.

Ook voor kleine waarde van k mag men tot het midden van den stooktijd extrapoleren, waarbij men dan een correctie kan aanbrengen. Zij de aldus gemeten warmtecapaciteit c' , de werkelijke c en de correctie $\Delta c = c - c'$, dan kan men berekenen dat:

$$\frac{\Delta c}{c'} = - \frac{O_1 - \frac{1}{2} b t_1}{O} \quad (11)$$

De teller in het 2e lid stelt voor het oppervlak tusschen de kromme van de stookperiode en de rechte getrokken van begin tot eind van deze kromme. Uit de verhouding van dit oppervlak tot het geheele oppervlak O krijgt men dus de relatieve correctie voor de warmtecapaciteit.

Uit de vergelijkingen (1)–(6) zijn nog verschillende andere metho-

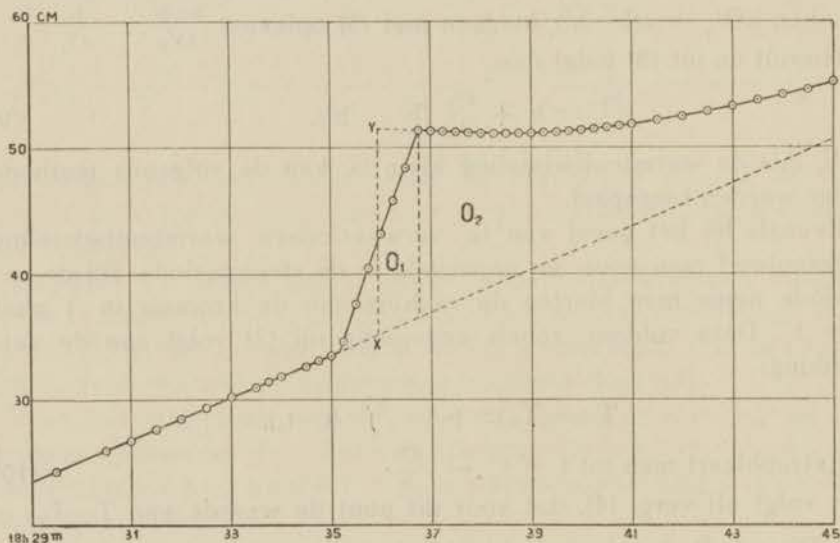


Fig. 12.

den ter bepaling van c uit de opwarmingskromme te vinden. Wij zullen ons echter beperken tot de hier besproken „planimetermethode” en „extrapolatiemethode”, daar deze twee de nauwkeurigste zijn. In het algemeen zal de „planimetermethode” toegepast worden in het geval van sterke warmteuitwisseling (zie fig. 8 en 9), terwijl

de extrapolatiemethode voor geringe warmteuitwisseling (zie fig. 12)¹⁾ gebruikt zal worden.

Wij hebben de resultaten van onze s.w. metingen, die met de planimetermethode berekend zijn, aangegeven door in de tabellen bij de temperatuurstijging een p te plaatsen. De resultaten volgens deze methode verkregen komen goed overeen met metingen van dezelfde warmtecapaciteiten, waarbij wij konden rekenen volgens de oude methode, aangezien het vacuum beter was en dus de warmteuitwisseling zeer gering (vergelijk in Hoofdstuk VII de metingen van de atoomwarmte van tin op 26 Maart en 7 Mei 1931).

¹⁾ Fig. 12 geeft de meting aan zilver 19 Nov. 1931 IIe (gem. temp. 3.029° K.).
W. H. Keesom en J. A. Kok. Leiden Comm. No. 219d.

HOOFDSTUK IV

METINGEN MET DEN GASTHERMOMETER IN DE HELIUM-DAMPCRYOSTAAT.

De metingen, die in dit hoofdstuk beschreven worden, waren noodig voor de calibratie der weerstandsthermometers van de ker-
nen, die wij bij de soortelijke warmte-metingen gebruikt hebben (zie
Hoofdstuk V en VII). Een calibratie van deze thermometers in het
geheele gebruikte temperatuurgebied is noodzakelijk. Een bijzondere
moeilijkheid levert dit in het gebied tusschen 4.2 en 9° K. Beneden
4.2° K. kan men n.l. in vloeibaar helium meten, boven 9° K. in vaste
waterstof, maar in het tusschengebied staat geen vloeistof ter be-
schikking. Hier hebben wij de metingen gedaan in een helium-damp-
cryostaat ¹⁾.

Zij bestaat uit een koperen vacuummantel, die met een wijde ope-
ning aan den onderkant in het vloeibaar helium hangt (Fig. 13). In
deze opening zijn twee stookspiraalen aangebracht. Met de onderste,
die, wanneer de mantel met damp gevuld is, juist de vloeistof blijft
raken, wordt een geregelde verdamping van het helium onder den
mantel verkregen. De tweede spiraal dient ervoor deze dampen
eventueel iets te verwarmen en zoo een hoogere temperatuur in den
mantel te krijgen. Door schermpjes is gezorgd, dat de spiralen niet
door warmtestraling de toestellen in den mantel kunnen verwarmen.

De dampen kunnen door een nauwe buis, die hoog boven in den
vacuummantel uitkomt, ontwijken. De afvoer wordt buiten de cryo-
staat door een kraan geregeld.

In deze dampcryostaat werden de thermometerdraden gecali-
breerd met behulp van een heliumgasthermometer. Daartoe was de
kern opgehangen tusschen de wijde deelen van een halterachtig ge-
vormd reservoir (zie Fig. 13). Wij mochten aannemen, dat de kern
zich nu op de gemiddelde temperatuur van den gasthermometer
bevond.

¹⁾ Deze is in principe gelijk aan de dampcryostaat door H. Kamerlingh
Onnes en W. Tuyn gebruikt. Leiden Comm. No. 160b (1922).

De toevoerdraden voor de weerstandsmetingen in de kern werden langs den onderkant in den vacuummantel geleid. De glascapillair van den gasthermometer verliet den vacuummantel aan den bovenkant, tegelijk met een stalen capillair voor een regelthermometer en een glazen hulpcapillair. Aan de bovenzijde was de mantel overigens vacuumdicht afgesloten.

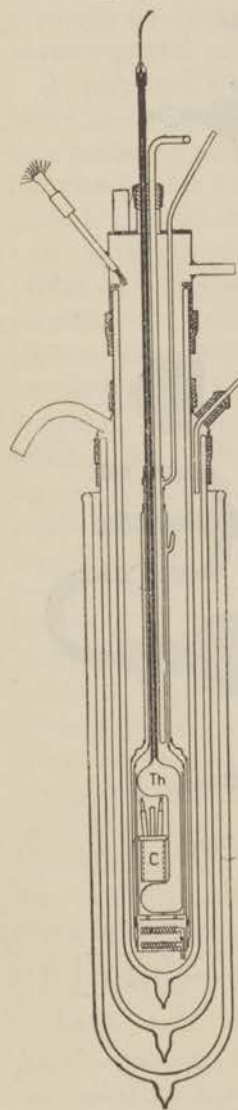


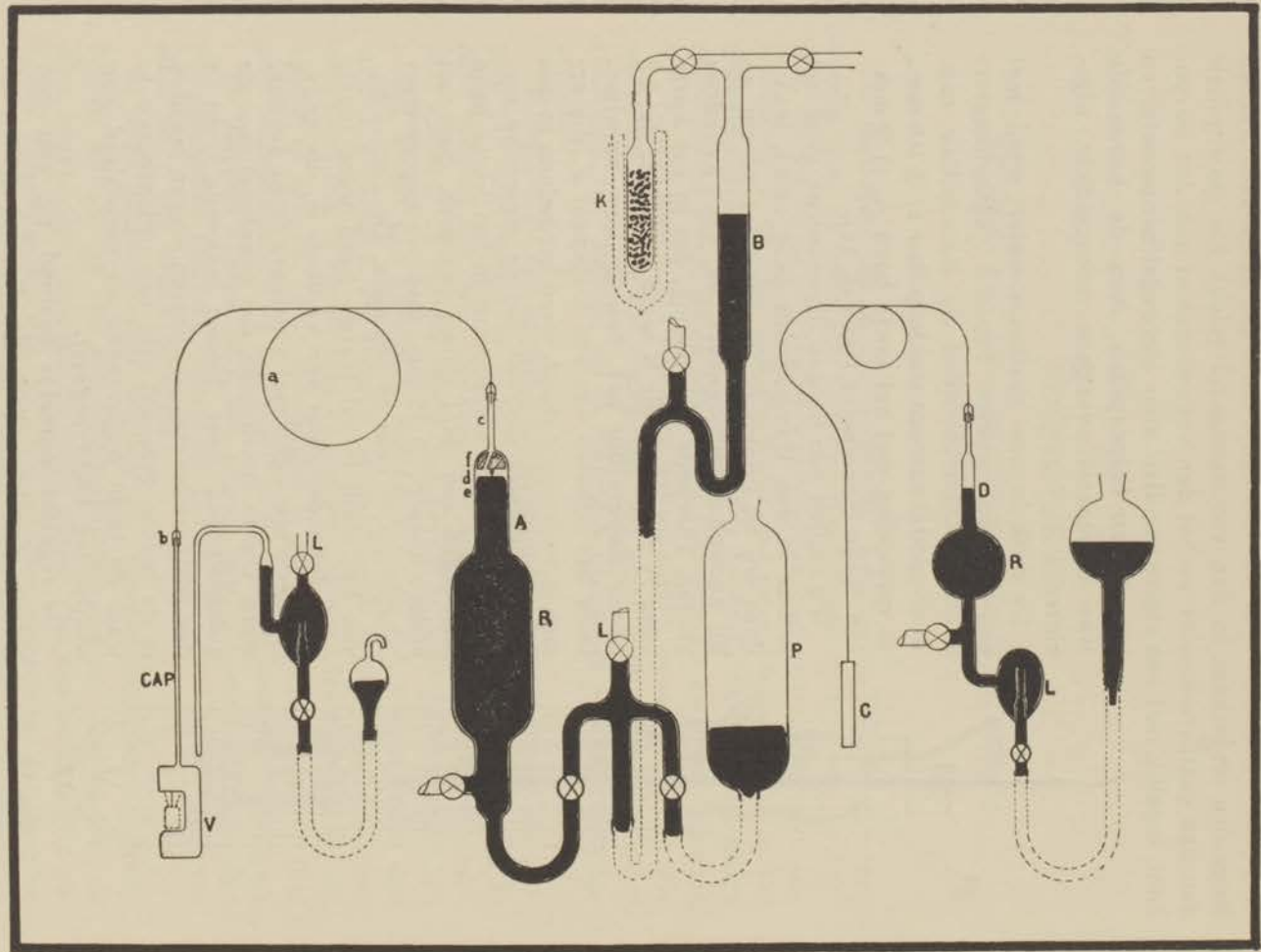
Fig. 13.

De druk in den gasthermometer werd met een kwikmanometer bepaald (kathetometer-aflezing). Daartoe stond de glascapillair cap. door middel van een staalcapillair a, ϕ 0.6 mm., in verbinding met het korte been A, ϕ 9 mm. van dezen manometer (zie Fig. 14).

Wij namen een hoogen ijspuntsdruk voor het helium in den thermometer (8.56 atm.), waardoor wij bij kookpunt He ongeveer 10 cm. en bij kookpunt H_2 ongeveer 50 cm. kwikdruk kregen. Hiervoor was noodig, dat in het korte been A een reservoir R werd gemaakt, dat bij kamertemperatuur het helium kon bevatten. Door het ophalen van een kwikpeer P, die ermee in verbinding stond, werd het helium in den gasthermometer gedrukt. Bij de eigenlijke metingen werd het kwikniveau in het korte been juist tegen een staal-spitsje gedreven, door het andere been B, ϕ 15 mm., met een micrometerschroef op of neer te bewegen. De ruimte boven het kwik in dit laatste been werd luchtledig gehouden door een koolbuis K, die gedurende de metingen met vloeibare lucht gekoeld werd. Om te voorkomen, dat eventueel door de gummislangen naar binnen lekkende lucht in den gasthermometer zou komen, waren bochten in de buizen gemaakt met een uitlaatbuisje L, waar de lucht opgevangen en verwijderd kon worden (zg. luchtvaarders).

De regelthermometer bestond uit een met helium gevuld cylindertje C, dat door een staalcapillair in verbinding stond met een glazen buisje D, waaraan weer een reservoir voor het bevatten van het helium bij kamertemperatuur. De druk van het helium in dezen regelthermometer kon gemeten worden uit het niveau-verschil van het kwik in de glazen buis

Fig. 14.



en in de kwikpeer (barometerstand in rekening). De helper, die bij de metingen de stookstroomen in de spiralen onder den vacuummantel regelde, controleerde tegelijkertijd het niveau in het buisje D met behulp van een P y e-kijkertje. Nam de druk toe, dan werd minder gestookt en omgekeerd. Op deze wijze kon de temperatuur in den vacuummantel zeer goed constant gehouden worden.

De hulpcapillair diende ter bepaling van de gemiddelde temperatuur van de glascapillair van den gasthermometer. Deze hulpcapillair was eveneens met helium gevuld, terwijl de druk afgelezen werd uit het verschil der kwikniveaus bij een merkje in de buis en in de kwikpeer. Uit dezen druk en een in smeltend ijs bepaalden ijspuntsdruk kon de temperatuur bepaald worden (barometerstand in rekening).

Met dezen gasthermometer werden in Juli en Nov. 1929 calibraties verricht van Kern 1927, terwijl wij in Juni 1931 met dezelfde toestellen Kern 1930 I evenzoo ijkten. De metingen in 1929 werden verricht tot 8.9° K., die in 1931 tot 9.2° K. De temperatuur bleek vooral bij de laatste ijkingen zeer goed constant gehouden te kunnen worden. Bij de ijkingen in 1929 was waarschijnlijk de vacuummantel, op de plaats waar de capillairen er uit traden, niet volkomen dicht, zoodat alleen gemeten kon worden als het helium in het buitenbad zeer laag stond, daar de vloeistof anders in den mantel opsteeg. Toch konden ook toen de temperaturen goed geregeld worden. Bij de metingen in 1929 werd de gasthermometer tevens gebruikt om in vaste waterstof te calibreeren, waarbij de koperen vacuummantel goede diensten bewees voor het constant houden van de temperatuur in de geheele massa, hetgeen door regelen van den dampdruk zeer goed kon geschieden.

Daar de door ons gebruikte ijspuntsdruk van den thermometer zeer hoog was, werden als ijkpunten genomen de drukken bij de kookpunten van vloeibaar helium en vloeibare waterstof. De met den kathetometer afgelezen druk H_t moest nog nader worden gecorrigeerd volgens de formule ¹⁾:

$$H'_t = H_t \left[1 + f(t) + \frac{\beta}{V_o} + \frac{v_{cap}}{V_o} (1 + \alpha t) \frac{h_o}{h} + \sum \frac{v_s}{V_o} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_s} \right] \quad (1)$$

Hierin is H'_t de gecorrigeerde druk, H_t is de afgelezen druk (reeds gecorrigeerd voor thermische uitzetting van het kwik en de capillaire depressies²⁾). $1 + f(t)$ geeft de volumeverandering van het reservoir V bij temperatuurverandering, is n.l. gelijk aan $1 + \alpha t = 1 + 3 \lambda t + 3 \lambda^2 t^2$, waarin α en λ resp. de kubieke en

¹⁾ Zie P. G. Cath en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 156a (1922).

²⁾ Voor de cap. depressie gebruikten wij de waarden volgens W. Heuse P.T.R. Tät. ber. 1926, Zs. f. Instr. k. 1927. 324.

lineaire uitzettingscoëfficiënten van het glas zijn (3e machtsterm verwaarloosd). De waarden voor $f(t)$ verkregen wij uit de waarden voor de lineaire u.c. van J e n a-glas 16III, waarbij wij aannamen, dat de formule van v. A g t en K a m e r l i n g h O n n e s ¹⁾ ook bij lagere temperaturen nog te gebruiken was.

β is de volumeverandering van 't reservoir V bij drukverandering.

V_0 is het volume van het reservoir V bij 0° C. Wij vonden hiervoor 28.938₁₆ cm³. uit calibratie met kwik. V_{cap} is het volume van de glascapillair, dat wij eveneens door calibratie met kwik vonden.

Voor α werd in deze formule genomen 0.003662 en voor t de in eerste benadering berekende temperatuur.

h_0 is de druk in de hulpcapillair bij 0° C. Het reservoir werd daartoe in een groot vacuumglas met smeltend ijs geplaatst. h is de druk bij de meting.

v_s en t stellen voor de andere schadelijke volumina van den gasthermometer met de bijbehorende temperaturen. Wij vonden: v_a (staalcapillair) berekend uit de maten, v_b (overgang bij glascapillair) geschat, v_c (kleine glascapillair) berekend uit de maten, v_d (om de spits) uit diameter van buis A en hoogte van de spits, v_e (naast meniscus) uit een grafiek voor restvolumina ²⁾, v_f (naast 't staalstuk) uit calibratie van buis A en weging van het staalstuk. De temperaturen voor deze correcties werden aan een zestal gecalibreerde kwikthermometers afgelezen.

Met deze correcties, die overigens nooit meer dan 2 pro mille bedroegen, kon H'_t nauwkeurig berekend worden.

De H_t bij kookpunt H_2 en H_e werden dus als vaste punten genomen. Wij moesten echter de temperaturen nog corrigeeren in verband met het verschil tusschen de absolute schaal en onze gasthermometerschaal, welk verschil bij den hoogen ijspuntsdruk, dien wij gebruikten, vrij aanzienlijk werd.

Deze correctie werd aangebracht met behulp van de formule ³⁾:

¹⁾ F. P. G. A. J. v. A g t en H. K a m e r l i n g h O n n e s. Leiden Comm. No. 176a (1925). Gebruikt werden de constanten van Leiden Comm. No. 188a noot pag. 6. Deze waarden komen goed overeen met de door W. H. K e e s o m en A. B i j l, Leiden Comm. No. 203a (1929) gevonden waarden.

²⁾ Restvolumina voor een buis van 9 mm. diameter zijn niet bepaald. Bekend zijn de waarden van J. C. S c h a l k w i j k. Leiden Comm. No. 67. (1900) van 4 tot 8 mm. en van J. P a l a c i o s Phys. Zs. 24. 151. 1923 van 10—16 mm., waartusschen zoo goed mogelijk geïnterpoleerd werd. De onderlinge overeenstemming van deze waarden is niet zeer fraai. De uitkomsten van K. S c h e e l en W. H e u s e Ann. d. Phys. (4) 33. 291. 1910, van 14 tot 16 mm., waarin sterke afwijkingen voorkomen, stemmen zeer slecht met de waarden van P a l a c i o s overeen.

³⁾ H. K a m e r l i n g h O n n e s en W. T u y n. Leiden Comm. No. 160b p. 17, noot 1. Deze formule komt overeen met formule 139 uit H. K a m e r l i n g h O n n e s en W. H. K e e s o m. Leiden. Comm. Suppl. No. 23.

$$\Delta t = (T - T_0) \left(\frac{T_{100} B_{100} - T_0 B_0}{100 v} \right) - \left(\frac{T B_T - T_0 B_0}{v} \right). \quad (2)$$

In deze formule staat v voor $\frac{V}{V_N}$, waarbij V_N voorstelt het volume van het gas bij 0° C. en 1 atm. druk (z.g. normaalvolume). Wij berekenen V_N met behulp van de formule:

$$p \frac{V_N}{V} = A_A \left(1 + \frac{B}{V_N} \right) \quad (3)$$

uit de metingen bij de kookpunten van vlb. He en H_2 en vonden zeer goed overeenstemmende waarden.

Bij deze twee formule's maken wij gebruik van de coëfficiënten uit de bekende toestandsvergelijking van Kamerlingh Onnes¹⁾:

$$p v = A_A + \frac{B_A}{v} + \frac{C_A}{v^2} + \dots, \quad (4)$$

$$\text{of } p v = A_A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right). \quad (5)$$

Hieruit volgt direct:

$$B = \frac{B_A}{A_A}, \quad (6)$$

terwijl A_A gevonden wordt uit:

$$A_A = A_{A_0} (1 + \alpha_A t). \quad (7)$$

Wij gebruikten de waarden:

$$A_{A_0} = 0.09947^2) \text{ en } \alpha_A = 0.0036612^3).$$

Als B-waarden gebruikten wij:

$B_0 = +0.522 \cdot 10^{-3}$ en $B_{100} = +0.503 \cdot 10^{-3}$ als gemiddelden van de in Leiden en Berlijn verkregen waarden⁴⁾.

De overige B-waarden waren bij de door ons gebruikte temperaturen niet met zekerheid bekend, in het gebied tusschen $4-14^\circ$ K. stonden ons n.l. geen waarnemingen uit isothermen-metingen ter beschikking.

¹⁾ In ons geval konden wij volstaan met de eerste twee termen uit de reeksontwikkeling.

²⁾ J. D. A. Boks en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 170a (1924). L. Holborn en J. Otto Zs. f. Phys. 30. 320. 1924 en 38. 359. 1926.

³⁾ W. H. Keesom en Mej. H. van der Horst. Leiden Comm. No. 188a (1927).

⁴⁾ H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 102b (1907), J. D. A. Boks en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 170a (1924), L. Holborn en H. Schultze Ann. d. Physik 47. 1089. 1915.

Wij moesten dus een zoo goed mogelijke schatting maken en wij hebben dit gedaan uit de B_A -waarden van Keesom, Nijhoff en Iliin¹⁾. Deze vonden de waarden voor B_A van helium lineair met de temperatuur veranderen in het gebied tusschen 130 en 14° K. Bij verdere lineaire extrapolatie krijgt men een goede aansluiting aan de door Kamerlingh Onnes en Boks²⁾ bepaalde waarden bij heliumtemperaturen. Nemen wij een dergelijk lineair verloop der B_A -waarden aan, dan kunnen de B-waarden voor de door ons gebruikte temperaturen eenvoudig worden berekend met behulp van de formules (6) en (7).

Berekent men met deze B-waarden de correcties op de absolute schaal, met formule (2), dan is eenvoudig in te zien, dat nu ook de waarden van Δt lineair met de temperatuur veranderen. Wij vonden bij den door ons gebruikten ijspuntsdruk (8.56 atm.) correcties van 0.35₅₅ en 0.28₆₅ graad bij de temperaturen —270.00 en —251.00° C.³⁾

Met behulp van de hiergenoemde correcties werden uit de gemeten drukken de temperaturen van den gasthermometer berekend⁴⁾ en aldus verkregen wij behoorlijke calibraties in het gebied tusschen de temperaturen van vloeibaar helium en vaste of vloeibare waterstof.

Deze calibraties, met de waarnemingen bij hogere en lagere temperaturen, leverden een volledige ijking van de weerstandsthermometers in het geheele, door ons gebruikte, temperatuurgebied.

Voor de resultaten van deze ijkingen, verwijzen wij naar de Hoofdstukken V en VII.

¹⁾ G. P. Nijhoff en W. H. Keesom. Leiden Comm. No. 188b (1927), G. P. Nijhoff, W. H. Keesom en B. Iliin. Leiden Comm. No. 188c (1927).

²⁾ H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 119a (1911).
H. Kamerlingh Onnes en J. D. A. Boks. Leiden Comm. No. 170b (1924). verbeterd volgens berekeningen op grond van de nieuwe temperatuurschaal.

³⁾ Ter contrôle berekenden wij de spanningscoëfficiënt voor onzen gasthermometer met behulp van de gemeten drukken bij de kookpunten van He en H₂ en de genoemde correcties en vonden een zeer goede overeenstemming met de spanningscoëfficiënt, berekend met behulp van B_0 en B_{100} , hetgeen een goed vertrouwen geeft in onze aanname over het verloop der B_A waarden.

⁴⁾ Wij hadden ook direct lineair kunnen interpoleeren tusschen de temperaturen bij kookpunt He en kookpunt H₂, daar immers ook de Δt -waarden in dit gebied lineair veranderen.

HOOFDSTUK V

DE ATOOMWARMTEN VAN LOOD EN BISMUTH

a. De kern en de inrichting van de proeven.

Voor het onderzoek van de atoomwarmten van lood en bismuth, dat door ons in 1928 werd verricht, gebruikten wij de in Hoofdstuk II besproken methode van Nernst en Eucken, zooals deze in het Leidsche laboratorium sinds 1914 werd toegepast.

Voor dit onderzoek werd een nieuwe kern gemaakt (kern 1927), die twee afzonderlijke draden bevat, één als weerstandsthermometer en één als stookdraad (zie fig. 15). De kern bestaat uit twee koperen cilindren C_1 en C_2 , die in elkaar geschroefd kunnen worden. De binnencylinder is afgesloten door een koperplaat C_3 , die er met Wood's metaal opgesoldeerd is. Deze plaat C_3 draagt twee buisjes N_1 en N_2 van nieuw-zilver en een looden buisje L .

De thermometerdraad A_1 bestaat uit uitgegloeid constantaan. De verandering van den weerstand met de temperatuur bleek hiervoor beter reproduceerbaar te zijn dan voor ongegloeid constantaan. De thermometer is tot een spiraal gewonden en vrij in een helium-atmosfeer opgehangen, in den vorm van een lus, waarvan de twee deelen gescheiden worden door mica. Voor doorzakken en contact maken met den bodem van den cylinder bestaat geen

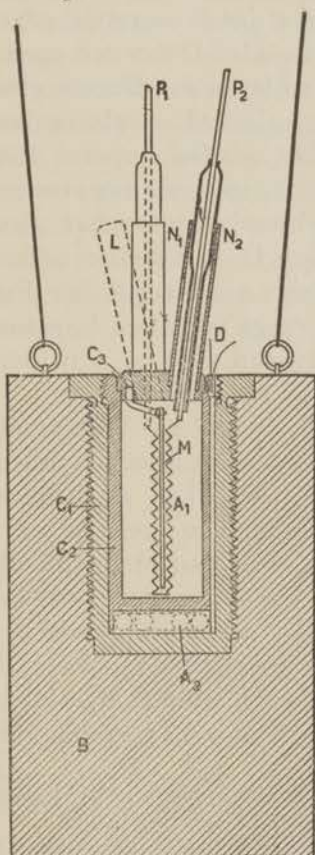


Fig. 15.

gevaar. Het helium werd door het looden buisje L ingelaten (100 cm.

kwikdruk bij kamertemperatuur), waarna de buis dichtgesoldeerd werd. Zelfs bij de temperaturen van vloeibaar helium bleek ons, dat de warmte-uitwisseling meer dan voldoende snel plaats vond ¹⁾. Als toeleidingsdraden naar den thermometer dienen twee platinadraden P_1 en P_2 , die in dunne glazen buisjes gesmolten zijn. Deze buisjes zijn gesoldeerd in de nieuw-zilverbuizen N_1 en N_2 , die naar het binneste van de kern leiden. Vlak boven de glazen buisjes werden aan elk van de toeleidingsdraden een Cu- en een Pt-draad gesoldeerd, die dienden voor de weerstandsmeting met de compensatiebank ²⁾.

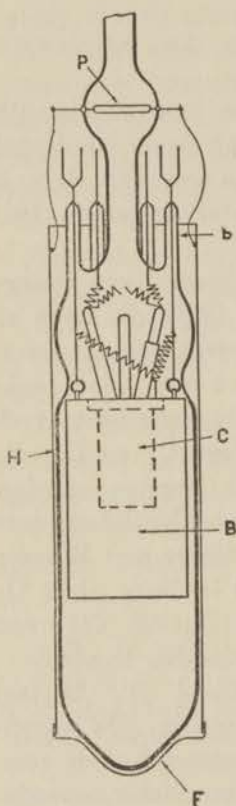


Fig. 16.

De stookdraad A_2 is gewikkeld op een koperdraad en opgerold in de ruimte onder den binnencylinder van de kern. De ruimte om den draad, die met zijde en celluloid geïsoleerd is, werd opgevuld met koperamalgam, dat een harde massa werd, zoodat de draad vast ingesloten ligt. Dit geeft een direct warmtecontact met kern en blok. De uiteinden D van den stookdraad liggen in een groef langs den binnencylinder en zijn met zijde, celluloid en glas geïsoleerd. Aan deze draden werden koperen toevoerdraden gesoldeerd. De splitsing van stroom- en spanningdraden gebeurde buiten het glaslichaam, waarin de kern C, met het te onderzoeken metaalblok B was opgehangen (zie Fig. 16). Dit glaslichaam draagt 6 buisjes b, waardoor de meetdraden loopen (4 voor den thermometer en 2 voor den stookdraad).

Voor de warmte-isolatie van het blok moesten bijzondere maatregelen genomen worden. Tegen warmtestraling werd het glaslichaam verzilverd en om de straling van boven af tegen te gaan, werd in de zuigbuis een platinaplaatje P aangebracht, dat op de temperatuur van het bad werd gehouden door draden, die naar een

¹⁾ Zooals wij reeds in Hoofdstuk II schreven, was dit principe in 1917 reeds met succes bij waterstoftemperaturen beproefd. (Leiden Comm. No. 153a).

²⁾ De stroomdraden waren van koper, omdat de weerstand van koper klein is en derhalve daarin slechts weinig warmte ontwikkeld wordt. De spanningsdraden waren van platina om thermokrachten te voorkomen.

minderd door hiervoor spiraaltjes van 60 cm. draadlengte te nemen. Het blok werd opgehangen aan glazen ringetjes.

Om de thermokrachten te voorkomen, die optraden, wanneer de vloeistof tot beneden de toppen van de buisjes b daalde, werden de toeleidingsdraden buiten het glaslichaam een eind naar beneden gebogen. Hierdoor bleven de soldeerplaatsen van deze draden langer op dezelfde temperatuur.

Voor het leegpompen van het glaslichaam werd de in Hoofdstuk II beschreven pompinstallatie gebruikt. Toch hadden wij groote moeite met het verwijderen van de laatste gasresten bij de laagste heliumtemperaturen. Vermoedelijk is dit te wijten geweest aan een plekje, dat bij de laagste temperaturen iets poreus was, want bij de hoogere heliumtemperaturen werd het vacuum veel beter. Werd de temperatuur van het bad daarna weer verlaagd, dan nam de druk weer toe. Bij de metingen werd toen de volgende werkwijze gevolgd:

Nadat het blok de temperatuur van de omgeving had aangenomen (ongeveer 1.2° K.), werd het gas weggepompt. Werd nu de gewenschte lage druk niet bereikt, dan werd het buitenbad zoo vlug mogelijk op normale kookpunttemperatuur gebracht (4.2° K.). Het blok kwam nu natuurlijk na in temperatuur, maar daar het vacuum nu beter werd, bleef het bij een temperatuur van ongeveer 2° K. staan en van deze temperatuur af konden dan de metingen beginnen.

De metingen van toegevoerde warmte en weerstandsverandering van den thermometer gebeurden op vrijwel dezelfde wijze als bij de vroegere Leidsche metingen. Fig. 17 geeft een schema van de elec-

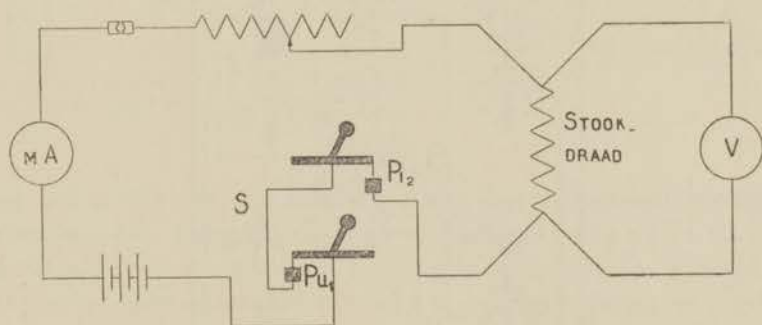


Fig. 17.

trische schakeling. Het potentiaalverschil van de einden van den stookdraad werd gemeten met een millivoltmeter V, terwijl de stroomsterkte gemeten werd met den milliampèremeter mA. De tijd van stroomdoorvoer werd afgestemd met behulp van de beide sluiters bij S. Fig. 18 geeft de geheele schakeling weer voor het bedienen van

deze sluiters, terwijl Fig. 19 een duidelijk beeld geeft van de inrichting ervan ¹⁾).

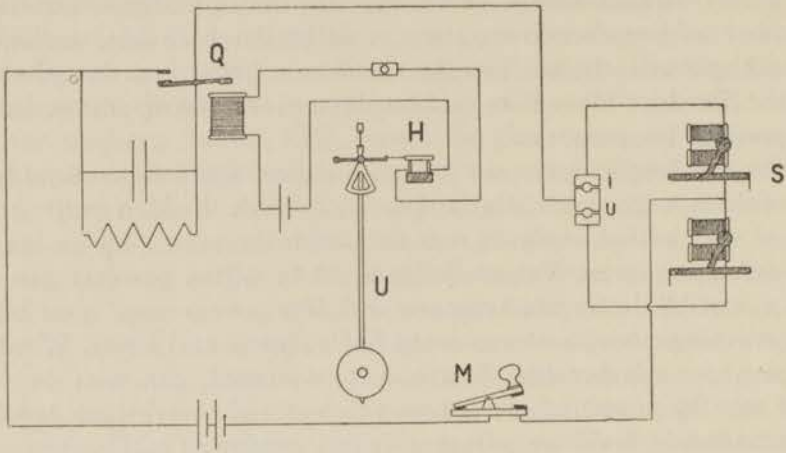


Fig. 18.

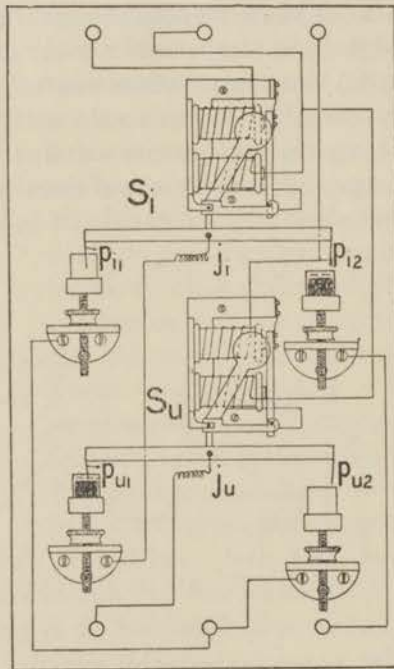


Fig. 19.

¹⁾ Deze methode werd reeds in 1913 te Leiden gebruikt. Zie W. H. Keesom en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 143.

De secondeslinger U van een klok is voorzien van een H o h ü-registreeringsapparaat H. Bij het passeeren van den evenwichtsstand sluit, respectievelijk opent deze slinger een stroom, die werkt op een relais Q, waarvan het anker dus elke twee seconden met een tik aangetrokken wordt.

Als, nadat in i door een stop contact is gemaakt, de Morsesleutel M neergedrukt wordt (op een moment dat door relais Q geen stroom gaat), dan zal bij den eerstvolgenden tik het juk j_i van sluiters S_i losgelaten worden en de platinadraad p_{i2} in het kwik vallen, waardoor de stroom van den stroomdraad in de kern gesloten wordt. Het uitschakelen geschiedt op dezelfde wijze door S_u , als de contactstop verplaatst is van i naar u ¹⁾. Het veelvoud van 2 seconden, dat verlopen is tusschen sluiten en openen van den stroom wordt bepaald door gelijktijdig een stophorloge met aanwijzing van honderdste seconden in en uit te schakelen. Met deze inrichting werd een nauwkeurigheid van $\frac{1}{10}$ seconde zeker bereikt.

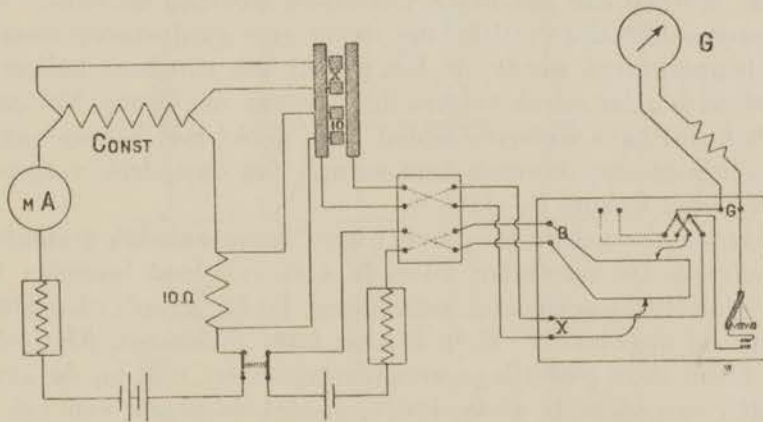


Fig. 20.

Voor het meten van den weerstand van den thermometerdraad gebruikten wij een compensatiebank volgens Diesselhorst met thermokrachtvrije commutator, beide geleverd door O. Wolff. Als galvanometer gebruikten wij een Siemens-galvanometer (systeem Diesselhorst) met korten insteltijd (bijna aperiodisch circa 4 sec.). Fig. 20 geeft een overzicht van de schakeling voor deze weer-

¹⁾ De afstanden van de punten van p_{i2} en p_{u1} boven en beneden de respectieve kwikoppervlakken zijn klein en gelijk aan elkaar gemaakt door de kwikbakjes te justeren, terwijl de valsnelheid van de jukken j_i en j_u ook zoo goed mogelijk gelijk is gemaakt. De twee andere bakjes (bij p_{i1} en p_{u2}) kunnen dienen om het apparaat als omschakelaar te gebruiken; bij onze proeven waren zij niet met kwik gevuld.

standsmeting. De meetstroom (gecontroleerd met een milliampèremeter mA) werd geleid door een standaard-weerstand van 10 Ohm (manganiendraad, geleverd door O. Wolff) en den weerstandsthermometer Const. De spanningsdraden van deze beide weerstanden leidden naar een stoppenbank en hiermee konden successievelijk de spanningen van standaard en meetdraad vergeleken worden met de primaire spanning op de compensatiebank. Een vergelijking met een normaalelement lieten wij achterwege, daar voor onze proeven de kennis van de onderlinge verhouding van de weerstanden voldoende was. De sluiters onder aan de teekening diende om tegelijkertijd den primair stroom door de compensatiebank en den meetstroom in te schakelen.

b. Calibratie van den thermometerdraad.

De constantaan-weerstandsthermometer uit de kern werd gecalibreerd bij vele temperaturen in het waterstof- en heliumgebied. Bovendien werden aan het begin van elken meetdag bij enkele temperaturen calibraties verricht, die steeds zeer goed overeenstemden.

De temperaturen werden in het gebied van vloeibaar helium berekend uit den dampdruk volgens de gegevens van Comm. No. 202c ¹⁾

In het vloeibare waterstofgebied werd geijkt met behulp van gecalibreerde platina-thermometers en met den dampdruk volgens de gegevens van Comm. No. 156b ²⁾.

In het tusschengebied (4—14° K.) werd oorspronkelijk grafisch geïnterpoleerd. De resultaten voor de s.w. van lood leverden toen (Juni—Juli 1928) schijnbaar een sprong in de waarde der atoomwarmte bij ongeveer 7° K. ³⁾ Bij het later onderzoek (Oct.—Nov. 1928) bleek deze plotselinge verandering echter ook bij de atoomwarmten van bismuth op te treden, zoodat, in plaats van aan een eigenschap van het lood, aan een onnauwkeurigheid van de thermometrie gedacht moest worden. In verband daarmee werd besloten ook in het gebied van 4 tot 14° K. den thermometerdraad te ijken. Dit is in Juli en November 1929 gebeurd met den gasthermometer in een heliumdampcryostaat, zooals uitvoerig beschreven is in Hoofdstuk IV. Bij deze metingen konden wij tot bij 9° K. calibreeren in heliumdamp. Uit dit onderzoek bleek,

¹⁾ W. H. Keesom, S. Weber and G. Schmidt. Leiden Comm. No. 202c.

²⁾ J. Palacios and H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 156b. Deze waarden komen goed overeen met de resultaten van W. H. Keesom, A. Bijl en Mej. H. van der Horst. Leiden Comm. No. 217a (1931).

³⁾ Zie voorloopige mededeeling Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte, Hamburg, Sept. 1928 (Phys. Zs. 29. 896. 1928).

dat bij 7° K. de thermometerdraad een plotselinge weerstandsverandering ondergaat. De weerstand beneden 7° K. is iets kleiner dan uit het verloop bij hogere temperaturen verwacht zou worden. Waarschijnlijk is deze verandering toe te schrijven aan een kleine verontreiniging met lood, dat juist bij 7.2° K. suprageleidend wordt.

Ook bij de temperaturen van vaste waterstof ($10\text{--}14.5^{\circ}$ K.) hebben wij calibraties met den gastermometer verricht. De temperatuur kon hierbij zeer goed door regeling van den dampdruk constant gehouden worden.

Op deze wijze werd een weerstand-temperatuurkromme verkregen, die in het geheele gebied goed gecontroleerd was (zie Fig. 21).

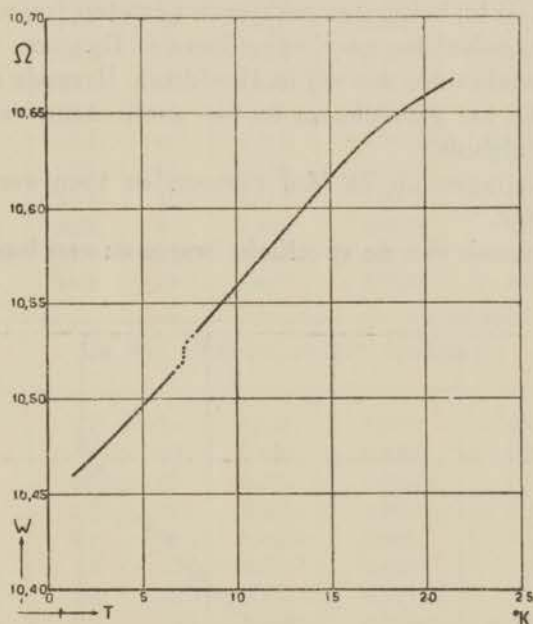


Fig. 21. Weerstand van den constantaanthermometer.

Eenige onzekerheid over het juiste verloop van den weerstand blijft alleen 7° K. bestaan, daar dit hier slechts door zeer vele metingen zou kunnen worden vastgesteld.

Bij de bespreking van de resultaten voor de s.w. bepalingen hebben wij de metingen, die in dit onzekere gebied reikten, met een sterretje aangegeven.

c. De Resultaten.

1. In 't algemeen. De metingen werden verricht bij temperaturen tusschen 2 en 20° K. De temperatuurverandering ten ge-

volge van het stoken werd als regel kleiner dan 1 graad genomen; slechts bij metingen van de warmtecapaciteit van de kern afzonderlijk bedroeg deze verandering wel eens wat meer.

Het verloop van voor- en naperiode was in het algemeen vrij goed lineair, zoodat de gewone methode van lineaire extrapolatie tot het midden van den stooktijd werd toegepast.

2. De warmtecapaciteit van de kern.

De eerste metingen van de warmtecapaciteit van de kern in waterstof werden 27 Febr. 1928 verricht en verliepen vlot. Toen de installatie was overgebracht naar het heliumtoestel en 10 Mei de warmtecapaciteit bij heliumtemperaturen gemeten zou worden, bleek echter de warmteïsolatie zeer onvoldoende. Daarom werden verbeteringen aangebracht, die wij in Hoofdstuk II reeds noemden, als verzilvering van het glaslichaam en het aanbrengen van een schutplaatje in de zuigbuis.

De heliummetingen op 24 Mei vertoonden toen een veel regelmatig karakter.

Na het onderzoek van de specifieke warmten van lood en bismuth

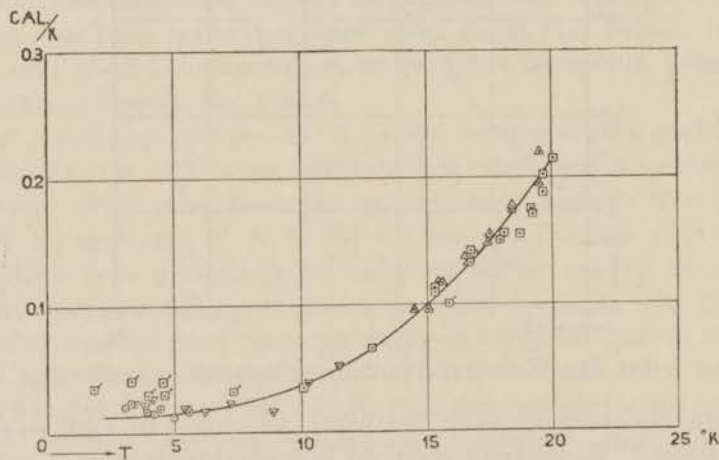


Fig. 22. Warmtecapaciteiten van Kern 1927.

- 27 Febr. 1928. □ 24 Mei 1928. ○ 23 Nov. 1928.
 △ 27 Nov. 1928. ▽ 30 Nov. 1928.

werden nog eens met de nu verbeterde pompinstallatie (wijde zuigbuis, geen kranen, verg. blz. 12) metingen verricht; op 23 Nov. in helium, op 27 Nov. in waterstof en op 30 Nov. weer in helium.

De resultaten van deze metingen zijn vermeld in tabel I en aangegeven in Fig. 22. De getrokken kromme in deze figuur geeft de

TABEL I.

Warmtecapaciteit van Kern 1927.							
No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spanning V.	Factor	Temp. verand. °K.	Warmte- cap. kern cal./°K.
27 Febr. 1928 (in vaste/vloeib. waterstof).							
Ic	18.70	15.3	30	1.416	0.9076	0.91	0.1549
d	19.23	15.3	32	1.418	0.9076	0.88	0.1711
e	19.65	15.3	30	1.418	0.9075	0.75	0.1882
IIa	15.31	15.3	42	1.414	0.9078	1.80	0.1095
b	16.74	15.3	42	1.416	0.9077	1.49	0.1325
c	17.89	15.3	42	1.416	0.9076	1.31	0.1507
e	19.67	15.3	48	1.418	0.9075	1.12	0.2017
IIIa	15.30	15.3	42	1.414	0.9078	1.74	0.1133
b	16.81	15.3	42	1.414	0.9077	1.41	0.1398
c	18.05	15.3	44	1.416	0.9076	1.33	0.1555
d	19.16	15.3	46	1.418	0.9076	1.24	0.1746
e	20.08	15.3	48	1.419	0.9075	1.05	0.2153
24 Mei 1928 (in vloeib. helium).							
Ia	1.83	4.7	36	0.420	0.9091	0.44	0.0351
d	4.61	4.7	30	0.420	0.9088	0.43	0.0299
IIb	3.31	4.7	30	0.420	0.9090	0.31	0.0415
c	3.95	4.7	30	0.420	0.9089	0.44	0.0292
d	4.52	4.7	30	0.420	0.9088	0.32	0.0402
e*	7.31	7.3	42	0.678	0.9086	1.41	0.0320
f	10.08	7.3	42	0.679	0.9083	1.30	0.0348
g	12.80	7.3	36	0.680	0.9081	0.59	0.0657
h	15.89	15.5	36	1.43	0.9078	1.71	0.1013
i	16.73	15.1	44	1.40	0.9077	1.42	0.1421
23 Nov. 1928 (in vloeib. helium).							
Ia	3.05	4.86	32	0.458	0.9090	0.75	0.0206
b	3.91	4.52	30	0.420	0.9089	0.73	0.0170
IIa	3.27	4.52	22	0.420	0.9090	0.38	0.0239
b	4.19	4.52	30	0.420	0.9089	0.82	0.0151
c	4.45	4.52	34	0.420	0.9088	0.71	0.0197
IIIa	4.98	4.52	34	0.420	0.9088	1.10	0.0127
b	5.56	5.44	34	0.504	0.9087	1.56	0.0168

TABEL I (vervolg).

No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spanning V.	Factor	Temp. verand. °K.	Warmte- cap. kern cal./°K.
27 Nov. 1928 (in vaste/vloeib. waterstof).							
la	15.02	9.22	42	0.864	0.9078	0.76	0.0955
b	15.60	10.98	56	1.024	0.9078	1.16	0.1178
c	16.59	10.96	42	1.024	0.9077	0.77	0.1328
d	17.47	10.94	62	1.024	0.9077	0.97	0.1553
e	18.36	10.96	64	1.024	0.9076	0.88	0.1771
f	19.51	10.94	78	1.024	0.9075	0.86	0.2204
lla	14.46	10.94	30	1.022	0.9079	0.76	0.0958
b	15.42	10.96	46	1.022	0.9078	0.96	0.1165
c	16.47	10.96	48	1.022	0.9077	0.85	0.1372
d	17.41	10.94	52	1.022	0.9077	0.85	0.1484
e	18.37	10.94	74	1.024	0.9076	1.03	0.1746
f	19.49	10.92	78	1.024	0.9075	0.97	0.1950
30 Nov. 1928 (in vloeib. helium).							
la	3.81	4.70	26	0.438	0.9089	0.53	0.0219
b	5.38	5.25	42	0.486	0.9088	1.23	0.0189
c	6.18	5.25	46	0.486	0.9087	1.52	0.0168
lla	3.46	5.69	24	0.524	0.9089	0.67	0.0232
b	4.12	5.59	44	0.524	0.9089	1.05	0.0267
c	5.58	6.82	48	0.628	0.9087	2.39	0.0187
d*	7.20	7.87	62	0.724	0.9086	3.45	0.0222
e	8.84	7.87	62	0.724	0.9084	2.58	0.0160
f	10.28	7.87	66	0.726	0.9083	2.12	0.0386
g	11.49	7.87	76	0.726	0.9082	1.84	0.0512

waarden aan, die wij voor de bepaling der atoomwarmten van lood en bismuth gebruikten. De afwijkingen zijn boven 5° K. klein en hebben in dit gebied zeer geringen invloed op de waarden der atoomwarmten dezer metalen. Beneden 5° K. is de overeenkomst der resultaten minder goed en hier is de invloed van mogelijke fouten veel grooter, daar de atoomwarmten zooveel kleiner zijn in dit gebied. De nauwkeurigheid van de warmtecapaciteit van de kern kan hier fouten van ongeveer 10% in de atoomwarmten geven.

3. De atoomwarmte van lood.

Voor het onderzoek van de soortelijke warmte van lood werd hetzelfde blok gebruikt als in de vroegere onderzoekingen¹⁾. Het bestond uit lood „Kahlbaum“²⁾. De uitwendige afmetingen waren: hoogte 6 cm., diameter 4 cm. (gewicht 699.397 gram of 3.375₅ gram-atoom).

Wij hebben metingen verricht op 5 Juni, 12 Juni en 3 Juli 1928 in vloeibaar helium.

Bij de eerste twee keeren bleek een zeer lange tijd noodig te zijn voor het bereiken van een voldoende vacuum. Bij de laagste temperaturen werd dit in het geheel niet bereikt.

De pompinstallatie werd daarop verbeterd, zooals wij in Hoofdstuk II beschreven hebben (wijde zuigbuis zonder kranen, bijzondere vochtvanger). Bij de metingen van 3 Juli konden wij echter nog steeds bij de laagste temperatuur (1.2° K.) het vereischte vacuum niet krijgen. Vermoedelijk was dit te wijten aan een plekje in de omhulling, dat bij de laagste temperaturen iets poreus was, zooals wij reeds beschreven (blz. 39). Door de aldaar vermelde werkwijze toe te passen, slaagden wij er toch in bij ongeveer 2° K. met onze metingen te beginnen. Ook bij latere metingen met het bismuthblok werd deze werkwijze toegepast.

De resultaten van de metingen zijn samengevat in tabel II en aangegeven in Fig. 23. Zooals duidelijk te zien is werd een goede aansluiting verkregen aan de resultaten door andere onderzoekers bij hogere temperaturen gevonden. In eerste benadering is er een goede overeenstemming met een Debye-kromme van $\Theta = 87$, die in de figuur als getrokken kromme is aangegeven. Bij lagere temperaturen komt de atoomwarmte overeen met kleinere waarden voor Θ . Bij temperaturen beneden 7° K. vertoonen de berekende Θ -waarden tamelijk groote afwijkingen. Toch schijnt in het geheele gebied een nagenoeg lineaire verandering met de temperatuur op te treden, hetgeen overeenkomt met de resultaten van Keesom en Kamerlingh

1) W. H. Keesom and H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. No. 143 (1914). W. H. Keesom and Don. H. Andrews. Leiden Comm. No. 185a (1927).

2) Over de zuiverheid krijgt men een indruk uit den weerstand bij waterstof-temperaturen van een looddraad, waarvoor het materiaal uit het blok gesneden werd, zie Leiden Comm. No. 147a (1915). Gevonden werd voor R/R_0 bij 20.35° K. 0.0296 en bij 14.93° K. 0.0129 (zeer weinig verschil bij gesneden en gewalst draad) Uit deze weerstanden kan men besluiten, dat dit lood behoort tot het zuiverste, dat onderzocht is (onzuiverheid < 0.01 %) verg. W. Tuyn en H. Kamerlingh Onnes. Leiden Comm. Suppl. No. 58.

TABEL II.

Atoomwarmte van Lood.										
No.	Temp. °K.	Stroom m. A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. geheel cal./°K.	W. cap. kern cal./°K.	At. w. lood cal./°K.	Θ
5 Juni 1928 (in vloeib. helium).										
Ia*	7.07	23.4	66	2.123	0.9086	0.75	0.9502	0.0207	0.275	84.0
b	9.96	25.2	78	2.305	0.9083	0.45	2.1856	0.0364	0.637	87.8
c	12.15	30.02	76	2.784	0.9081	0.39	3.5348	0.0574	1.03	88.5
d	14.84	30.00	78	2.790	0.9079	0.29	4.8850	0.0970	1.42	94.0
e	15.73	30.00	76	2.788	0.9078	0.24	5.7466	0.1127	1.67	91.9
12 Juni 1928 (in vloeib. helium).										
Ia	4.77	15.5	64	1.400	0.9088	0.95	0.3175	0.0144	0.0898	82.5
b	5.58	15.5	80	1.400	0.9087	0.78	0.4833	0.0162	0.138	83.6
IIa	2.20	15.4	36	1.396	0.9091	0.89	0.1889	0.0125	0.0523	45.7
b	3.55	15.4	48	1.398	0.9089	1.65	0.1361	0.0127	0.0365	82.9
c	4.49	15.3	48	1.398	0.9088	0.97	0.2299	0.0139	0.0640	87.0
e*	6.52	18.3	76	1.664	0.9086	0.86	0.5844	0.0189	0.168	91.5
f*	7.03	18.3	76	1.668	0.9086	0.48	1.0483	0.0204	0.278	83.2
3 Juli 1928 (in vloeib. helium).										
Ia	3.56	15.1	44	1.378	0.9089	1.65	0.1205	0.0127	0.0319	86.9
b	4.61	15.2	50	1.380	0.9088	0.79	0.2884	0.0143	0.0812	82.5
IIa	2.98	11.4	42	1.038	0.9090	1.18	0.0915	0.0126	0.0261	77.9
b	4.06	11.4	48	1.038	0.9089	0.74	0.1667	0.0135	0.0454	88.1
c	4.73	11.4	72	1.039	0.9088	0.67	0.2765	0.0144	0.0776	85.9
d	5.48	14.9	78	1.344	0.9088	0.80	0.4240	0.0161	0.121	85.7
e	6.16	14.9	74	1.348	0.9087	0.55	0.5869	0.0176	0.169	86.4
f*	6.81	18.3	60	1.667	0.9086	0.65	0.6115	0.0198	0.175	94.2
g*	7.19	20.0	60	1.820	0.9086	0.25	1.8971	0.0209	0.556	66.9
h	7.61	20.0	62	1.812	0.9085	0.43	1.1345	0.0227	0.329	85.2
i	8.46	21.9	72	1.990	0.9085	0.47	1.4496	0.0270	0.421	86.8
j	9.44	21.9	76	1.998	0.9084	0.37	1.9513	0.0328	0.568	87.0

lingh Onnes, die ook een verandering in de Θ -waarden vonden ¹⁾.

Fig. 24 geeft een samenvatting der gevonden Θ -waarden, terwijl tabel III een overzicht geeft over het verloop der atoomwarmten.

Uit Fig. 24 werden bij verschillende temperaturen vereffende waarden van Θ afgelezen (de kromme in deze grafiek), waaruit

¹⁾ Verg. Leiden Comm. No. 143, fig. 11.

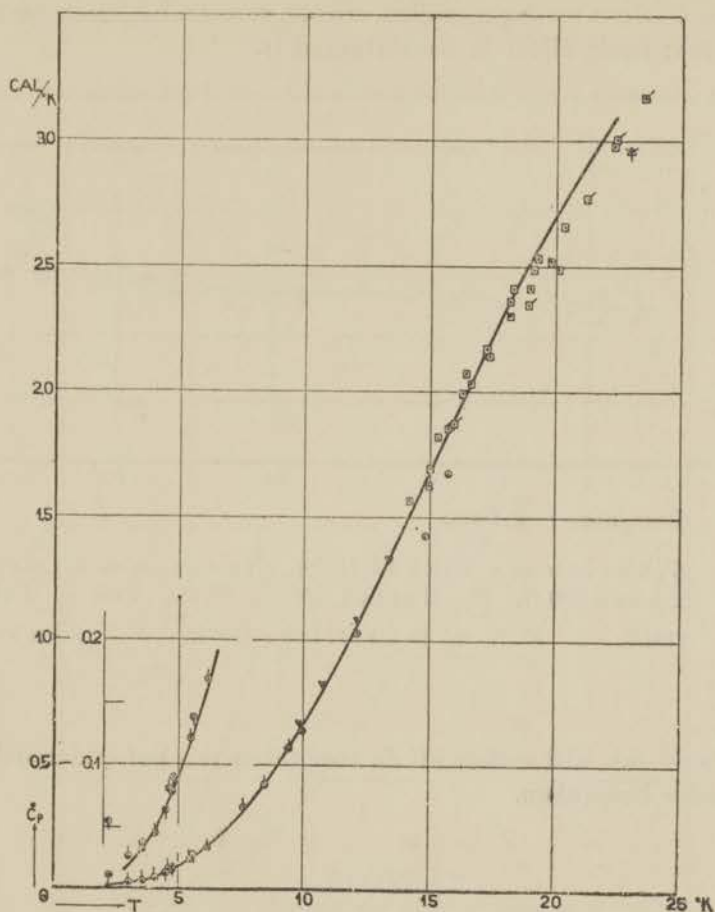


Fig. 23. Atoomwarmten van Lood.

○ 5 Juni 1928. ⊙ 12 Juni 1928. ⊙ 3 Juli 1928.

□ W. H. Keesom en H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. No. 143 (1914) △ W. Nernst, Ann. d. Phys. (4) 36. 395. 1911.

□ A. Eucken en F. Schwerts, Verh. D. Phys. Ges. 15. 578. 1913.

▽ E. H. en E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. London A 90 557. 1914.

▽ F. Simon, Zs. f. physik. Chem. 110. 572. 1924.

daarna de in tabel III vermelde atoomwarmten werden berekend.

Onze metingen geven duidelijk weer, dat het verloop van de atoomwarmte van lood niet of althans zeer weinig verandert, wanneer het suprageleidend wordt. Daar de thermometer juist in het gebied van 7.2° K. onzeker is, kunnen wij geen nadere conclusie

trekken. Nadere metingen zullen erover moeten beslissen of bij het sprongpunt eenig effect te constateeren is.

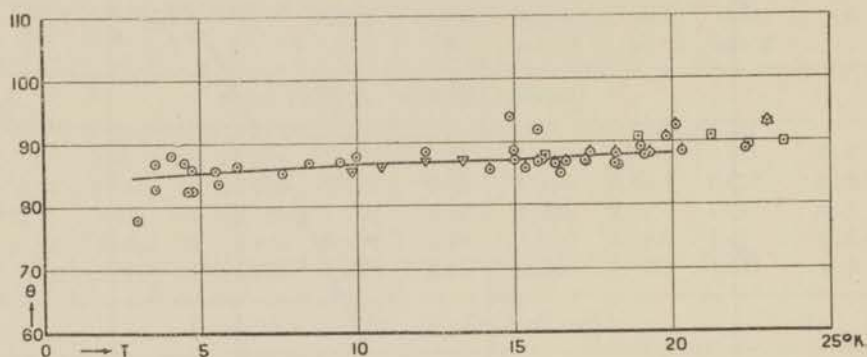


Fig. 24. Θ -waarden voor Lood.

○ Keesom en v. d. Ende (1928), ⊙ Keesom en Kamerlingh Onnes (1914), △ Nernst (1911), □ Eucken en Schwers (1913), √ E. H. en E. Griffiths (1914), ▽ Simon (1924).

In Hoofdstuk VIII zullen wij de resultaten van het onderzoek over lood nader bespreken.

TABEL III.

Atoomwarmte van Lood.		
Temperatuur °K.	Θ	Atoomwarmte
3	84.6	0.0210
4	85.0	0.0483
6	85.6	0.159
8	86.1	0.672
10	86.6	0.366
12	86.9	1.04
14	87.2	1.47
16	87.4	1.89
18	87.9	2.28
20	88.2	2.62

4. De atoomwarmten van bismuth.

Voor het onderzoek van bismuth gebruikten wij bismuth, geleverd

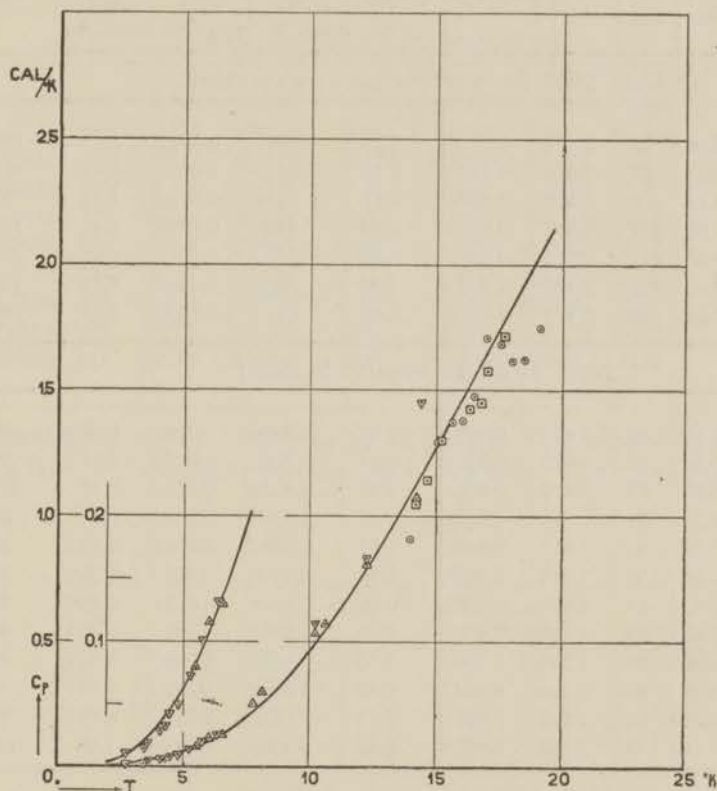


Fig. 25. Atoomwarmten van Bismuth.

□ 12 Oct. 1928, △ 1 Nov. 1928, ▽ 9 Nov. 1928, ○ 13 Nov. 1928.

door Kahlbaum en Co. (vrij van Hg, Pb en Tl)¹⁾, waarvan een blok gemaakt was van dezelfde afmetingen als het loodblok (gewicht 648.687 gram of 3.103₈ gramatoom).

¹⁾ Voor het onderzoek naar de zuiverheid werd de weerstand gemeten van een draad, vervaardigd uit materiaal, dat wij aan het blok ontnamen. De gevonden resultaten zijn:

$T = 20.394^{\circ} \text{K.}$	$R/R_0 = 0.3200.$
17.344	0.3108.
17.337	0.3092.
14.136	0.2970.

Deze weerstanden liggen hoger dan bij het bismuth door H. Kamerlingh Onnes en J. Clay onderzocht. (Leiden Comm. No. 99c 1907)

TABEL IV.

Atoomwarmte van Bismuth.										
No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. geheel cal./°K.	W. cap. kern cal./°K.	At. w. bismuth cal./°K.	θ
12 Oct. 1928 (in vaste/vloeib. waterstof).										
I a	14.26	28.06	80	2.612	0.9079	0.38	3.3482	0.0872	1.05	102.9
b	14.72	28.12	80	2.618	0.9079	0.35	3.6513	0.0951	1.15	102.4
c	15.27	28.12	108	2.618	0.9078	0.41	4.2074	0.1042	1.32	99.9
d	16.41	27.60	148	2.572	0.9077	0.50	4.5584	0.1263	1.43	103.5
e	16.86	27.58	148	2.570	0.9077	0.48	4.7412	0.1357	1.45	105.8
f	17.11	27.64	150	2.580	0.9077	0.46	5.0446	0.1410	1.58	102.8
g	17.76	27.62	160	2.578	0.9076	0.45	5.4917	0.1560	1.72	102.3
1 Nov. 1928 (in vloeib. helium).										
I a	5.53	15.38	42	1.420	0.9087	0.75	0.2656	0.0162	0.0804	99.2
b	6.09	15.38	50	1.420	0.9087	0.63	0.3765	0.0174	0.116	96.6
c	6.61	15.30	52	1.418	0.9086	0.58	0.4224	0.0191	0.130	100.9
d*	7.06	15.32	54	1.418	0.9086	0.40	0.6368	0.0206	0.168	98.9
e*	7.25	15.32	52	1.418	0.9086	0.15	1.6354	0.0212	0.520	69.1
f*	7.43	17.40	52	1.610	0.9086	0.34	0.9304	0.0219	0.293	86.4
g	7.81	17.42	64	1.610	0.9085	0.48	0.8119	0.0237	0.254	95.4
h	8.16	17.42	62	1.608	0.9085	0.39	0.9669	0.0253	0.303	94.0
i	10.27	25.20	66	2.338	0.9083	0.50	1.6883	0.0390	0.531	97.0
j	10.70	25.14	60	2.328	0.9083	0.42	1.8149	0.0427	0.571	98.4
k	12.35	25.22	66	2.342	0.9081	0.33	2.5638	0.0599	0.807	99.5
l	14.31	25.18	78	2.340	0.9079	0.29	3.4388	0.0882	1.08	102.1
9 Nov. 1928 (in vloeib. helium).										
I a	3.52	7.02	40	0.648	0.9089	0.74	0.0534	0.0127	0.0131	115.8
b	4.17	7.03	44	0.650	0.9089	0.42	0.1040	0.0136	0.0291	105.1
c	4.52	7.04	44	0.650	0.9088	0.30	0.1458	0.0141	0.0424	100.4
d	4.88	8.86	46	0.820	0.9088	0.43	0.1689	0.0146	0.0497	103.0
II a	2.77	8.86	22	0.818	0.9090	0.74	0.0468	0.0125	0.0110	96.4
b	3.64	8.83	34	0.818	0.9089	0.73	0.0731	0.0128	0.0194	104.9
c	4.38	8.84	44	0.818	0.9089	0.60	0.1152	0.0138	0.0327	106.2
e	5.35	10.84	62	1.004	0.9088	0.61	0.2403	0.0156	0.0724	99.4
f	5.84	13.22	66	1.220	0.9087	0.70	0.3302	0.0167	0.101	97.1
g	6.45	13.24	62	1.222	0.9087	0.51	0.4272	0.0185	0.132	98.0
h*	7.00	13.24	78	1.224	0.9086	0.49	0.5602	0.0205	0.174	97.2
i*	7.20	13.22	96	1.222	0.9086	0.23	1.4643	0.0210	0.465	71.4
j*	7.45	19.80	54	1.832	0.9086	0.43	0.9892	0.0220	0.311	84.9
k	10.33	29.26	62	2.716	0.9083	0.59	1.8129	0.0394	0.571	95.0
l	12.33	29.26	98	2.720	0.9081	0.64	2.6449	0.0597	0.833	98.1
m	14.49	29.22	120	2.720	0.9079	0.45	4.5962	0.0909	1.45	90.8

TABEL IV (vervolg).

No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. geheel cal./ °K.	W. cap. kern cal./ °K.	At. w. bismuth cal./ °K.	Θ
13 Nov. 1928 (in vaste/vloeib. waterstof).										
l a	14.04	29.12	74	2.710	0.9079	0.44	2.8799	0.0836	0.901	108.3
c	15.14	29.12	118	2.710	0.9078	0.49	4.1232	0.1019	1.30	100.0
d	15.72	29.14	120	2.712	0.9078	0.47	4.3778	0.1127	1.37	101.0
e	16.14	29.12	118	2.716	0.9078	0.46	4.4018	0.1208	1.38	103.6
f	16.59	29.16	126	2.720	0.9077	0.46	4.7131	0.1301	1.48	103.1
g	17.07	29.00	144	2.706	0.9077	0.45	5.4477	0.1405	1.71	98.5
h	17.65	29.10	138	2.718	0.9077	0.44	5.3816	0.1534	1.68	102.6
i	18.10	29.06	136	2.718	0.9076	0.45	5.1780	0.1643	1.62	107.5
i	18.57	29.08	152	2.720	0.9076	0.50	5.2159	0.1763	1.62	110.0
k	19.21	29.02	184	2.718	0.9076	0.56	5.6217	0.1925	1.75	109.6

De metingen werden verricht op 12 Oct. in vloeibare waterstof, op 1 en 9 Nov. in vloeibaar helium en op 13 Nov. 1928 weer in vloeibare waterstof; dezen keer werd bij het laagste punt in vaste waterstof gewerkt.

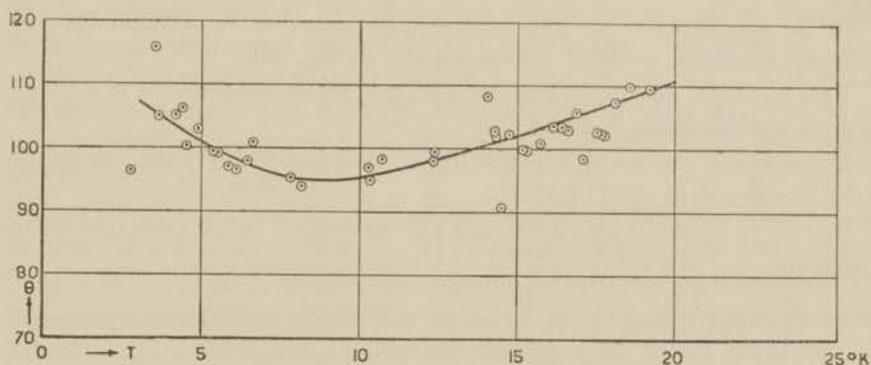


Fig. 26. Θ -waarden voor Bismuth.
 ○ Keesom en v. d. Ende (1928).

bare waterstof; dezen keer werd bij het laagste punt in vaste waterstof gewerkt.

De proeven verliepen vlot, al hadden wij, wat het vacuum bij de laagste heliumtemperaturen betreft, met dezelfde moeilijkheden te kampen als bij de metingen met het loodblok.

De resultaten zijn aangegeven in tabel IV en in Fig. 25, waarin de getrokken kromme een Debye-kromme voor $\Theta = 100$ voorstelt. Ook hier wordt in eerste benadering een tamelijk goede overeenstemming met deze Debye-kromme gevonden. Bij nadere beschouwing (zie Fig. 26) schijnt bij 9° K. een minimum in de Θ -waarden op

TABEL V.

Atoomwarmte van Bismuth.		
Temperatuur °K.	Θ	Atoomwarmte
3	107.1	0.0102
4	104.0	0.0265
6	98.3	0.106
8	95.2	0.273
10	95.4	0.518
12	97.7	0.783
14	100.6	1.06
16	103.7	1.35
18	107.2	1.61
20	111.0	1.84

te treden van $\Theta = 95$. Van hier af stijgt deze waarde geleidelijk tot $\Theta = 107$ bij 3° K. en $\Theta = 111$ bij 20° K. Tabel V geeft waarden voor de atoomwarmten van bismuth, die worden verkregen uit vereffende waarden voor Θ (kromme lijn in fig. 26).

Van bismuth zijn geen andere s.w. metingen volgens de N e r n s t- E u c k e n-methode bekend.

Door D e b y e werd uit elasticiteitsmetingen bij kamertemperatuur berekend $\Theta = 111$.¹⁾

In het slothoofdstuk zullen wij de verkregen resultaten nader bespreken.

¹⁾ P. Debye. Ann. d. Phys. (4) 39. 817. 1912. Elasticiteitsmetingen van E. Grüneisen. Ann. d. Phys. [4]. 22. 838. 1907. 25. 845. 1908.

HOOFDSTUK VI

WEERSTANDSVERANDERING VAN PHOSPHORBRONS EN ENKELE ANDERE LEGEERINGEN

Als weerstandsthermometers voor het gebied van vloeibaar helium werden tot nu toe slechts constantaan en manganien gebruikt, waarvan in 1914¹⁾ was gevonden, dat de weerstandsverandering voldoende was voor dit doel.

Een bezwaar bij het gebruik van deze draden was echter, dat de ijspuntsweerstand niet constant bleef; na het koelen bleek dikwijls een plotselinge verandering te hebben plaats gehad. In het bijzonder bleken magneetvelden veranderingen te kunnen veroorzaken. Zoo vonden wij voor een constantaandraad, dat zijn weerstand een tamelijk groote verandering ondergaat onder den invloed van een magnetisch veld en dat deze verandering niet volledig verdwijnt bij het afzetten van het veld.

Daarom hebben wij gezocht naar andere legeringen, waarvan de weerstand voldoende verandert in het temperatuurgebied van vloeibaar helium, zoodat zij kunnen dienen als weerstandsthermometers en waarop magnetische velden geen blijvenden storenden invloed hebben.

Onderzocht werden draden van de volgende legeringen: platina-zilver, platina-10% iridium, „technisch zuiver” platina, messing en phosphorbrons.

De draden hadden een dikte van ongeveer 0.05 mm. Zij werden bifilair op glas gewonden, vastgehouden en geïsoleerd in een celluloidlaagje, beschermd door papier en voorzien van koperen toevoerdraden. Zij werden van te voren enkele malen gekoeld in vloeibare lucht doch niet gegloeid.

De weerstanden werden gemeten bij de temperaturen van smeltend ijs, vloeibare lucht, vloeibare waterstof en vloeibaar helium.

¹⁾ H. Kamerlingh Onnes and G. Holst, Leiden Comm. No. 142a.

Resultaten: De draden Pt-Ag, Pt-Ir (beiden geleverd door Hartmann & Braun A. G. 1928 en Techn. Pt (geleverd door Heraeus 1927) vertoonden een geleidelijk veranderen van den weerstand met de temperatuur. In het gebied van vloeibaar helium was de verandering te klein om de draden als thermometer te kunnen gebruiken. Bij Techn. Pt heeft een magneetveld van 150 Gauss praktisch geen invloed op den weerstand. Bij Pt-Ag en Pt-Ir vonden wij, dat een magneetveld van 150 Gauss geen blijvende verandering teweeg bracht.

Tabel VI geeft een uittreksel uit de gevonden waarden.

TABEL VI.

Temp. °K.	R/R ₀				
	Pt.-Ag.	Pt.-Ir.	Techn. Pt.	Messing	Phosphorbrons
83	0.9441	0.7748	0.4150	0.7710	0.8725
20.38	0.9243	0.7168	0.2627	0.7052	0.8558
4.17	0.9245	0.7147	0.2575		
2.94	0.9240	0.7146			
1.91			0.2572		

Messing (geleverd door Hartmann & Braun A. G. 1928) vertoont tot in het gebied van vloeibare waterstof eveneens een geleidelijke verandering van den weerstand met de temperatuur (zie Tabel VI). In vloeibaar helium verloor het echter bijna allen weerstand, maar de restweerstand was sterk afhankelijk van de temperatuur (zie Fig. 27). In een magneetveld van 150 Gauss was de weerstand aanzienlijk grooter, doch een blijvende storing door het magneetveld werd niet gevonden.

Dit eigenaardige verloop van den weerstand is waarschijnlijk toe te schrijven aan een bijmengsel van tin, dat spectografisch aan te toonen was. Andere suprageleiders vonden wij hierbij niet.

Van Phosphorbrons hebben wij draden onderzocht, geleverd door Hartmann & Braun A. G. 1928 en 1930¹⁾. De weerstanden van den draad Ph. b. r. I (1928) ($R_0 = 34.431$ Ohm) tot de temperaturen van vloeibare waterstof zijn aangegeven in Tabel VI. Van 20.4 tot 16.2° K. verandert de weerstand slechts zeer weinig.

¹⁾ Bij deze tweede levering kon door de firma niet gegarandeerd worden, dat de draad precies dezelfde samenstelling had als bij de vorige levering.

De weerstandsverandering bij heliumtemperaturen is te zien in de volgende tabellen VIIa en VIIb, evenals in Fig. 28.

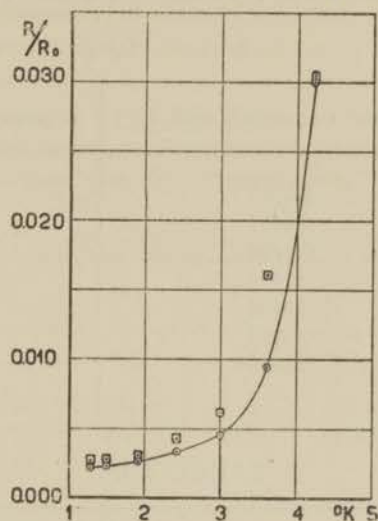


Fig. 27. ○ Weerstand zonder magnetisch veld.
 □ Weerstand in magnetisch veld van 150 Gauss.

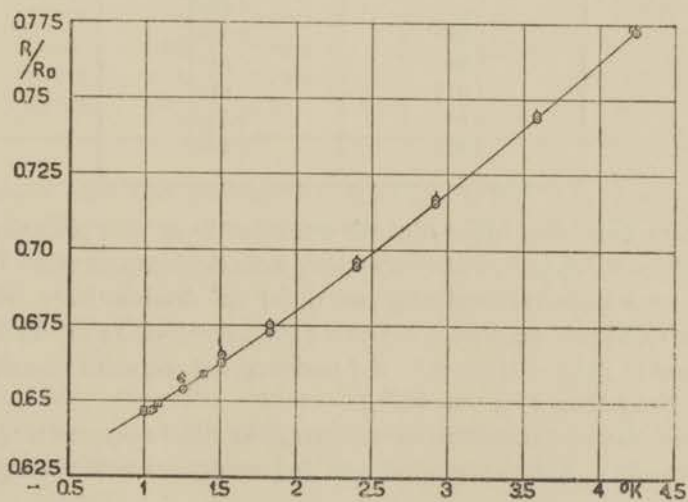


Fig. 28. ○ 20 Dec. 1928 weerstand zonder magnetisch veld.
 ⊙ 20 Dec. 1928 weerstand in magnetisch veld van 150 Gauss.
 □ 31 Mei 1929 weerstand zonder magnetisch veld.

TABEL VIIa.

Weerstand van Phosphorbronsdraad Ph-br. I.		
Temp.	R/R ₀	
°K.	Zonder magnetisch veld	In magnetisch veld (150 Gauss)
4.237	0.7725	—
3.581	0.7439	0.7448
2.916	0.7156	0.7170
2.396	0.6944	0.6962
1.823	0.6728	0.6752
1.507	0.6625	0.6652
1.257	0.6536	—
1.249	—	0.6572

TABEL VIIb.

Weerstand van Phosphorbronsdraad Ph-br. I.	
Temp.	R/R ₀
°K.	
4.218	0.7737
4.215	0.7738
1.383	0.6588
1.089	0.6490
1.060	0.6474
1.033	0.6465
0.995	0.6470
0.994	0.6463

Uit deze gegevens blijkt, dat de weerstand van den phosphorbronsdraad Phbr. I bijna lineair verandert met de temperatuur. Een dergelijke weerstandsverandering werd bij de draden Phbr. III en IV (1928) en Phbr. V en VI (1930) ook gevonden (zie Tabel VIII). In het onderzochte gebied (1.3—4.2° K.) bedroeg het verschil tusschen deze draden hoogstens 1 0/0 van R/R₀.

De relatieve weerstandsverandering in dit temperatuurgebied is veel grooter¹⁾, dan tot nu toe aan legeringen werd waargenomen:

¹⁾ Daar deze sterke verandering van den weerstand bij ongeveer 7° K. begint (zie blz. 65) vermoeden wij dat zij veroorzaakt wordt door een klein bijmengsel van lood. Dan zou deze verandering wellicht analoog zijn aan die van sommige onzuivere suprageleiders (zie bijv. J. V o o g d, diss. Leiden 1931).

b.v. is zij ongeveer 55 maal zoo groot als voor constantaan. De weerstandsverandering blijkt zeer goed reproduceerbaar te zijn. De invloed van een magneetveld van 150 Gauss is betrekkelijk klein en veroorzaakt geen blijvende storing.

TABEL VIII.

Phosphorbrons III (1928) $R_o = 40.306 \text{ Ohm}$		Phosphorbrons IV (1929) $R_o = 47.295 \text{ Ohm}$		Phosphorbrons V (1930) $R_o = 50.216 \text{ Ohm}$		Phosphorbrons VI (1930) $R_o = 45.318 \text{ Ohm}$	
T	R/R _o	T	R/R _o	T	R/R _o	T	R/R _o
13 Nov. 1929		13 Nov. 1929		18 Juni 1931		18 Juni 1931	
4.208	0.7742	4.202	0.7687	4.234	0.7723	4.234	0.7718
3.771	0.7566	3.773	0.7508	4.001	0.7624	—	—
3.611	0.7480	3.611	0.7420	—	—	3.898	0.7576
2.917	0.7203	2.918	0.7141	3.799	0.7543	—	—
2.865	0.7182	2.865	0.7120	—	—	3.697	0.7494
2.824	0.7161	2.824	0.7095	3.599	0.7460	—	—
2.772	0.7143	2.772	0.7081	3.502	0.7420	3.501	0.7412
2.727	0.7123	2.727	0.7066	3.202	0.7298	—	—
2.708	0.7118	2.708	0.7057	—	—	2.796	0.7127
—	—	2.699	0.7052	1.994	0.6838	1.994	0.6826
2.677	0.7105	2.677	0.7044	1.801	0.6774	—	—
2.653	0.7094	2.653	0.7033	—	—	1.596	0.6698
2.602	0.7071	2.546	0.6992	1.532	0.6691	—	—
—	—	2.505	0.6978	1.424	0.6658	—	—
2.478	0.7027	2.478	0.6966	—	—	1.330	0.6610
1.433	0.6658	1.433	0.6601	—	—	1.255	0.6585

Het bleek, dat een phosphorbronsdraad (Phbr. II), van hetzelfde materiaal, die tevoren zwak gegloeid was, een volkomen ander verschijnsel vertoonde. De weerstand ervan onderging in het geheel niet de groote verandering bij de temperaturen van vloeibaar helium, doch verschilde slechts weinig van den weerstand in vloeibare waterstof¹⁾.

Uit het hier vermelde onderzoek trekken wij de conclusie, dat phosphorbrons, dat niet gegloeid is, uitermate geschikt is om als weerstandsthermometer in het temperatuurgebied van vloeibaar helium te dienen.

Bij de volgende soortelijke-warmte-metingen van tin en zink werd

¹⁾ Enkele dunnere draden (diameter 0.01 en 0.025 mm.) vertoonden ditzelfde. Vermoedelijk omdat deze draden bij het trekken waarschijnlijk gegloeid waren.

dan ook een nieuwe kern gebruikt, waarin behalve de constantaanthermometer nu ook een phosphorbronsthermometer voorkwam. Voor de calibratie van dezen thermometer, ook in het temperatuurgebied tusschen vloeibaar helium- en waterstoftemperaturen, verwijzen wij naar het volgende hoofdstuk.

Ook bij andere onderzoekingen wordt reeds phosphorbrons met succes als weerstandsthermometer voor het gebied van vloeibaar helium gebruikt¹⁾.

¹⁾ W. H. Keesom en K. Clusius, Leiden Comm. No. 216b, (1931), Leiden Comm. No. 219e (1932). G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson en J. O. Linde. Leiden Comm. No. 217c (1931), Leiden Comm. No. 217e (1932).

HOOFDSTUK VII

DE ATOOMWARMTEN VAN TIN EN ZINK

a. De nieuwe kern en de inrichting van de proeven.

In verband met de resultaten van het onderzoek der legeringen en voornamelijk die over het verloop van den weerstand van phosphorbrons in vloeibaar helium, werd besloten voor de toekomstige metingen een nieuwe kern te bouwen, die zoowel phosphorbrons als constantaan als thermometerdraad zou bevatten. Om niet te veel toevoerdraden te krijgen werden de thermometerdraden

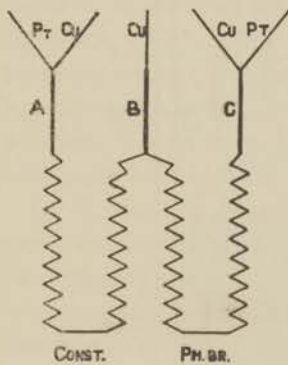


Fig. 29.

verbonden, zooals in nevenstaand schema (Fig. 29) is aangegeven. De thermometerdraden bestaan uit een spiraaltje van 0.1 mm. dik constantaandraad (evenals vroeger gegloeid) en een spiraaltje van 0.05 mm. dik phosphorbronsdraad (ongegloeid). Deze spiraaltjes zijn gemonteerd op een micakruis (zie Fig. 30), dat bevestigd werd aan het koperen kapje C_3 , waarmee de binnencylinder van de kern afgesloten werd. De platinadraden A, B en C werden bevestigd in één glaspootje in kruisvorm D, waarbinnen de draden

door zeer nauwe glascapillairen van elkaar geïsoleerd zijn. Dit glaspootje is bevestigd in een koperen buisje E, dat in het kapje C_3 gesoldeerd is ¹⁾.

De stookdraad werd in deze kern op dezelfde wijze als bij kern 1927 aangebracht. Hij bestaat uit een spiraal van 0.2 mm. dik constantaan, geïsoleerd gewikkeld op een koperdraad en in den bodem van den binnencylinder C_2 vast ingesloten. De toevoerdra-

¹⁾ Deze uitvoering verdient de voorkeur boven b.v. 3 rechte glaspootjes in nieuw-zilverbuisjes, daar naar schatting het glas nog een vrij groote warmtecap. behoudt vergeleken met de rest van de kern en dit glas pas langzaam de veranderde temperatuur aanneemt, wat ongewenschte afwijkingen in de naperiode van de metingen kan leveren.

den liepen evenals bij kern 1927 in een groef langs den binnencylinder, doch waren nu ook in die groef met koperamalgaam vast ingesloten.

Het vullen van den binnencylinder met helium geschiedde door een koperen capillair K., die daarna dichtgesoldeerd werd.

Met de hier beschreven nieuwe kern (kern 1930. I) werden de atoomwarmten van tin en zink bepaald ¹⁾.

Wij hebben bij deze metingen in de uitvoering van de proeven nog verschillende veranderingen gebracht. Wij gebruikten in plaats van een glaslichaam een omhulsel van geel koper (zie Fig. 31).

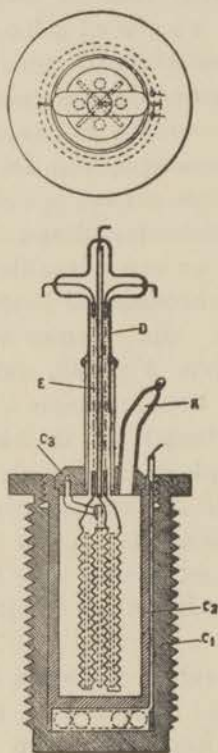


Fig. 30.

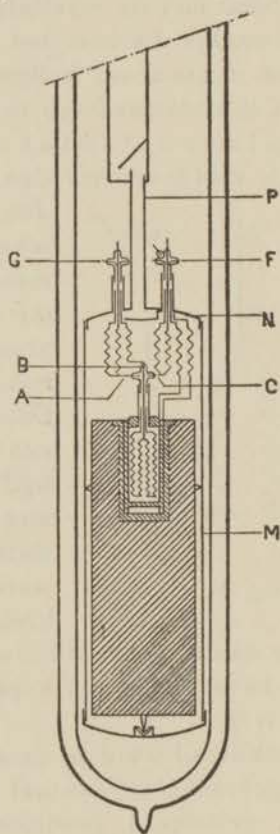


Fig. 31.

¹⁾ Voor de metingen over de soortelijke warmten van vloeibare gassen werd een precies gelijke kern (kern 1930. II) gebouwd. W. H. Keesom en K. Clusius Leiden Comm. No. 219c (1932). De maten van buiten- en binnencylinder C_1 en C_2 werden steeds gelijk genomen aan die van kern 1927.

Dit omhulsel bestond uit een aan de onderzijde gesloten bus M, die gesoldeerd werd aan een deksel N, waarin de zuigbuis P uitkwam en waarin bovendien voor de doorvoering der toevoerdraden twee glas-pootjes F en G, gevat in koperbuisjes, bevestigd waren. Om het insmelten in deze pootjes niet extra moeilijk te maken, werd aan draad B van de kern (zie Fig. 29) slechts één toevoerdraad van koper gesoldeerd, die permanent als stroomdraad gebruikt werd, terwijl aan de einden A en C een Cu- en een Pt-draad gesoldeerd werden; de Pt-draden werden steeds als spanningsdraden gebruikt, de Cu-draden afwisselend als tweede stroomdraad. Door deze inrichting moesten voor de thermometers vijf toevoerdraden uit de vacuümhuls gevoerd worden, voor den stookdraad weer evenals vroeger twee, daar de vertakkingen in stroom- en spanningsdraden hier weer vlak buiten de vacuümhuls werden aangebracht. In totaal moesten in de twee glas-pootjes dus 7 draden gesmolten worden, waarvoor het eene twee zijbuisjes (kruisvorm), het andere drie zijbuisjes kreeg. Het gebruik van deze koperhuls bleek in de praktijk zeer groote voordeelen te hebben, daar, toen de kern met alle toevoerdraden eenmaal bevestigd was, niet bij elk nieuw onderzoek het geheel uit elkaar genomen moest worden. Wanneer de bus M van het deksel losgemaakt was, kon zeer eenvoudig een metaalblok aan of van de kern geschroefd worden. Hierna werd de bus er weer omgebracht, vastgesoldeerd en het toestel was gereed voor het volgend onderzoek.

In de elektrische schakeling voor de weerstandsmeting der thermometerdraden moest door het gebruik van twee thermometers een verandering komen (zie Fig. 32, verg. Fig. 20 bij Hoofdstuk V). Bij het veranderen van de meting van constantaan- op phosphorbrons-thermometer moest de commutator C omgelegd worden en moesten, daar de stroomrichting t.o.v. de spanningsdraden omkeert, de stoppen voor X in de stoppenbank omgezet worden. Overigens bleef de schakeling onveranderd.

b. Calibraties van de Thermometerdraden en van den Stookdraad.

De calibraties geschieden op dezelfde wijze als aangegeven is voor kern 1927 in Hoofdstuk V. In vloeibaar helium werd de temperatuur uit den dampdruk bepaald, in vloeibare waterstof uit den dampdruk of door vergelijking met geijkte platina-thermometers en in het gebied van 9 - 14.5° K. in vaste waterstof uit den dampdruk.

In het gebied tusschen 4.2 en 9° K. werden de metingen weer gedaan in de heliumdampcryostaat (zie Hoofdstuk IV). Deze calibra-

ties geschieden in Juni—Juli 1930 en in Juni—Juli 1931, dus vóór en nà de s.w.-metingen en leverden een zeer goede overeenkomst van de resultaten. Overigens werden, net als bij de vroegere s.w. metingen, aan het begin van elken meetdag calibraties bij enkele temperaturen verricht, waarbij steeds een goede overeenstemming werd gevonden. Evenals vroeger werd de kern nooit aan magneetvelden blootgesteld, daar dit op den constantaandraad invloed zou kunnen hebben. De thermometerdraden bleken beide zeer goed te blijven gedurende alle metingen.

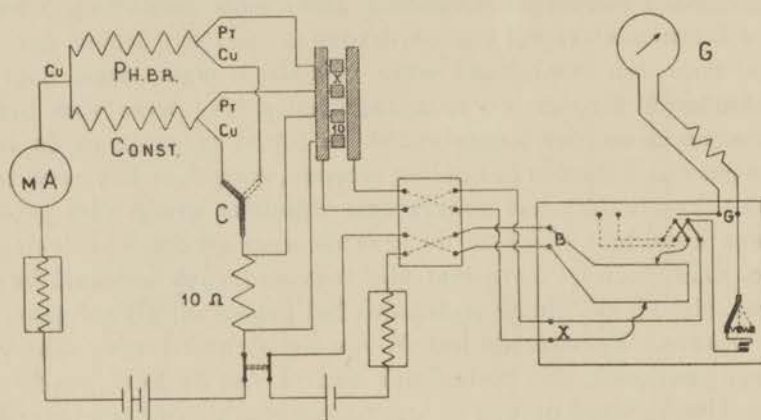


Fig. 32.

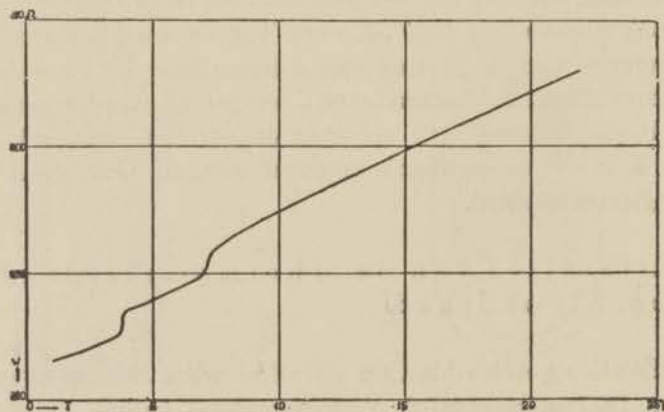


Fig. 33. Weerstand van den constantaanthermometer.

De weerstand van den constantaandraad vertoont weer, evenals bij kern 1927, een val in den weerstand bij 7.2° K., doch ook bij 3.8° K. trad een vrij sterke val op (zie Fig. 33). Blijkbaar bevatte deze con-

stantaandraad dus ook een spoor tin (suprageleiding 3.71° K.). Hierdoor zijn de metingen met dezen thermometer bij het sprongpunt van tin onzeker. Het meten met verschillende stroomsterkten (gebruikt werden 0.4, 0.5 en 1.0 mA.) bleek geen invloed op den weerstand te hebben, zoodat wij met één weerstandskromme kunnen volstaan.

De phosphorbronsthermometer vertoont boven 7.3° K. een nagenoeg constanten weerstand, bij 7.3° K. begint de weerstand echter langzaam minder te worden en gaat hij over in de bijna lineaire verandering met de temperatuur, die wij vroeger aan andere phos-

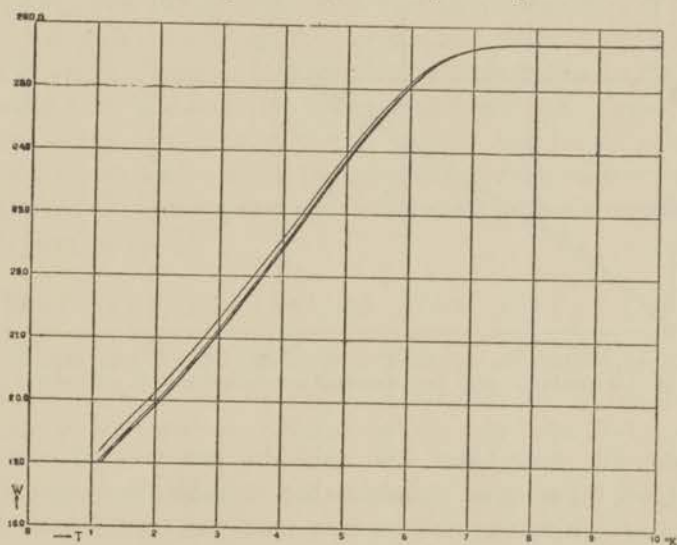


Fig. 34. Weerstand van den phosphorbronsthermometer.

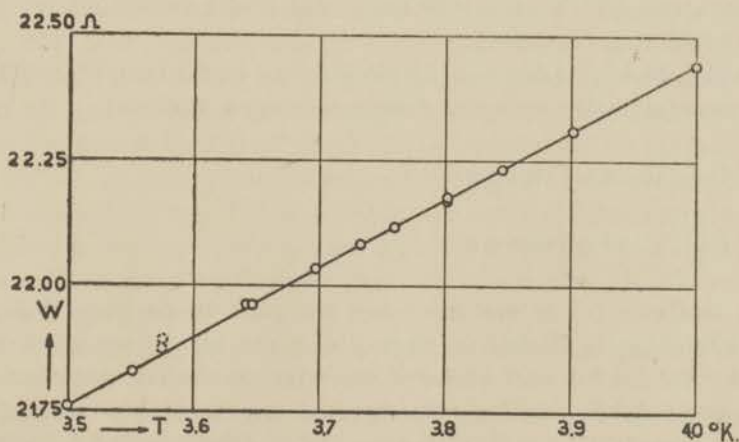


Fig. 35. Weerstand van den phosphorbronsthermometer \odot 10 Juli 1931.

phorbronsdraden gevonden hebben (zie Fig. 34, verg. Hoofdstuk VI).

Bij dezen thermometer bleek echter de meetstroom in het temperatuurgebied beneden 7° K. wel eenigen invloed op den weerstand te hebben. In de figuur zijn dan ook in dit gebied drie lijnen aange-

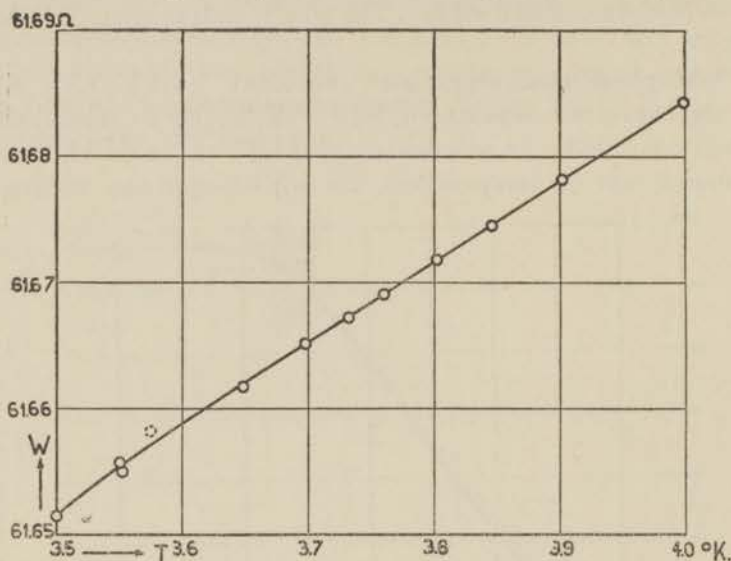


Fig. 36. Weerstand van den constantaanstookdraad \odot 10 Juli 1931.

geven: de dik getrokken lijn geldt bij een meetstroom van 0.4 mA., die wij bij de s.w. metingen het meest gebruikten; de beide hoger gelegen lijnen gelden bij stroomen van resp. 0.5 en 1.0 mA., waarbij ook metingen werden verricht.

Fig. 35 geeft de calibraties van den phosphorbronsthermometer in de buurt van 3.7° K., waaruit blijkt, dat in dit gebied de weerstand zeer regelmatig verandert.

Uit Fig. 36 blijkt, dat ook de stookdraad in dit temperatuurgebied geen onregelmatige weerstandsveranderingen vertoont.

c. De Resultaten.

1. In 't algemeen.

De resultaten bij de metingen aan tin, zink en de kern 1930 I, onderscheiden zich slechts in zoover van die bij de vroegere metingen, dat nu tot bij veel kleinere warmtecapaciteiten gemeten werd. Dit bracht in het heliumgebied soms ongewenschte storing door de warmtegeleiding met zich mee. Was deze storing bij grootere

warmtecapaciteiten, dus bij de hogere temperaturen, zeer klein, of althans niet van grooten invloed op de meting, in het laagste temperatuurgebied was soms de invloed van de warmtegeleiding zoo sterk, dat van een lineair verloop van de temperatuur in de naperiode geen sprake meer was. De eenvoudige methode van grafische interpolatie tot het midden van den stooktijd kon nu niet worden toegepast.

In deze gevallen werd gebruik gemaakt van de „planimetermethode" uit Hoofdstuk III ¹⁾. De resultaten volgens deze methode verkregen komen goed overeen met resultaten volgens de oude methode (verg. bijv. de metingen aan tin van 25 Maart en 7 Mei).

Door het gebruik van den phosphorbronsthermometer was het mogelijk om zeer kleine temperatuurveranderingen te meten. Hierdoor werd de invloed van de warmtegeleiding veel kleiner.

Bij het meten van de toegevoerde warmte kon bij de volgende metingen de weerstand van de toevoerdraden niet verwaarloosd worden en werd de factor berekend volgens de methode aangegeven op blz. 22, Hoofdstuk III.

2. Warmtecapaciteiten van Kern 1930 I.

De resultaten van de metingen van de warmtecapaciteiten van kern 1930 I zijn te zien in Tabel IX en Fig. 37. De warmtecapaciteiten zijn in het algemeen kleiner dan die van kern 1927 (invloed van glas?).

De metingen in het waterstofgebied (11 en 20 Febr. 1931) verliepen vlot; in 't heliumgebied hadden wij echter den eersten keer (5 Maart 1931) grooten last van de warmtegeleiding, zoodat beneden 4° K. geen goede resultaten werden verkregen. Het eenige punt, dat in dit gebied een resultaat opleverde (Ia), is, daar de opwarming veel te groot was, nog zeer onbetrouwbaar. Bij de metingen van 13 Mei 1931 namen wij twee series in dit gebied, waarbij de opwarmingen zeer klein genomen werden en verkregen wij goed overeenstemmende en in het hogere gebied goed aansluitende resultaten. De laagste punten (bij 1.5° K. en lager) vertoonen een grootere warmtecapaciteit, dan men verwachten zou. Dit was reeds aan het karakter van de opwarmingskrommen zeer goed te zien (geen invloed van warmtegeleiding) en werd ook later bij de metingen aan tin en zink als een extra bedrag waargenomen.

Uit onze metingen en uit met deze zelfde kern gedane metingen

¹⁾ Bij de resultaten, die zoo verkregen zijn, is in de kolom voor de temperatuurverhoging een p gezet.

over de s.w. van zilver¹⁾ kan met vrij groote nauwkeurigheid het verloop van de warmtecap. van de kern in dit laagste gebied afgeleid worden. Er treedt een plotselinge verandering op bij 1.47_2° K.,

TABEL IX.
Warmtecapaciteit van Kern 1930 I.

No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. Kern cal./°K.	Thermo- meter meetstroom
11 Febr. 1931 (in vaste/vloeib. waterstof).								
I a	11.312	4.68	116	0.280	0.9195	1.094	0.03053	const. 0.5 m.A.
b	12.806	5.20	116	0.312	0.9188	0.846	0.04885	
c	15.122	8.12	60	0.482	0.9324	0.752	0.06959	const. 1 m.A.
f	18.510	8.13	64	0.484	0.9334	0.414	0.1357	
II a	12.846	8.13	44	0.482	0.9310	0.898	0.04272	
b	14.780	8.14	48	0.483	0.9326	0.642	0.06552	
c	16.268	8.15	54	0.484	0.9334	0.516	0.09209	
d	17.350	8.14	62	0.484	0.9332	0.526	0.1036	
e	18.458	8.14	76	0.484	0.9344	0.520	0.1286	
f	19.622	8.11	50	0.483	0.9341	0.264	0.1656	
g	20.284	8.15	76	0.484	0.9379	0.374	0.1797	
20 Febr. 1931 (in vaste/vloeib. waterstof).								
I a	11.990	8.23	50	0.484	0.9388	1.174	0.03806	const. 0.4 m.A.
b	13.600	8.16	66	0.485	0.9291	1.142	0.05079	
c	14.532	8.15	58	0.485	0.9289	0.844	0.06030	
d	15.892	8.16	56	0.484	0.9343	0.616	0.08017	
e	16.304	8.15	72	0.484	0.9336	0.754	0.08405	
f	17.036	8.16	84	0.484	0.9356	0.748	0.09917	
g	18.072	8.15	78	0.485	0.9329	0.594	0.1157	
h	18.522	8.15	78	0.486	0.9305	0.536	0.1282	
i	18.820	8.13	78	0.483	0.9357	0.512	0.1338	
5 Maart 1931 (in vloeib. helium).								
I a	3.182	4.55	22	0.266	0.9336	1.557p	0.003816	Ph. br. 0.4 m.A.
c	5.445	5.95	30	0.352	0.9247	3.240	0.004286	Const. 1 m.A.
d	5.632	4.55	20	0.268	0.9288	1.910	0.002940	
e	6.048	4.51	32	0.266	0.9274	1.522	0.005591	
f*	7.162	6.06	28	0.360	0.9221	1.376	0.009783	
g*	7.202	6.06	24	0.360	0.9221	1.634	0.007062	
h*	7.184	6.06	28	0.360	0.9221	1.920	0.007011	

¹⁾ W. H. Keesom en J. A. Kok. Leiden Comm. No. 219d.

waarbij de warmtecapaciteit 0,00765 cal wordt. Dit verschijnsel vindt zijn verklaring in het feit, dat bij deze temperatuur het gasvormig helium in de kern vloeibaar begint te worden. Bij onze metingen is het extra bedrag dus te wijten aan de verdampingswarmte van dit helium ¹⁾).

Bij lagere temperaturen neemt de warmtecapaciteit naar nul af volgens een T^3 -kromme.

De metingen van tin en zink, waarbij dit extra bedrag in de warmtecapaciteit van de kern van invloed kan zijn, zijn gemerkt met een sterretje.

Bij kern 1927 werden in het laagste temperatuurgebied ook te hoge waarden gevonden, maar de meetnauwkeurigheid was hier niet groot genoeg om het juiste verloop te kunnen aangeven. Op de warmtecapaciteit van lood- en bismuthblok maakte deze onnauwkeurigheid echter niet veel uit.

3. Atoomwarmten van Tin.

Voor het onderzoek naar de atoomwarmten van tin werd gebruikt: Tin „Kahlbaum” „zur Analyse”, in 1930 geleverd door de Fa. Schering—Kahlbaum A. G., Berlijn ²⁾).

Het vervaardigen van het blok uit de stangen, waaruit het tin bij levering bestond, geschiedde door smelten in vacuum. Hiertoe werden de stangen gebracht in een wijde glazen buis met een vernauwing van ϕ 1.5 mm., zooals in figuur 38 te zien is. Deze buis werd in een grooten oven gebracht en tot even boven het smeltpunt van tin verwarmd. Bij het smelten van het tin bleven eventueele

¹⁾ Het was beter geweest, wat minder helium in de kern te nemen.

²⁾ Om de zuiverheid van het gebruikte tin te onderzoeken hebben wij den weerstand gemeten van een tindraad, waarvoor wij het materiaal uit het tinblok namen. Wij vonden:

Temp.	R/R ₀ (gesneden)	R/R ₀ (gewalst)
20.44	0.00953	0.01251
17.81	0.00613	0.00888
16.37	0.00555	0.00663
13.83	0.00428	0.00485

Uit een vergelijking met vroegere metingen, verg. H. Kamerlingh Onnes en W. Tuyn. Leiden Comm. Suppl. No. 58, besluiten wij, dat het door ons gebruikte tin de standaard „Kahlbaum” zuiverheid heeft, die vlg. T. Mylius, Zs. f. anorg. Chem. 74. 407—427. 1912, gaat tot minder dan 0.01 % bijmengsel. De heer J. Drop, chem. cand., die een chemisch onderzoek voor ons verrichtte, vond 0.01 à 0.02 % Fe, aanmerkelijk minder Cu, geen andere van de gewone bijmengsels van tin.

lichtere verontreinigingen boven op de vloeistof drijven, die langzaam door de vernauwing stroomde. De voorraad tin was zoo groot, dat na volledige smelting de vloeistof tot boven de vernauwing bleef staan. Daarna werd de buis afgesneden, uit den oven genomen en het metaal stolde. Bij het bewerken van het tinblok bleek een klein

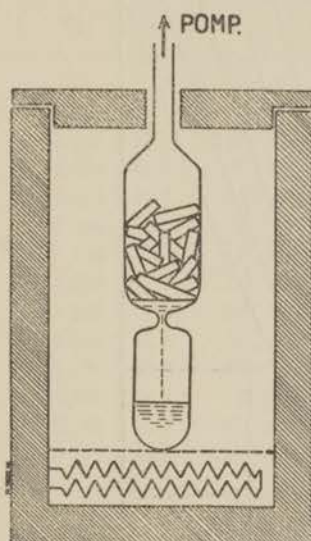


Fig. 38.

gietgalletje te zijn ontstaan, dat echter door de inboring voor de kern weggenomen werd. Het tinblok heeft een diameter van 4 cm. en een hoogte van 8.3 cm. (gewicht 652.1 gram of 5.494 gramatoom).

Wij hebben de atoomwarmten van tin bepaald tusschen 1.3 en 20° K.

De resultaten van de metingen zijn te zien in Tabel X en Fig. 39.

De metingen in het waterstofgebied (14 Jan. 1931) gaven een goede aansluiting aan de resultaten van F. Lange in dit gebied¹⁾.

Bij de eerste metingen in vloeibaar helium (21 en 28 Jan. 1931) was het niet mogelijk om zeer betrouwbare resultaten beneden 4° K. te krijgen, omdat wij de opwarmingen nog veel te groot lieten worden.

Wel konden 28 Jan. nog verschillende metingen worden gedaan tot 17° K. toe, waardoor een goede aansluiting aan de resultaten in het waterstofgebied werd verkregen. Slechts de punten Ig, Ih en Ij (tusschen 7 en 8° K.) zijn onbetrouwbaar, daar hier de weerstand van den thermometer niet nauwkeurig bekend is.

Op 25 Maart en 7 Mei 1931 konden wij in het heliumgebied zeer goede resultaten krijgen. Wij namen nu slechts opwarmingen van ongeveer 0.1° K., waardoor de invloed van de warmtegeleiding veel minder werd. De meeste waarnemingen van 25 Maart moesten toch nog wel behandeld worden volgens de planimetermethode van Hoofdstuk III (in de tabel p bij de temperatuurverandering), bij de metingen van 7 Mei was dit niet noodig, daar hier door een beter vacuum de warmtegeleiding geen storenden invloed had. Deze beide series komen zeer goed overeen (zie inzetfiguur in Fig. 39). In het gebied van 1.3 tot 5° K. liggen nu zeer veel goede waarnemingen en deze metingen geven een goed overzicht over het verloop van de atoomwarmte met de temperatuur, daar elk der waarnemingen slechts over zoo'n klein temperatuurinterval genomen is. In het

¹⁾ F. Lange. Zs. f. physik. Chem. 110. 343. 1924.

TABEL X.

Atoomwarmte van Tin.											
No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. geheel cal./°K.	W. cap. kern cal./°K.	At. w. tin cal./°K.	θ	Thermo- meter meetstroom
14 Jan. 1931 (in vaste/vloeib. waterstof).											
I a	12.520	32.1	134	1.920	0.9217	0.732	2.4854	0.04095	0.4450	126.05	Const. 1 m.A.
b	13.264	41.8	78	2.500	0.9222	0.702	2.5592	0.0476	0.4572	132.27	
c	13.818	41.7	76	2.498	0.9211	0.610	2.8570	0.0531	0.5104	132.46	
d	14.564	48.0	78	2.886	0.9179	0.718	3.3014	0.06205	0.5897	132.39	
e	15.154	47.8	75	2.870	0.9196	0.634	3.5668	0.06985	0.6365	133.75	
f	16.020	47.7	112	2.864	0.9204	0.810	4.1553	0.08215	0.7414	133.35	
g	16.950	47.65	150	2.862	0.9220	0.986	4.5717	0.0973	0.8145	136.04	
h	17.924	47.7	120	2.868	0.9218	0.712	5.0796	0.1152	0.9037	138.05	
i	18.628	47.0	128	2.832	0.9204	0.676	5.5441	0.1313	0.9853	138.29	
j	19.304	48.0	78	2.892	0.9213	0.418	5.7037	0.1499	1.011	141.73	
k	19.740	48.3	86	2.920	0.9180	0.436	6.1036	0.1629	1.081	140.63	
l	20.170	48.2	120	2.914	0.9182	0.544	6.7991	0.1784	1.205	137.40	
21 Jan. 1931 (in vloeib. helium).											
I a*	3.652	16.08	44	0.946	0.8632	2.737 _p	0.05045	0.00185	0.008847	137.13	Ph. br. 1 m.A.
b	4.553	8.60	54	0.508	0.9249	0.781	0.06677	0.00275	0.01165	155.71	
28 Jan. 1931 (in vloeib. helium).											
I a	3.084	9.84	36	0.586	0.9149	1.271 _p	0.035713	0.00145	0.006237	129.68	Ph. br. 1 m.A.
b	3.910	9.84	36	0.580	0.9266	1.065 _p	0.042724	0.0021	0.007395	155.54	
c	4.755	9.84	36	0.580	0.9274	0.622	0.073215	0.0030	0.01278	157.68	
d	5.520	9.84	36	0.582	0.9250	0.392	0.11627	0.00415	0.02041	156.55	
e	6.232	9.84	38	0.582	0.9258	0.195	0.24694	0.00595	0.04387	136.92	
f	6.458	17.66	54	1.044	0.9265	0.726	0.30366	0.0067	0.05406	132.52	
g*	7.002	17.74	74	1.044	0.9320	1.316	0.23304	0.0086	0.04085	157.62	
h*	7.206	21.20	62	1.256	0.9247	1.306	0.27937	0.0094	0.04914	152.55	
i*	7.726	21.04	98	1.244	0.9279	1.168	0.48702	0.01155	0.08655	135.28	
j	8.676	27.64	102	1.638	0.9262	1.062	0.96257	0.0163	0.1722	120.68	
k	9.742	27.62	150	1.638	0.9268	1.228	1.2241	0.0221	0.2188	125.38	
l	10.492	27.52	138	1.632	0.9279	0.918	1.4973	0.02655	0.2677	125.69	
m	11.480	39.8	104	2.380	0.9202	1.304	1.6615	0.03315	0.2964	133.17	
n	12.250	43.3	94	2.602	0.9161	1.074	2.1590	0.03875	0.3860	129.58	
o	13.460	44.2	148	2.658	0.9167	1.350	2.8218	0.04945	0.5047	129.62	
p	15.300	44.2	166	2.660	0.9181	1.080	3.9653	0.07185	0.7087	129.74	
q	17.174	44.2	154	2.662	0.9194	0.772	5.1575	0.1012	0.9204	131.38	

TABEL X (vervolg).

No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. geheel cal./°K.	W. cap. kern cal./°K.	At. W. tin cal./°K.	θ	Thermo- meter meetstroom
25 Maart 1931 (in vloeib. helium).											
I a	2.200	0.947	118	0.058	0.8860	0.122 _p	0.011249	0.00095	0.001875	138.64	Ph. br. 0.4 m.A.
b	2.292	1.46	32	0.086	0.9259	0.076 _p	0.011699	0.0010	0.001948	142.84	
c	2.453	1.71	32	0.102	0.9130	0.084 _p	0.014499	0.0011	0.002439	141.78	
d	2.650	2.02	34	0.120	0.9174	0.091 _p	0.019858	0.0012	0.003396	137.11	
e	2.992	2.60	42	0.158	0.8945	0.147 _p	0.025092	0.0014	0.004313	142.84	
f	3.295	2.59	32	0.156	0.9038	0.090 _p	0.031031	0.00155	0.005366	145.74	
g	3.598	2.58	30	0.154	0.9133	0.066	0.039421	0.00185	0.006839	146.55	
h	3.859	2.88	30	0.172	0.9131	0.091	0.035638	0.00205	0.006114	163.31	
i	4.175	3.53	30	0.206	0.9374	0.110	0.044432	0.00235	0.007660	164.08	
7 Mei 1931 (in vloeib. helium).											
I a*	1.373	1.016	72	0.062	0.8890	0.104	0.0092658	0.00625	0.000548	129.95	Ph. br. 0.4 m.A.
b*	1.511	1.342	60	0.080	0.9129	0.236	0.0059553	0.00295	0.000547	145.06	
c*	1.510	1.158	42	0.068	0.9285	0.149	0.0049256	0.00295	0.000360	164.44	
d	2.110	1.138	58	0.066	0.9420	0.100	0.0098076	0.00095	0.001612	139.68	Ph. br. 0.4 m.A.
II a	2.064	1.128	60	0.066	0.9327	0.109	0.0091352	0.0009	0.001499	140.02	
b	2.537	1.482	132	0.088	0.9177	0.241	0.015667	0.00115	0.002643	142.58	
c	3.073	5.20	60	0.308	0.9209	0.789	0.026807	0.00145	0.004616	143.32	
d	3.279	1.938	150	0.116	0.9102	0.229	0.032033	0.00155	0.005549	143.42	
e	3.486	2.204	198	0.128	0.9418	0.336	0.037420	0.00165	0.006511	144.32	
f	3.687	3.202	76	0.188	0.9306	0.269	0.037827	0.0019	0.006540	152.35	
g	3.853	3.200	58	0.188	0.9301	0.227	0.034169	0.0020	0.005856	165.68	
h*	3.786	3.200	130	0.186	0.9413	0.312	0.055793	0.00195	0.009801	137.24	
i	4.113	3.200	72	0.186	0.9416	0.220	0.043837	0.0023	0.007561	162.46	
j	4.420	3.202	94	0.188	0.9313	0.228	0.055241	0.0026	0.009582	161.42	

Bovendien zouden wij dan bij zink een analoge verandering van de atoomwarmte hebben moeten vinden, hetgeen niet het geval was.

In overeenstemming met het voorgaande treedt ook in de θ -waarden bij 3.7° K. plotseling een sterke verandering op, zooals uit Fig. 40 te zien is ¹⁾.

¹⁾ Uit een beschouwing van een voor- en naperiode, waarbij de temperatuur van 3.7° K. gepasseerd wordt, concludeeren wij, dat geen omzettingswarmte of iets van dien aard bij het sprongpunt optreedt. Uit de meting III van 7 Mei 1931 konden wij de ligging van de verandering in de s.w. berekenen onder aanname, dat er een scherpe verandering plaats had en het verloop der θ -waarden erboven en eronder continu was. Voor de temperatuur, waarbij deze verandering optreedt, vonden wij $T = 3.71_4^\circ$ K., hetgeen zeer goed met de sprongpuntstemperatuur van tin overeenkomt.

In deze grafiek zien wij bovendien een minimum in de waarde van Θ optreden bij ongeveer 9° K. ($\Theta = 125$), waarna de waarde weer stijgt bij afnemende temperatuur tot $\Theta = 165$ bij 4° K., hetgeen bijna

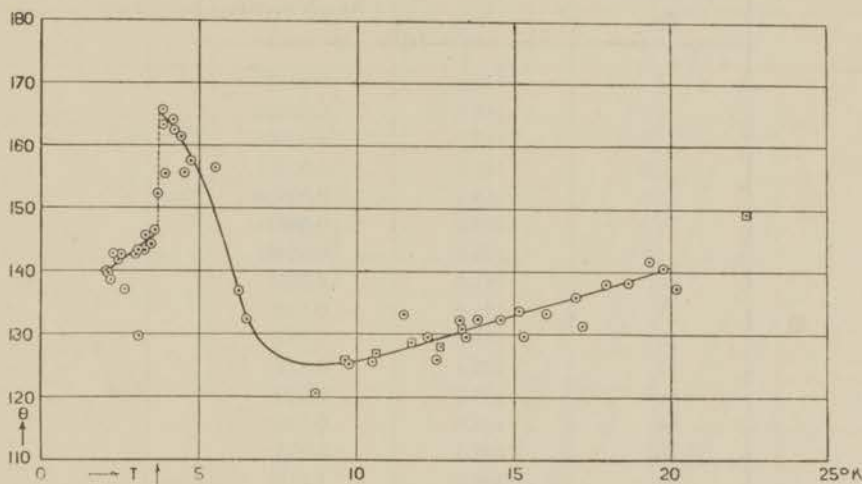


Fig. 40. Θ -waarden voor Tin.

○ Keesom en v. d. Ende (1931), □ Lange (1924).

weer de waarde is, welke bij hogere temperaturen gevonden wordt ($\Theta = 169$ bij $70-100^\circ$ K.). Dadelijk na den val bij 3.7° K. zijn de waarden afnemend van 146 tot 139 bij 2° K.

Tabel XI geeft een overzicht over het verloop van de atoomwarmte van tin in het door ons onderzochte gebied. Uit grafiek 40 werden gemiddelde Θ -waarden afgelezen en hieruit de atoomwarmten bij de verschillende temperaturen berekend.

In Hoofdstuk VIII zullen wij deze resultaten nader bespreken.

4. Atoomwarmten van Zink.

Voor het onderzoek naar de atoomwarmten van zink werd gebruikt: Zink „Kahlbaum“ „zur Analyse“, in 1930 geleverd door de Fa. Schering-Kahlbaum A. G., Berlijn¹⁾.

¹⁾ Over de zuiverheid van het zink kan men zich een oordeel vormen uit den weerstand bij watertemperaturen van een zinkdraad, waarvoor het materiaal uit het blok gesneden werd. Gevonden werd:

$T = 20.394^\circ$ K.	$R/R_0 = 0.01154$
16.935	0.00803
13.982	0.00615

Deze weerstanden doen zien, dat het door ons onderzochte zink de zuiverheid heeft van $< 0.01\%$ bijmengsel (verg. Leiden Comm. Suppl. No. 58).

TABEL XI.

Atoomwarmte van Tin.		
Temperatuur °K.	θ	Atoomwarmte
2	139.6	0.00137
3.2	144.1	0.00510
3.4	144.9	0.00600
3.6	145.6	0.00701
3.8	164.3	0.00566
4.0	163.8	0.00674
4.2	162.4	0.00807
6	141.0	0.0359
8	125.6	0.119
10	125.9	0.233
12	128.4	0.374
14	131.6	0.539
16	134.6	0.723
18	137.6	0.923
20	140.8	1.113

Het vervaardigen van het blok geschiedde op vrijwel dezelfde wijze als bij tin (blz. 71). De buis moest van hard glas zijn. Daar echter volgens de beschreven methode bij zink te groote gietgallen ontstonden, werd het zink opnieuw omgesmolten en nu werd de buis bovenaan afgesmolten, zoodat binnenin vacuum bleef en het zink werd, na het verwijderen uit den oven, door een blaasvlam aan den bovenkant zoo lang mogelijk vloeibaar gehouden, zoodat een langzame stolling van onderaf plaats vond. Dit bleek een zeer goede methode te zijn, daar het blok thans geen spoor van gietgalletjes vertoonde. Er zijn in het zinkblok vrij groote kristallen.

Het zinkblok heeft een diameter van 4 cm. en een hoogte van 10 cm. (gewicht 766.2 gram of 11.719 gramatoom).

De atoomwarmten van zink werden gemeten tusschen 1.3 en 22° K.

De resultaten van de metingen zijn te zien in Tabel XII en Fig. 41.

De metingen in vloeibaar helium (21 Mei 1931) leverden zeer goede resultaten. Bij de laagste punten moest de planimetermethode toegepast worden (in de tabel p bij de temperatuurverandering).

In de buurt van 3.71° K. werden eenige metingen gedaan: IIa van 3.554 tot 3.636° K., IIb van 3.616 tot 3.780° K. en IIc van 3.681 tot 3.785° K.

Dat de resultaten van deze drie metingen onderling geen afwijking vertoonen, pleit voor de betrouwbaarheid van de metingen met den

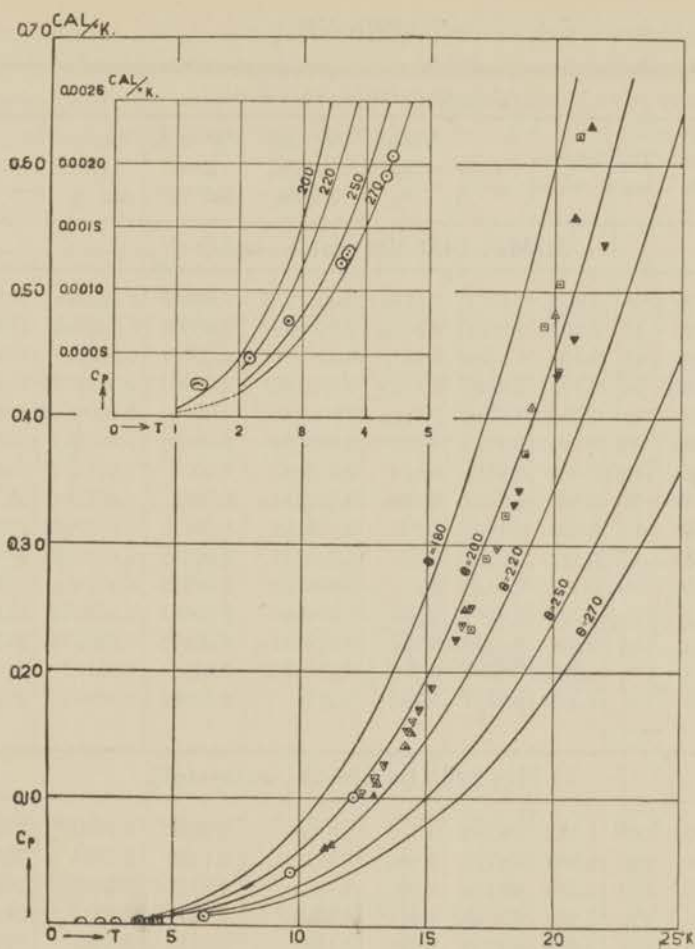


Fig. 41. Atoomwarmten van Zink.

○ (Ph. br.) } 21 Mei 1931, □ 22 Mei 1931, △ 29 Mei 1931.
 ○ (Const.) }
 ▽ K. Clusius en P. Harteck. Zs. f. physik. Chem. 134, 243. 1928.

phosphorbronsdraad in dit gebied, en voor de juistheid van onze conclusie over de verandering van de s.w. van tin bij het suprageleidend worden.

Bij de metingen in vloeibare waterstof van 22 Mei kon door een minder goed vacuum van het cryostaatglas eerst bij 16° K. begonnen worden. De metingen van 29 Mei leverden ons echter twee goede series tusschen 11 en 22° K. In dit gebied werd een goede aansluiting verkregen aan de resultaten door Clusius en Harteck¹⁾ ge-

¹⁾ K. Clusius en P. Harteck. Zs. f. physik. Chem. 134. 243. 1928.

TABEL XII.

Atoomwarmte van Zink.												
No.	Temp. °K.	Stroom m.A.	Tijd sec.	Spann. V.	Factor	Temp. verand. °K.	W. cap. geheel cal./°K.	W. cap. kern cal./°K.	At. w. zink cal./°K.	θ	Thermometer meetstroom	
21 Mei 1931 (in vloeib. helium).												
I a*	1.317	0.878	96	0.054	0.8811	0.114p	0.0084077	0.00552	0.000246	162.62	Ph. br. 0.4 m.A.	
b*	1.358	1.778	32	0.106	0.9127	0.145p	0.0090729	0.00606	0.000257	165.38		
c*	1.399	1.768	44	0.104	0.9266	0.187p	0.0095811	0.00671	0.000245	173.03		
d	2.149	1.766	26	0.104	0.9260	0.164p	0.0064441	0.0009	0.0004731	213.61		
e	2.159	0.900	90	0.056	0.8702	0.151p	0.0062476	0.0009	0.0004563	216.98		
II a	3.595	1.058	90	0.062	0.9325	0.082	0.016046	0.00185	0.001211	262.79		
b	3.698	1.344	118	0.080	0.9163	0.164	0.016942	0.0019	0.001284	264.04		
c	3.728	1.336	70	0.080	0.9102	0.094	0.017314	0.0019	0.001311	263.94		
d	2.771	1.348	42	0.080	0.9185	0.098	0.010146	0.0013	0.0007548	238.03		
e	4.313	1.902	72	0.112	0.9281	0.137	0.024833	0.00245	0.001910	270.17		
f	4.419	2.336	76	0.137	0.9325	0.203	0.026703	0.00255	0.002061	270.09		
g	6.200	4.63	134	0.274	0.9249	0.490	0.076689	0.00585	0.006045	263.69		
h	6.260	4.47	118	0.266	0.9192	0.392	0.078631	0.00605	0.006194	263.86		
i	9.658	13.18	176	0.780	0.9290	0.796	0.50469	0.0216	0.04122	216.62	Const. 1 m.A.	
j	12.122	22.50	144	1.338	0.9227	0.784	1.2194	0.03785	0.1008	201.71		
22 Mei 1931 (in vloeib. waterstof).												
I a	16.742	21.22	180	1.332	0.8768	0.376	0.8355	0.09385	0.2340	210.28	Const. 1 m.A.	
b	17.328	32.6	148	1.960	0.9213	0.596	3.4937	0.1038	0.2893	202.56		
c	18.028	37.1	150	2.240	0.9176	0.700	3.9054	0.1173	0.3232	203.00		
d	18.836	47.6	122	2.880	0.9164	0.814	4.5001	0.1368	0.3723	201.92		
e	19.546	47.8	146	2.886	0.9199	0.724	6.1161	0.1779	0.5067	193.86		
f	20.160	47.8	146	2.886	0.9199	0.724	6.1161	0.1779	0.5067	193.86		
g	20.916	48.0	176	2.890	0.9236	0.718	7.5060	0.2055	0.6230	186.15		
29 Mei 1931 (in vaste/vloeib. waterstof).												
I a	11.002	45.1	64	2.720	0.9109	2.326	0.73491	0.0299	0.06016	217.95		Const. 1 m.A.
b	13.044	25.18	174	1.498	0.9274	1.708	1.3495	0.0454	0.1113	209.75		
c	14.180	33.2	134	1.998	0.9167	1.136	1.7143	0.0572	0.1414	210.57		
II a	11.270	25.3	174	1.514	0.9193	1.908	0.76749	0.0317	0.06279	219.77		
b	12.928	28.0	140	1.882	0.8072	1.154	1.2333	0.0443	0.1015	214.86		
c	14.400	45.6	116	2.738	0.9191	1.732	1.8368	0.0599	0.1516	209.09		
d	16.500	45.6	130	2.730	0.9248	1.190	3.0059	0.0898	0.2488	202.95		
e	19.086	45.8	192	2.778	0.9141	1.084	4.9234	0.1436	0.4079	198.19		
f	19.992	42.7	196	2.574	0.9214	0.816	5.8136	0.1715	0.4815	195.60		
g	20.762	42.2	192	2.578	0.9132	0.680	6.7360	0.2000	0.5577	192.80		
h	21.374	42.3	196	2.558	0.9194	0.612	7.6146	0.2250	0.6306	189.37		

vonden. Boven 20° K. zijn geen calibraties van den thermometerdraad verricht, zoodat voor de hoogste punten van een extrapolatie van de weerstand-temperatuur-kromme gebruik gemaakt moest worden, hetgeen natuurlijk deze resultaten iets minder zeker maakt.

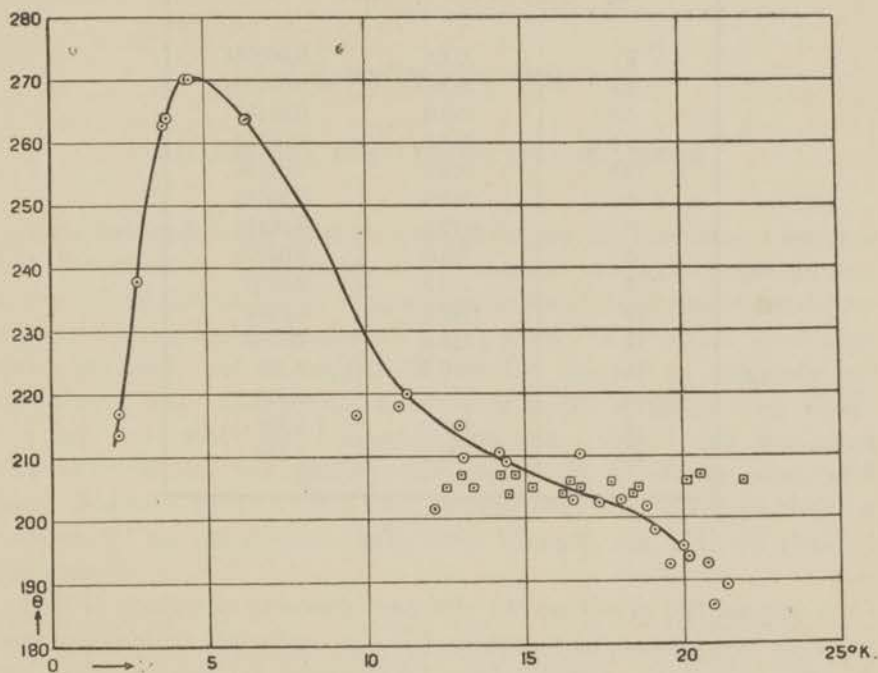


Fig. 42. Θ -waarden voor Zink.

○ Keesom en v. d. Ende (1931) □ Clusius en Harteck (1928).

Fig. 42 geeft een overzicht van de door ons gevonden Θ -waarden voor zink. De aansluiting aan de resultaten van Clusius en Harteck is hier duidelijk te zien. Wij vinden niet zoo'n goede overeenkomst met de T^3 -wet ($\Theta = \text{const.}$) in dit gebied.

Wij zullen de grafiek der Θ -waarden in Hoofdstuk VIII nader bespreken.

Tabel XIII geeft een overzicht over het verloop van de atoomwarmten en Θ -waarden van zink met de temperatuur. Deze atoomwarmten werden berekend uit vereffende Θ -waarden bij de verschillende temperaturen.

TABEL XIII.

Atoomwarmte van Zink.		
Temperatuur °K.	θ	Atoomwarmte
2	212.6	0.000386
3.2	253.8	0.000935
3.4	258.0	0.00108
3.6	262.6	0.00122
3.8	265.4	0.00136
4.0	268.5	0.00155
4.2	270.0	0.00177
6	265.0	0.00476
8	250.2	0.0152
10	229.2	0.0387
12	216.4	0.0792
14	210.2	0.137
16	205.6	0.219
18	202.0	0.327
20	195.0	0.489

HOOFDSTUK VIII

ALGEMEENE RESULTATEN EN CONCLUSIES

Voor het onderzoek naar de geldigheid der in Hoofdstuk I besproken theorieën en problemen, is het laagste temperatuurgebied van groot belang. Bij de hoge temperaturen, waar de atoomwarmten ongeveer 6 cal/graad bedragen (Dulong en Petit) valt over deze quaesties niet veel te zeggen. Wij zullen ons bij de volgende besprekingen weer alleen beperken tot de onderzoekingen over metalen bij waterstof- en heliumtemperaturen. Zeer veel metingen zijn verricht in het gebied van vaste en vloeibare waterstof (resp. boven 9 en 14.5° K.). Bij temperaturen van vloeibaar helium werden tot nu toe slechts kwik, lood, bismuth, tin, zink en zilver¹⁾ gemeten.

Fig. 43 geeft een overzicht van alle tot nu toe in het laagste temperatuurgebied (beneden 25° K.) uitgevoerde soortelijke warmtemetingen, terwijl ter vergelijking verschillende Debye-krommen aangegeven zijn. De krommen voor de atoomwarmten geven verreffende waarden.

In deze gebieden wordt meestal een goede overeenstemming met de T³-wet, of in het algemeen met de theorie van Debye gevonden. Toch worden verschillende niet onbelangrijke afwijkingen gevonden.

Fig. 44 geeft bijv. een overzicht over de door ons gevonden Θ -waarden voor lood, bismuth, tin en zink. Bij lagere temperaturen komt over het algemeen een stijging der Θ -waarden, dikwijls tot bij waarden, die ook bij veel hoogere temperaturen gevonden worden. Eigenaardig is het sterk verminderen van de Θ -waarde bij zink beneden 4° K., hetgeen ook ongeveer zoo bij zilver gevonden wordt. Een verklaring van dit verschijnsel is ons niet bekend.

Men kan trachten deze afwijkingen te verklaren met de theorie der „Quantensprünge“ volgens Simon. Hierbij worden dan dikwijls zeer goed overeenstemmende waarden gevonden, hoewel het

¹⁾ W. H. Keesom en J. A. Kok. Leiden Comm. No. 219d (1932).

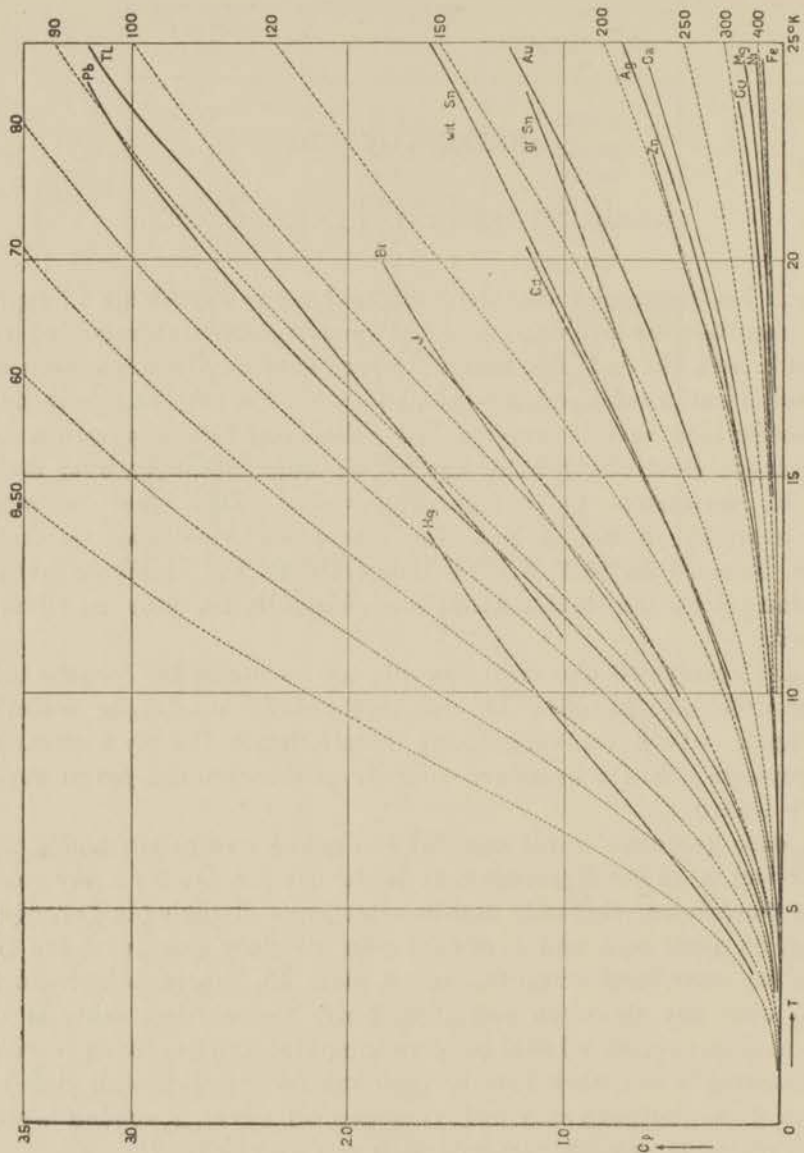


Fig. 43. Vereffende atoomwarmten van verschillende Elementen*).

Hg: Kamerlingh Onnes en Holst (l. c. 1914), Simon (l. c. 1923). Pb: zie Fig. 23, Tl: Nernst en Schwerts (l. c. 1913), Clusius en Vaughen (l. c. 1930), J: Lange (l. c. 1924), Bi: zie Fig. 25, wit Sn: zie Fig. 39, grau Sn: Lange (l. c. 1924), Cd: Lange en Simon (l. c. 1928) Au: Clusius en Harteck (l. c. 1928). Zn:

zie Fig. 41. Ca: Günther (l. c. 1916), Clusius en Vaughen (l. c. 1930), Cu: Nernst (l. c. 1911), E. H. en E. Griffith (l. c. 1914), Keesom en Kamerlingh Onnes (l. c. 1914 en 1915), Ag: Eucken, Clusius en Woitinek (l. c. 1931), Keesom en Kok (l. c. 1932). Mg: Clusius en Vaughen (l. c. 1930) Ni en Fe: Eucken en Werth (l. c. 1930).

*) In deze figuur zijn de volgende enkele resultaten niet aangegeven:
 rhomb. S: $C_p = 0,096$ bij $T = 22,7^{\circ}$ K. Nernst (l. c. 1911)
 Al: $C_p = 0,066$ bij $T = 19,1^{\circ}$ K. en $C_p = 0,010$ bij $T = 23,6^{\circ}$ K. Nernst en Schwers (l. c. 1913).
 Si: $C_p = 0,031$ bij $T = 20^{\circ}$ K. en $C_p = 0,053$ bij $T = 24^{\circ}$ K. Nernst en Schwers (l. c. 1914).
 Ga: $C_p = 0,34$ bij $T = 15^{\circ}$ K en $C_p = 0,54$ bij $T = 20^{\circ}$ K. Clusius en Harteck (l. c. 1928).

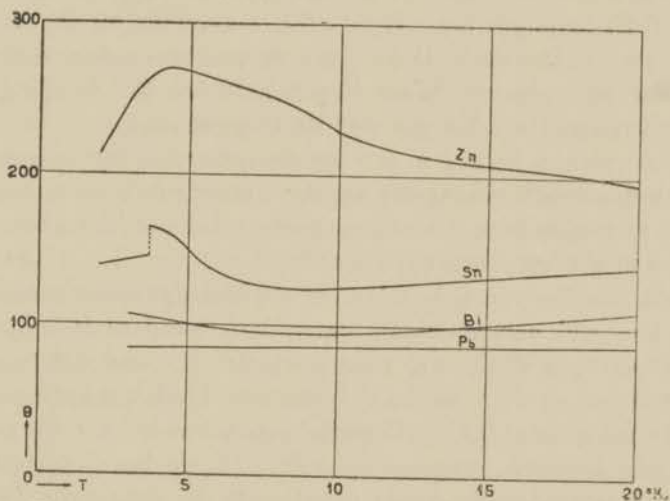


Fig. 44. Θ -waarden voor Lood, Bismuth, Tin en Zink.

niet duidelijk is, wat voor quantensprongen eigenlijk beschouwd moeten worden.

In het geval van de door ons onderzochte metalen kunnen wij bij bismuth over de geldigheid dier wijze van verklaring geen besluit trekken, daar boven 20° K. geen metingen zijn verricht, afgezien van enkele bepalingen van de gemiddelde soortelijke warmte in groote temperatuurgebieden. Bij lood wordt een zeer goede aansluiting aan een Debye-kromme gevonden; de afwijkingen zijn te klein om redelijkerwijze tot het bestaan van een ΔC_v -kromme volgens Simon te besluiten. Bij zink, waar vrij groote afwijkingen van een Debye-functie optreden, hebben wij getracht uit onze waarnemingen en die van Clusius en Harteck hierover een besluit te nemen. Inderdaad gelukt het een vrij goede overeenstemming te krijgen met een Debye-kromme ($\Theta_D = 280$) gecombineerd met een ΔC_v -kromme (Θ_u on-

geveer 110), waarvan het maximum $\Delta C_v = 0.87$ cal ongeveer bij 46° K. ligt. In het laagste temperatuurgebied (beneden 20° K.) liggen de gevonden waarden echter systematisch hoger dan de theoretische, in het hooger gebied liggen zij iets lager. Tamelijk goed laat zich echter dit verloop ook aangeven door een zuivere Debye-kromme met $\Theta_D = 220$; men vindt hiervoor n.l. bijna even groote verschillen met de zoo juist genoemde Debye-kromme met $\Theta_D = 280$. Uit de waarnemingen aan zink kan, dunkt ons, dus niet een bevestiging van de „Quantensprünge“-theorie gevonden worden.

Bij tin kan men een vrij goede overeenstemming met de resultaten¹⁾ vinden door een Debye-kromme met $\Theta_D = 196$ te kiezen en een ΔC_v -kromme met $\Theta_u = 72$ (maximum bij 30° K.). In dit geval is niet een enkele Debye-kromme te vinden, die dezelfde ΔC_v waarden oplevert. Weer liggen beneden 20° K. de gevonden waarden systematisch hoger dan de theoretische.

Dit zou volgens Simon een onscherpte van den quantensprong kunnen beteekenen. Waar dit aan te wijten zou zijn, is onduidelijk. Uit onze metingen kan dus nog niet een goed oordeel over de quantensprongen-theorie verkregen worden.

Wat de theorie van Bloch over de bijdrage voor de electronen betreft, kan wel een conclusie getrokken worden. Beschouwt men de waarden voor ΔC_v , die men verkrijgt als verschil tusschen de waarnemingen en de waarde volgens een Debye-kromme, en zet men deze uit in een ΔC_v -T-grafiek, dan wordt noch bij zink, noch bij tin een lineaire aangroeiing van ΔC_v in het laagste temperatuurgebied gevonden. In beide gevallen is de aangroeiing van ΔC_v met de temperatuur in het laagste gebied veel meer in overeenstemming met de kromme volgens Simon en dus in tegenspraak met de theorie van Bloch.

Wij kunnen onze metingen aan tin beschouwen in verband met de quaesties over het Nernst-theorema. In 1924 werd door Lange uit zijn s.w. metingen aan wit en grauw tin en de daaruit berekende entropie-verschillen een goede overeenstemming gevonden met het door Brönstedt²⁾ bepaalde entropieverschil dezer twee modificaties bij kamertemperatuur.

Onze metingen zouden voor wit tin een iets kleinere waarde van de entropie leveren (door grootere Θ in het laagste gebied), doch het verschil blijft zeker binnen de foutengrens, zoodat de door

¹⁾ Boven 20° K. gebruikten wij de resultaten van Lange.

²⁾ Brönstedt. Zs. physik. Chem. 88. 479. 1914.

Lange gevonden goede bevestiging van het Nernst-theorema niet gestoord wordt.

In het algemeen blijkt, dat de berekeningen, waarbij tot een tegenspraak met het Nernst-theorema besloten werd, veelal op een verkeerde extrapolatie der C_V -waarden naar lage temperaturen berusten. Bij een nader onderzoek blijkt dan meestal een goede overeenstemming gevonden te worden¹⁾.

Bij tin werd door ons een verandering van de soortelijke warmte gevonden bij het suprageleidend worden. Of deze verandering direct samenhangt met de suprageleiding, zou nagegaan moeten worden door bijv. metingen beneden 3.7° K. te verrichten in een magneetveld van voldoende sterkte om de suprageleiding op te heffen²⁾. Zou men dan waarden vinden, die met onze resultaten boven 3.7° K. overeenkwamen, dan zou dit een bevestiging zijn van de veronderstelling, dat de verandering in de s.w. met den suprageleidenden toestand van het metaal samenhangt.

Ook zou men bij andere suprageleiders soortelijke warmte-metingen in de buurt van het sprongpunt kunnen verrichten. Onze metingen aan lood leverden bij 7.2° K. geen nauwkeurige resultaten, daar de constantaanthermometer in dit gebied onbetrouwbaar was. In het lagere gebied werd echter geen groot verschil gevonden met de Θ -waarden boven het sprongpunt. Dit hoeft nog niet in tegenspraak te zijn met onze resultaten voor tin.

Maken wij n.l. voor tin een schatting van de energie per gram-atoom bij het sprongpunt (3.71° K.) voor den suprageleidenden toestand ($\Theta_D = 140$) en den normalen toestand ($\Theta_D = 170$), dan vinden wij $E_S = 0.00808$ cal, $E_N = 0.00451$ cal en dus een energieverschil $\Delta E = 0.00357$ cal³⁾.

Zouden wij bij het suprageleidend worden van lood een dergelijk energieverschil moeten vinden, dan zou dit overeenkomen met een verandering in de atoomwarmte bij het sprongpunt (7.2° K.) van $\Delta C = 0.002$ cal/ $^\circ$ K., hetgeen 0.8% van de atoomwarmte zou betekenen. Bij lagere temperaturen neemt dit verschil nog af, zoodat

¹⁾ Verg. bijv. A. Eucken, K. Clusius en H. Woitinek. Zs. f. phys. Chem. 203. 39. 1931.

²⁾ Intusschen zou men ten zeerste moeten oppassen voor de weerstandsverandering van de thermometers door het magneetveld, of een gasthermometer moeten gebruiken, hetgeen de metingen veel moeilijker maakt en de nauwkeurigheid wel zal verminderen.

³⁾ In Volt. electron uitgedrukt $\Delta E = 1.55 \cdot 10^{-7}$ V. el. in de veronderstelling van 1 „vrij” electron per atoom.

Voor het entropieverschil vindt men $\Delta S = 0.00064$ cal/ $^\circ$ K.

het met de nauwkeurigheid, die wij bij onze metingen aan lood konden bereiken, zeker binnen de foutengrens valt ¹⁾).

Meer succes zal dus in het algemeen te verwachten zijn bij supra-geleiders met een laag sprongpunt.

Uit onze metingen kunnen wij dus besluiten, dat waarschijnlijk supra-geleiding gepaard gaat met een verandering in de soortelijke warmte ²⁾).

Moge dit resultaat bijdragen tot de verklaring van het merkwaardige gedrag der supra-geleiders.

¹⁾ Ook bij de metingen van Kamerlingh Onnes en Holst aan kwik in 1914, was het met de toen bereikte nauwkeurigheid niet mogelijk een dergelijke verandering in de atoomwarmte te constateeren.

²⁾ Door W. J. de Haas en H. Bremmer werd onlangs een verband tusschen supra-geleiding en warmtegeleiding bij lood, tin en indium geconstateerd. Leiden Comm. No. 214d (1931) en No. 220b (1932).

ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit sind sämtliche Ergebnisse meiner Untersuchungen betreffs spezifische Wärme von Blei, Wismut, Zinn und Zink, bei tiefen Temperaturen (1—20° K.) enthalten.

Nach einer Uebersicht über Theorien und Probleme (Kap. I) wird die experimentelle Methode im Allgemeinen erörtert (Kap. II), wobei speziell die besondere Fürsorge für das tiefste Temperaturgebiet hervorgehoben wird. Wir gebrauchten die Methode von N e r n s t - E u c k e n, in der Weise, dass ein Kern aus Kupfer, welcher Drähte für elektrische Heizung und Temperaturmessung enthält, in den Metallblock geschraubt worden ist. Als Heizdraht verwendeten wir Konstantan (fest eingebettet), und als Thermometer einen Draht aus Konstantan, das vorher ausgeglüht worden war, welcher frei in einer Heliumatmosphäre aufgehängt ist.

Im Kapitel III werden einige Korrekturen für Heizung und Temperaturmessung besprochen. Im tiefsten Temperaturgebiete, bei sehr kleiner Wärmekapazität, hat die Wärmeleitung groszen Einfluss auf den Temperaturverlauf während der Messungen. Es wird eine Methode zur Bestimmung der idealen Temperaturänderung in diesem Falle angegeben.

Kapitel IV enthält die Messungen mit einem Gasthermometer im Heliumdampfkryostat, welche für die Eichung des Widerstandsthermometers nötig waren.

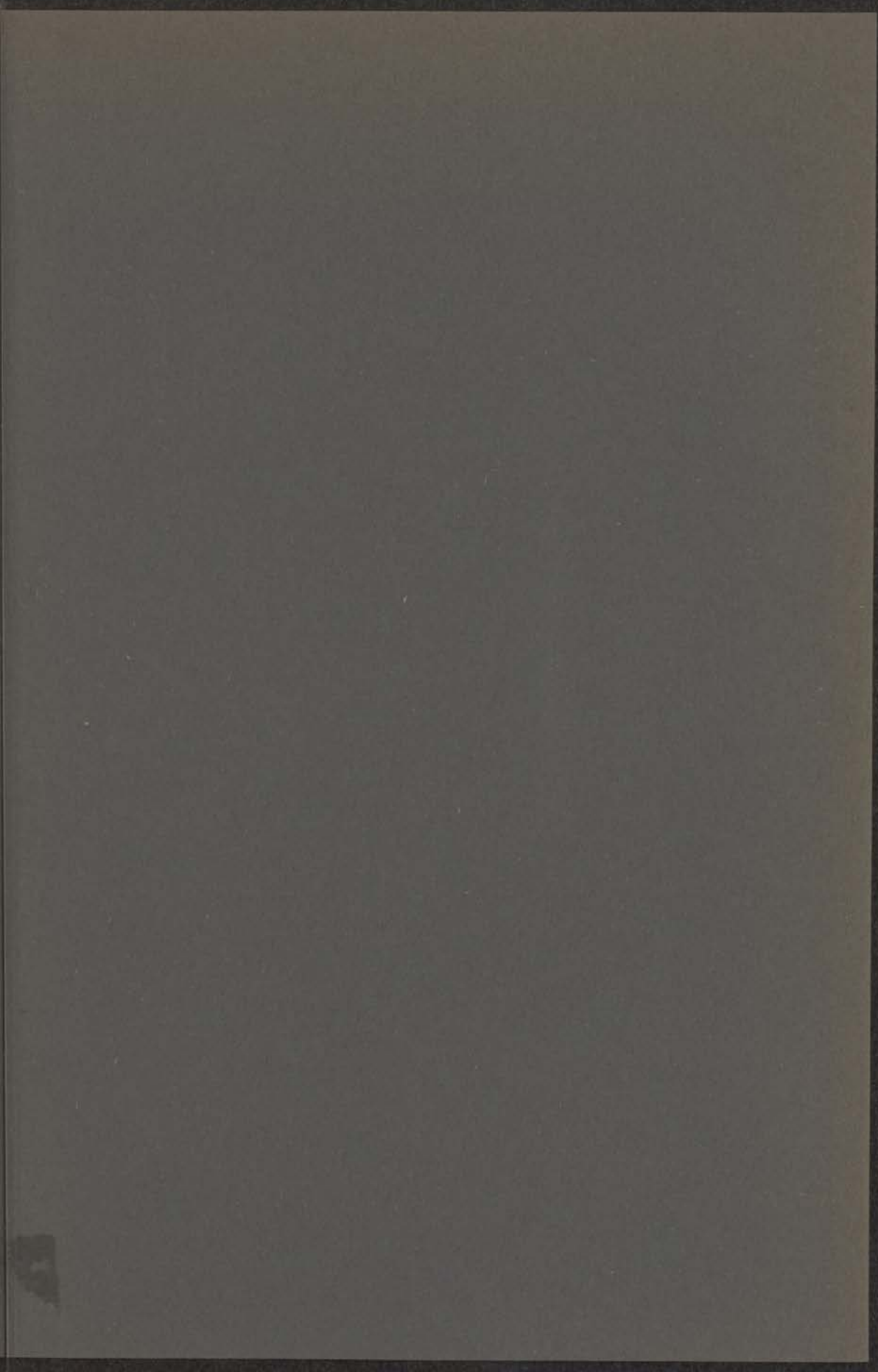
Im Kapitel V folgt dann eine Beschreibung der Messungen und Resultate an Blei und Wismut (1928). Die Atomwärmen stimmen im Allgemeinen ziemlich gut mit einer D e b y e -schen Kurve überein.

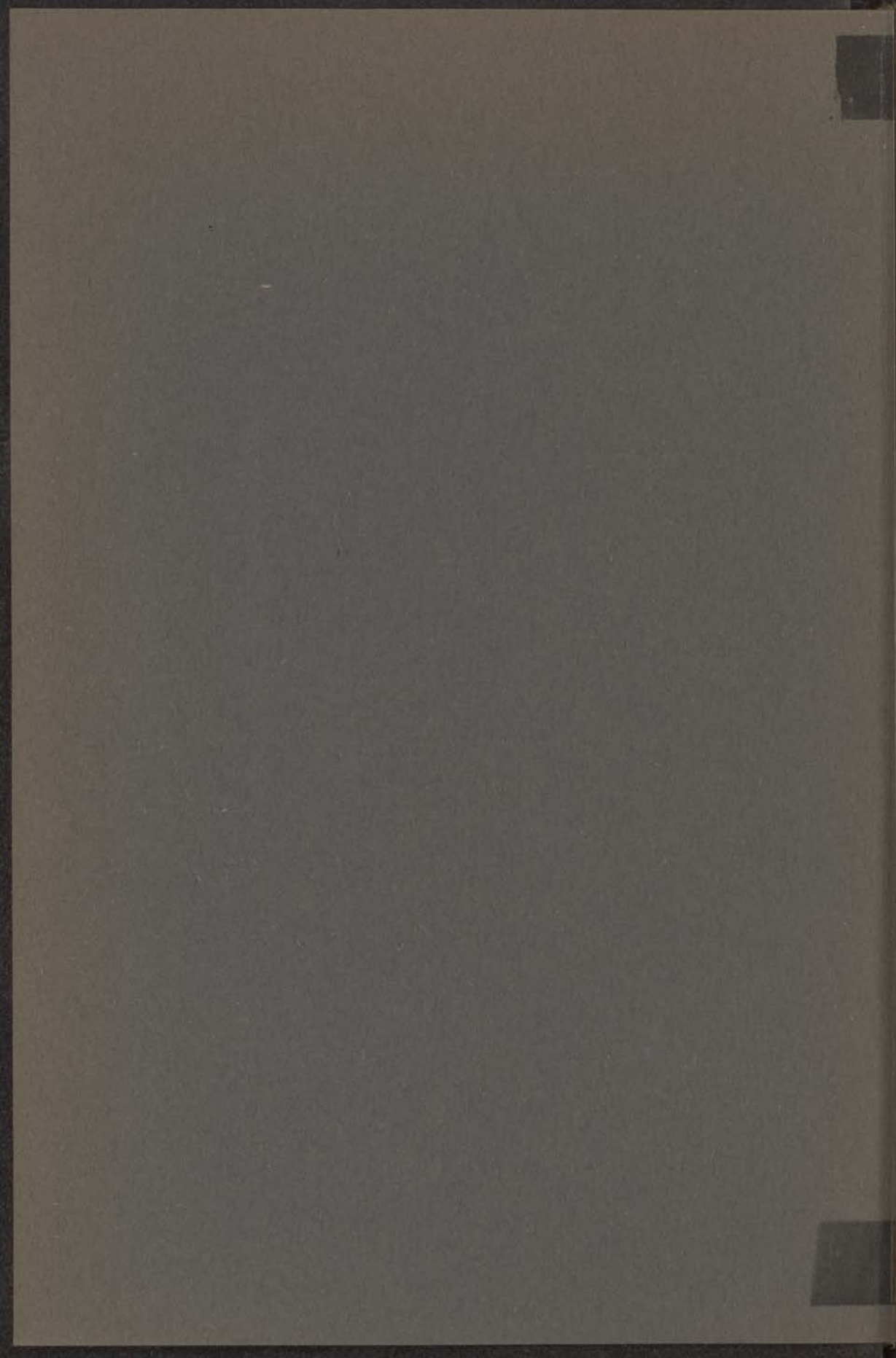
Eine Spezialuntersuchung des Widerstandes verschiedener Legierungen (Kap. VI) ergab eine grosze Temperaturabhängigkeit bei (nicht geglühter) Phosphorbronze unterhalb 7° K., wodurch sich diese Legierung im Gebiete des flüssigen Heliums besonders gut eignet für Widerstandsthermometer.

Bei den Untersuchungen an Zinn und Zink (Kap. VII), wurde denn auch neben dem Konstantanthermometer ein Phosphorbronzedraht als Thermometer verwendet, wodurch die Genauigkeit der Messungen sehr gesteigert wurde.

Auch bei Zinn und Zink stimmen die Resultate in erster Näherung mit einer Debye-schen Kurve überein. Bemerkenswert ist, dass beim Supraleitend werden von Zinn (3.7° K.) eine Änderung der spezifischen Wärme auftritt, in dem Sinne, dass unterhalb 3.7° K. die Atomwärme grösser ist als aus den Werten bei höheren Temperaturen zu erwarten wäre.

Kapitel VIII gibt einen Ueberblick über die Ergebnisse, nebst einer Diskussion, im Zusammenhang mit den Problemen aus Kapitel I.





STELLINGEN

I

Het onderzoek van den drukcoëfficiënt van electrischen weerstand bij uiterst lage temperaturen kan een belangrijke aanwijzing geven over het al dan niet bestaan van een eindigen idealen weerstand bij het absolute nulpunt.

II

Men kan geen nauwkeurige bepaling van de kritische dichtheid verkrijgen door een rechte lijn te leggen door de gemiddelden van de dichtheden van vloeistof en damp bij lagere temperaturen en deze lijn naar de kritische temperatuur te verlengen. Slechts uit waarnemingen in de directe nabijheid van de kritische temperatuur kan men nauwkeurig conclusies over de kritische dichtheid trekken.

E. Cardoso. Journ. d. Chim. phys. 13. 312. 1915.
E. Mathias, C. A. Crommelin, W. J. Bijleveld
en Ph. P. Grigg. Leiden Comm. No. 221b.

III

Het is te verwachten, dat, tot het bestaan van een verschil in uitzettingscoëfficiënt in twee richtingen bij glas, gemakkelijker uit bepalingen van de dubbele breking dan uit uitzettingsmetingen te besluiten is.

IV

Platina-weerstandsthermometers zijn in het temperatuurgebied van vaste waterstof goed bruikbaar.

V

De door Hamburger voorgestelde „temperatuurcoëfficiënt" is onlogisch.

L. Hamburger. Physica 12. 19 en 169. 1932.
P. Clausing. Physica 12. 167. 1932.



VI

De toestandsvergelijking van Beattie en Bridgeman is in wezen niet anders dan de viriaalvergelijking volgens Kamerlingh Onnes; de vorm ervan is ook geenszins te verkiezen boven dien van deze laatste.

J. A. Beattie en O. C. Bridgeman Journ. Am. Chem. Soc. 49. 1665. 1927; 50. 3133. 3151. 1928.

VII

Er treedt geen verbreding van de spectraallijn op, indien het licht verstrooid wordt door rustende atomen in den grondtoestand.

VIII

De para-toluol-sulfonaten en in het algemeen de zouten van aminen bieden geen voordeelen voor de identificatie van deze laatste.

C. R. Noller en Poe Liang. Journ. Am. Chem. Soc. 54. 670. 1932.

IX

Door Verrijp wordt, in het geval dat $F(\alpha)$ niet gedefinieerd is, de volgende bepaling van den wortel van een vergelijking gegeven:

„aan de vergelijking $F(x) = 0$ voldoet $x = \alpha$, als $\lim_{x \rightarrow \alpha} F(x) = 0$ is”.

Het verdient aanbeveling deze aanvullende definitie bij het onderwijs in te voeren.

D. P. A. Verrijp. Euclides. 6. 152. 1930.

X

De behandeling op de middelbare scholen van de Natuurkunde „in twee ronden” is slechts dan aan te bevelen, wanneer hiermee in de 1e of 2e klasse begonnen wordt.

Rapport van de Commissie Fokker 1928.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a title or header.

VI

Faint, illegible text in the middle section of the page.

VII

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

VIII

Faint, illegible text in the lower section of the page.

IX

Faint, illegible text at the bottom of the page.

