

METINGEN MET DEN HELIUMTHERMOMETER

FUNDAMENTEEL SPANNINGSCOËFFICIËNT
KOOKPUNT VAN ZUURSTOF



H. VAN DER HORST

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

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

Universiteit Leiden

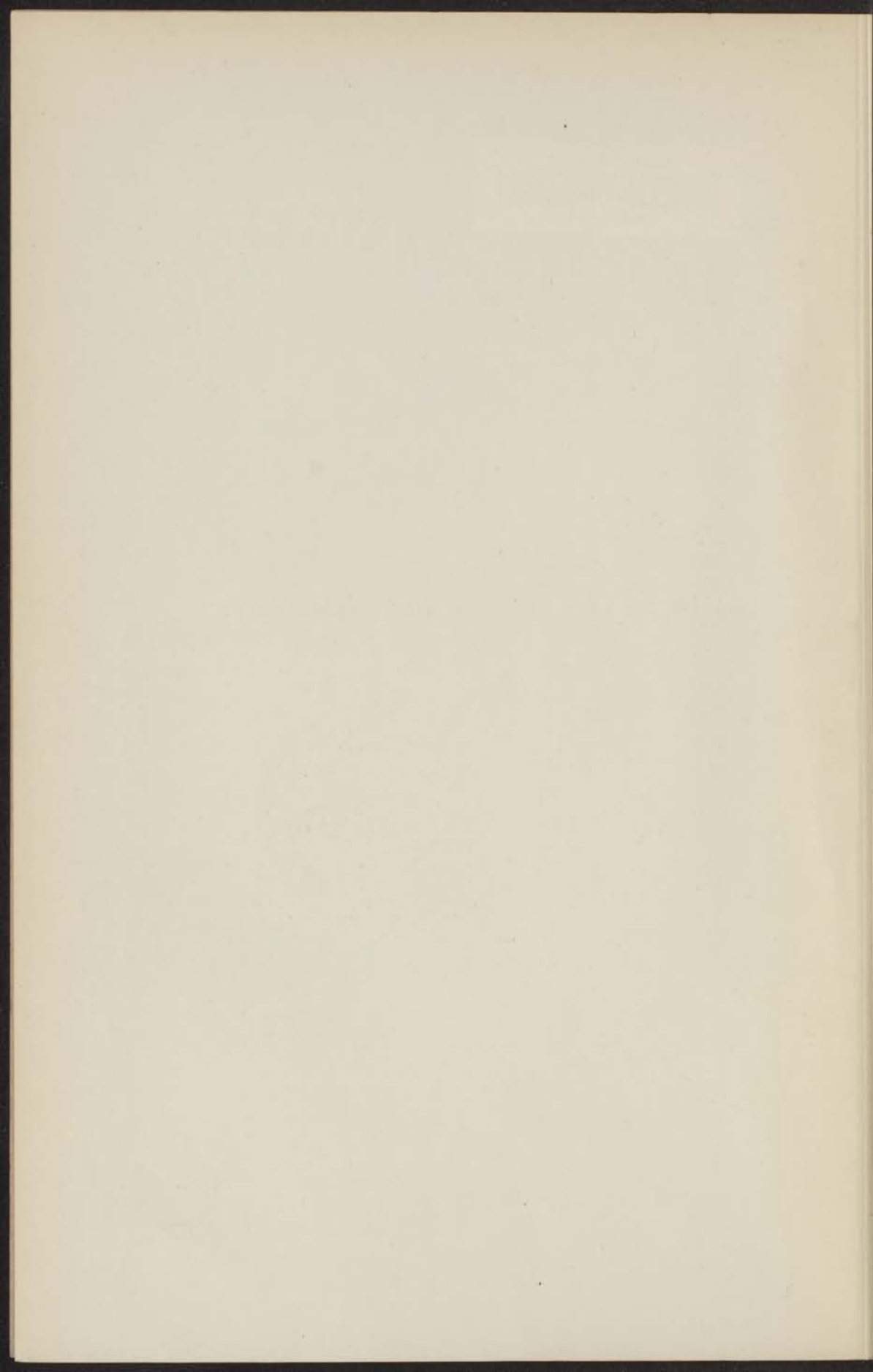


1 481 128 0

METINGEN MET DEN HELIUMTHERMOMETER



kast dissertaties



METINGEN MET DEN HELIUMTHERMOMETER

FUNDAMENTEEL SPANNINGSCOËFFICIËNT
KOOKPUNT VAN ZUURSTOF

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR FRED. MULLER, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-
GEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
DINSDAG 25 JUNI 1940, DES NAMIDDAGS
4 UUR,

DOOR

HENRIËTTE VAN DER HORST

GEBOREN TE ROTTERDAM



AMSTERDAM
N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ
1940





STELLINGEN

I.

Het verdient aanbeveling de uitzetting tusschen 0 en 100°C van het materiaal, waarvan het reservoir van den gasthermometer is vervaardigd, aan het reservoir zelf te meten.

II.

De waarde voor de capillariteitsconstante van kwik, door BASHFORTH en ADAMS berekend uit afmetingen van kwikdruppels, is te laag.

F. BASHFORTH and J. C. ADAMS, An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid.

III.

De beste methode om de capillariteitsconstante van kwik te bepalen is de berekening daarvan uit de afmetingen van een Röntgen schaduwbeeld.

IV.

In tegenstelling met de uitkomsten van ALLEN en MISENER, is bij de metingen van v. URK, KEESOM en KAMERLINGH ONNES, bij 2°.19 K een discontinuïteit in de afgeleide van de oppervlakte-spanning van helium waar te nemen.

J. F. ALLEN and A. MISENER, Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 299, 1938.

A. TH. v. URK, W. H. KEESOM and H. KAMERLINGH ONNES, Commun, no. 179a, 1925.

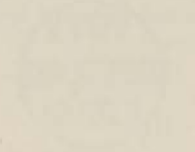


ST. JOHN

The first of the... of the... of the...

The second of the... of the... of the...

The third of the... of the... of the...



The fourth of the... of the... of the...

The fifth of the... of the... of the...

The sixth of the... of the... of the...

V.

Voor de verklaring van de thermo-diffusie gaat BIJL uit van een model voor de warmtegeleiding. De wijze waarop de verschijnselen in dit model worden toegepast op het warmtegeleidingsproces is onjuist.

A. BIJL, Ned. T. Natuurk. 7, 147, 1940.

VI.

Bij toepassing van het systeem van omroep met asymmetrische zijbanden, verdient het aanbeveling, de winst aan bandbreedte niet te verkleinen door uitbreiding van het frequentie-spectrum.

Radiodiffusion à bandes latérales asymétriques,
Rapp. de l'Adm. Néerl. des P.T.T. au CCIR, Bucarest
1937.

VII.

De benaderingsmethode, die DE BOER geeft voor de „moleculaire distributiefunctie”, is slechts tot beperkte dichtheid geldig. Zijn toepassing voor deze berekening voor dichtheden grooter dan de kritische, ter vergelijking met de resultaten van Röntgenanalyse van vloeistoffen heeft daarom weinig waarde. Het zou aanbeveling verdienen zijn resultaten te verifiëren aan zware edelgassen in gecomprimeerden toestand.

Dr. J. DE BOER, Contribution to the theory of compressed gases.

VIII.

Bij de voorstelling van een electromagnetische golf in het Nieuw Leerboek der Natuurkunde van REINDERSMA en v. LOHUYZEN, is niet de noodige aandacht besteed aan de fasen der elektrische en magnetische vectoren, hetgeen tot ernstige misverstanden aanleiding kan geven.

The first part of the book is devoted to a general survey of the history of the subject, and to a discussion of the various theories which have been advanced to explain the phenomena which are observed.

VI

The second part of the book is devoted to a detailed description of the various phenomena which are observed, and to a discussion of the various theories which have been advanced to explain the phenomena which are observed.

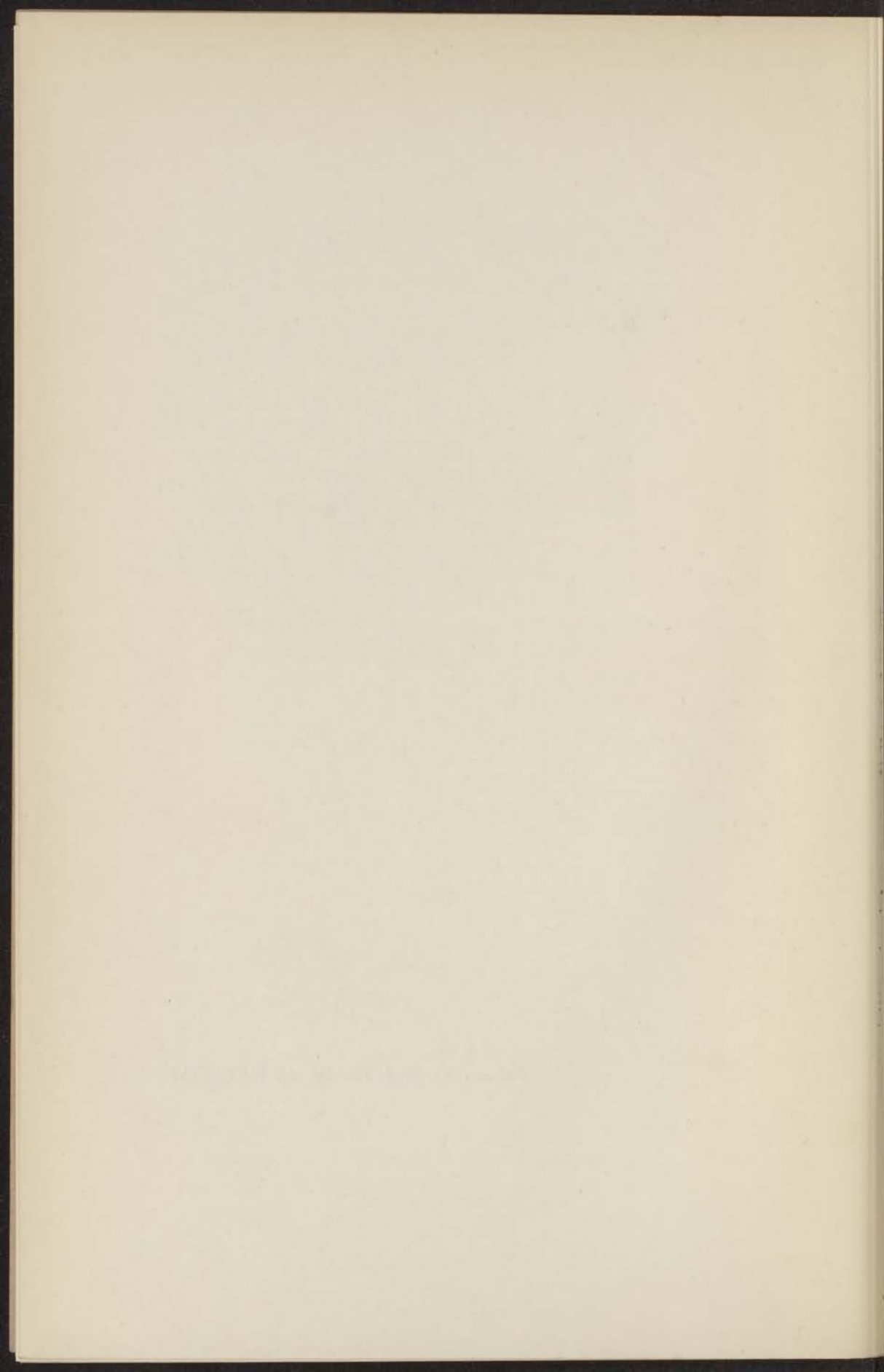
VII

The third part of the book is devoted to a detailed description of the various phenomena which are observed, and to a discussion of the various theories which have been advanced to explain the phenomena which are observed.

VIII

The fourth part of the book is devoted to a detailed description of the various phenomena which are observed, and to a discussion of the various theories which have been advanced to explain the phenomena which are observed.

Promotor : Prof. Dr. W. H. KEESOM



INHOUD

HOOFDSTUK I	BLZ.	1
-----------------------	------	---

Inleiding.

- § 1. Definities en notaties.
- § 2. Temperatuurschaal.
- § 3. Belang van de bepaling van den fundamenteelen spanningscoëfficiënt van helium.
- § 4. Oudere metingen van spannings- en uitzettingscoëfficiënten.
- § 5. Meer recente bepalingen van spannings- en uitzettingscoëfficiënten van weinig compressibele gassen.
- § 6. Nadere bijzonderheden over vroegere bepalingen van den fundamenteelen spanningscoëfficiënt van helium.
- § 7. Doel van dit onderzoek.

HOOFDSTUK II	27
------------------------	----

De gasthermometer.

- § 1. Over het materiaal gebruikt voor reservoirs van gasthermometers.
Lijst van materiaal gebruikt voor gasthermometers.
 - A. Metalen.
 - B. Porselein.
 - C. Glas.
 - D. Kwarts.
- § 2. De gasthermometer met bijbehorenden manometer.
- § 3. De calibraties.
- § 4. Het samenstellen der apparaten. Voorzorgen bij de metingen in acht te nemen.
- § 5. De metingen.
- § 6. Eischen, waaraan moet worden voldaan om de verlangde nauwkeurigheid te bereiken.

HOOFDSTUK III 60

Resultaten der eigen metingen betreffende den spanningscoëfficiënt van helium.

- § 1. Metingen van 1927.
- § 2. Metingen van 1932/33.
- § 3. Over het oploopen van den ijspuntsdruk bij de metingen van 1932/33.
- § 4. Samenvatting der uitkomsten van 1932/33.
Berekening van α_A , $T_{0^\circ C}$ en α_{nHe} .

HOOFDSTUK IV 68

Overzicht over de uitkomsten betreffende α_A en T, verkregen uit metingen van anderen, zoowel als van ons.

- § 1. Samenvatting van de resultaten van verschillende waarnemers betreffende spannings- en uitzettingscoëfficiënten van helium, waterstof, stikstof en neon.
- § 2. Over de bepaling van α_A en de plaats van het ijspunt op de Kelvinschaal.
- § 3. Slotopmerking.

HOOFDSTUK V 76

Temperatuurbepaling met den gasthermometer.

- § 1. Ijking van secundaire thermometers (Platinathermometers, dampspanningstoestel).
- § 2. Vroegere bepalingen van het kookpunt van zuurstof.
- § 3. Nieuwe bepaling van het kookpunt van zuurstof.

Literatuur 80

HOOFDSTUK I.

Inleiding.

§ 1. *Definities en notaties.*

a. Temperatuurbepaling met behulp van den gastermometer kan volgens twee verschillende methoden geschieden. Volgens de eerste leidt men de temperatuur af uit de verandering, die de druk van het gas ondergaat, wanneer men het volume constant houdt. Volgens de tweede wordt de temperatuur afgeleid uit de verandering, die het volume van het gas ondergaat, terwijl de druk constant gehouden wordt.

Bij de eerste methode komt te pas de spanningscoëfficiënt van het gas, bij de tweede de uitzettingscoëfficiënt.

De inhoud van dit proefschrift zal in de eerste plaats handelen over de bepaling van spanningscoëfficiënten van helium en van de beteekenis van deze voor de vastlegging van de temperatuurschaal.

b. *Definities.* De spanningscoëfficiënt van een gas kan worden gedefinieerd als de drukverandering per graad temperatuurverschil bij standvastig volume. Ter nadere onderscheiding noemt men dezen coëfficiënt den absoluten spanningscoëfficiënt. Daarbij is gedacht aan de limiet waartoe $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ nadert, als men Δt tot 0 laat naderen.

Derhalve wordt de absolute spanningscoëfficiënt gegeven door

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \dots \dots \dots (1)$$

Hierin stellen p den druk, v het volume en t de temperatuur van het beschouwde gas voor.

Onder *relatieven* spanningscoëfficiënt of kortweg *den* spanningscoëfficiënt, verstaat men

$$\alpha_v^t = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \dots \dots \dots (2)$$

De *gemiddelde* relatieve spanningscoëfficiënt, of kortweg gemiddelde spanningscoëfficiënt, tusschen de twee temperaturen t_1 en t_2 , wordt gedefinieerd als

$$\alpha_v^{t_1-t_2} = \frac{1}{p_1} \left(\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} \right)_v \dots \dots \dots (3)$$

In de thermometrie spelen de fundamenteele punten 0 en 100°C een belangrijke rol. De gemiddelde spanningscoëfficiënt tusschen 0 en 100°C, α_v^{0-100} , wordt genoemd de *fundamenteele* spanningscoëfficiënt.

Is de ijspuntsdruk van het betreffende gas gelijk aan $\frac{100}{76} \times$ de normale atmosfeer, dan wordt de gasthermometer aangeduid met de benaming *normale gasthermometer* en heet de betreffende fundamenteele spanningscoëfficiënt de *normale fundamenteele* spanningscoëfficiënt. Wij duiden dezen aan met $\alpha_{n\text{gas}}$, b.v. voor helium $\alpha_{n\text{He}}$.

c. *Notaties.* Wij hebben in het bovenstaande reeds voor den spanningscoëfficiënt in het algemeen de notatie α_v ingevoerd. Hieromtrent valt het volgende te vermelden. REGNAULT¹⁾ duidde zowel spannings- als uitzettingscoëfficiënt van een gas aan met het symbool a . Uit den aard van het onderzoek bleek dan wel, wat met a werd bedoeld.

VAN DER WAALS onderscheidde in zijn beroemd geworden dissertatie voor het eerst consequent in α_v en α_p . Hij noemde den uitzettingscoëfficiënt α_v , den spanningscoëfficiënt α_p .

Deze notatie werd overgenomen door KAMERLINGH ONNES en KEESOM²⁾ in hun artikel „Die Zustandsgleichung” in de Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, met dit verschil echter, dat zij den spanningscoëfficiënt α_v en den uitzettingscoëfficiënt α_p noemden. Dit geschiedde om in overeenstemming te zijn met de andere notaties in genoemd artikel en trouwens met het algemeene gebruik in de thermodynamica, om door een index aan te wijzen de grootheid, die constant wordt gehouden. Wij zullen ons in dit proefschrift aan deze notatie houden.

Anderzijds heeft CHAPPUIS voor den spanningscoëfficiënt de notatie β ingevoerd, terwijl hij de a voor den uitzettingscoëfficiënt reserveerde. Deze notatie wordt gevolgd door de P. T. R. te Berlijn.

§ 2. Temperatuurschaal.

Niettegenstaande de uitzetting van lucht met de temperatuur grooter is dan die van vloeistoffen, waren de oudste thermometers vloeistofthermometers (Florentijnsche thermometers omstreeks 1640). De uitzetting van lucht werd in de 16de eeuw en daarvóór in hoofdzak gebruikt voor kunststukjes.

a. *Luchtthermometer.* Het is AMONTONS³⁾, die als eerste de eigenschappen van een gasmassa toepast voor de thermometrie

en een luchtthermometer construeert, waarbij de lucht wordt afgesloten door een kwikzuil.

De bol *D* (fig. 1) is met lucht gevuld. Is de bol in kokend water gedompeld, dan staat het kwik tot *E* en *A*. Laat men den bol afkoelen, dan wordt de daling van het kwik bij *A* als een maat voor de temperatuurverandering aangenomen. Daar *AB* een nauwe buis is, zal door de stijging van het kwik bij *E* het volume lucht in *D* slechts weinig veranderen.

De druk in *D* bedraagt, wanneer het kwik bij *A* staat, 73 duim kwik, waarbij de druk van de atmosfeer op 28 duim wordt gesteld.

De temperatuur wordt aangegeven door den stand van het kwik beneden *A* en uitgedrukt in duimen en strepen, waarbij tegelijkertijd gelet moet worden op den druk van de atmosfeer. Deze thermometer kan worden beschouwd als de voorlooper van den gasthermometer met constant volume.

AMONTONS stelt vóór dezen gasthermometer als normaalthermometer te gebruiken en de vloeistofthermometers te houden voor practisch gebruik.

Kwikthermometers. Toen wijngeest voor vloeistofthermometers niet meer voldeed en er reeds op gewezen was, kwik als thermometervulling te gebruiken, werden door FAHRENHEIT omstreeks 1720 de eerste goed vergelijkbare kwikthermometers vervaardigd. Door het vele gebruik van de kwikthermometers geraakte de gasthermo-

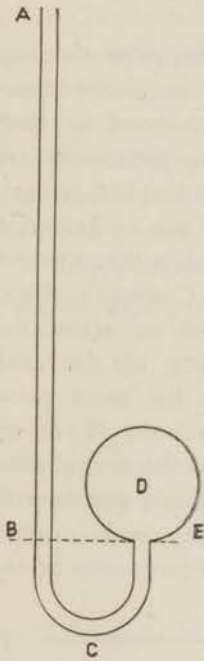


Fig. 1.
Gasthermometer van
AMONTONS.

meter gedurende eenigen tijd op den achtergrond. Door GAY-LUSSAC⁴⁾ en DULONG en PETIT⁵⁾ werd de gasthermometer weer in eere hersteld. Ook REGNAULT¹⁾ doet bepalingen met gasthermometers gevuld met verschillende gassen.

Kelvin. Over REGNAULT's resultaten merkt KELVIN⁶⁾ op, dat, volgens zijn meening, de aanwijzingen van verschillende gasthermometers nauwkeurig samenvallen, waaruit de practische waarde van den gasthermometer blijkt. Men heeft hier echter een systeem van temperatuurbepaling, afhankelijk van de gebruikte substantie. Er kan dus nog niet gesproken worden van een absolute schaal.

Uitgaande van het beginsel van CARNOT⁷⁾, dat deze als volgt formuleerde: „La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en oeuvre, pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait, en dernier résultat, le transport du calorique”, heeft KELVIN getracht een absolute thermometerschaal te ontwerpen. Uit zijn artikel wordt geciteerd: „Is there any principle on which an absolute thermometric scale can be founded? It appears to me that CARNOT's theory of the motive power of heat enables us to give an affirmative answer” en verder „The characteristic property of the scale which I now propose is, that all degrees have the same value; that is, that a unit of heat descending from a body *A*, at the temperature T° of this scale, to a body *B* at the temperature $(T-1)^\circ$, would give out the same mechanical effect, whatever be the number *T*. This may justly be termed an absolute scale, since its characteristic is quite independent of the physical properties of any specific substance.”

Deze schaal, hoewel een absolute, als zijnde onafhankelijk van de werkende stof, is niet dezelfde als die, welke wij tegenwoordig de absolute of thermodynamische schaal noemen, gedefinieerd door

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (4)$$

Deze betrekking wordt het eerst aangetroffen bij CLAUSIUS⁸⁾.

Hierin stellen Q_1 en Q_2 voor de warmtehoeveelheden toegevoerd en afgestaan bij de temperaturen T_1 en T_2 , door een systeem, dat een kringproces van CARNOT doorloopt.

Wil men ten slotte werken met een centesimale schaal, dan komt men tot de volgende definitie:

$$T = 100 \frac{Q}{Q_{100} - Q_0} \dots \dots \dots (5)$$

waarbij T de temperatuur is, die bepaald moet worden en Q de hoeveelheid toegevoerde warmte. Q_{100} en Q_0 stellen voor de hoeveelheden warmte, resp. toegevoerd en afgestaan bij de temperatuur van kokend water en van smeltend ijs, terwijl $T_{100} - T_0 = 100$.

b. Gasthermometers. De calorische metingen, die voor een directe vastlegging van de door KELVIN voorgestelde temperatuurschaal noodig zijn, leveren praktische moeilijkheden op. Het lag dus voor de hand te zoeken naar een verband tusschen deze temperatuurschaal en die van een gasthermometer, daar reeds door de onderzoekingen van CHARLES en GAY-LUSSAC het regelmatig gedrag van gassen bij temperatuurverandering was aangetoond.

a. Avogadroschaal. Veronderstel, dat er gassen zijn, die binnen bepaalde grenzen de wet van Boyle benaderen en waarvoor geldt

$$pv = A, \dots \dots \dots (6)$$

waarbij A een functie is van de temperatuur. Als aan deze voorwaarde is voldaan, bevindt het gas zich in den Avogadrotoestand. Dit wil nog niet zeggen, dat het gas dan uiterst verdund is.

De temperatuurschaal T_A kan dan worden gedefinieerd door

$$T_A = 100 \frac{A}{A_{100} - A_0} \dots \dots \dots (7)$$

waarbij het verschil in temperatuur tusschen smeltend ijs en damp van kokend water 100 is gesteld. Deze temperatuurschaal wordt de theoretische Avogadroschaal genoemd. Er moet nu, voor zoover mogelijk, worden aangetoond, dat deze temperatuurschaal samenvalt met de Kelvinschaal. Dan volgt tevens, dat deze temperatuurbepaling met alle gassen dezelfde temperatuur geeft. Teneinde te onderzoeken of de theoretische Avogadroschaal samenvalt met de thermodynamische of Kelvinschaal, zouden wij met dit gas het Joule-Kelvin-

Gesubstitueerd in vergelijking (10) geeft dit

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \dots \dots \dots (11)$$

Ter nadere bepaling van deze uitdrukking zullen wij de toestandsvergelijking van het gas schrijven in den viriaalvorm, daarbij ontwikkelend naar opklimmende machten van p . Wij veronderstellen het gas zoodanig verdund, dat de termen met de tweede en hoogere machten van p mogen worden verwaarloosd. Dan is

$$pv = A + Bp. \dots \dots \dots (12)$$

Men kan aantonen, dat B dezelfde coëfficiënt is, die optreedt in

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \dots \right\} \dots \dots \dots (13)$$

en die de tweede viriaalcoëfficiënt wordt genoemd.

Uit

$$v = \frac{A}{p} + B$$

volgt

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{T \frac{dA}{dT}}{p} + T \frac{dB}{dT},$$

zoodat

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{1}{p} \left(T \frac{dA}{dT} - A \right) + T \frac{dB}{dT} - B}{c_p} \dots \dots \dots (14)$$

Nu blijkt uit proeven (over de voortplantingssnelheid van het geluid), dat c_p ook bij zeer kleine drukken van dezelfde orde van grootte blijft. Eveneens blijkt, dat het J. K.-effect bij afnemende p tot een eindige limiet nadert. Hieruit volgt, dat het tweede lid in bovenstaande uitdrukking eindig moet blijven voor $p \rightarrow 0$. Dit kan alleen als

$$T \frac{dA}{dT} - A = 0, \dots \dots \dots (15)$$

of

$$T = \text{const.} \times A. \dots \dots \dots (16)$$

In deze vergelijking stelt T voor de temperatuur op de Kelvinschaal. Uit (16) volgt dan, er op lettende, dat $T_{100} - T_0 = 100$ gesteld is, dat de Avogadroschaal met de Kelvinschaal samenvalt.

β . Eerst in den allerlaatsten tijd is het gelukt de meting van kleine drukken zoover te vervolmaken, dat met een gasthermometer, waarin het gas zich ten naaste bij in den Avogadrotoestand bevindt, een voldoende nauwkeurigheid kan worden bereikt⁹⁾. In den regel zal in den gasthermometer de Avogadrotoestand niet zijn verwezenlijkt. Dit was ook bij onze proeven niet het geval.

Uit (5) en (16) volgt, dat de spanningscoëfficiënt a_v^{0-t} in den Avogadrotoestand constant is en gelijk aan den uitzettingscoëfficiënt a_p^{0-t} in dien toestand. Die constante wordt genoemd temperatuurcoëfficiënt van den Avogadrotoestand en voorgesteld door a_A .

Bevindt het gas zich niet in den Avogadrotoestand, dan zijn a_v en a_p niet meer aan elkaar gelijk en niet meer constant. Zij hebben dan verschillende waarden naar gelang den ijspuntdruk en de temperatuur t .

γ . *Reductie gasthermometerschaal \rightarrow Avogadroschaal.* In de praktijk wordt over een uitgestrekt temperatuurgebied gewoonlijk de Celsiuschaal gebruikt, waarbij de temperatuur met t wordt aangeduid. Slechts voor de laagste en voor de hoogste temperaturen worden de temperaturen geregeld op de Kelvinschaal aangegeven. Wij zullen temperaturen op de Celsius-Avogadroschaal met θ aanduiden. Zij vallen niet samen met de temperaturen, die direct uit de aanwijzingen van den gasthermometer volgen.

De gasthermometertemperatuur is gedefinieerd door

$$t_{\alpha_v} = \frac{p_t - p_0}{p_{100} - p_0} 100 \quad (\text{bij constant volume}), \quad \dots \quad (17)$$

of als we stellen

$$\left. \begin{aligned} \alpha_v^{0-100} &= \frac{p_{100} - p_0}{100 p_0} \\ t_{\alpha_v} &= \frac{p_t - p_0}{\alpha_v^{0-100} p_0} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Om tot de Celsius-Avogadroschaal over te gaan moet op t_{α_v} een

correctie worden aangebracht. Door KEESOM en TUYN¹⁰⁾ zijn deze correcties berekend voor een normalen gasthermometer, dat is een gasthermometer van constant volume met een ijspuntdruk van $\frac{100}{76} \times$ de normale atmosfeer. De correctie voor dezen thermometer werd berekend volgens de formule

$$\theta_{\alpha_A} - t_{n\text{He}} = -t \frac{\alpha_A - \alpha_{n\text{He}}}{\alpha_A} - T(B - B_0) \frac{100}{76}, \dots (19)$$

waarin t is de temperatuur, berekend uit de aanwijzingen van den gasthermometer en T de daarmee overeenkomende Kelvintemperatuur. De waarden van de B 's volgen uit isothermenmetingen.

Op de bepaling van α_A wordt in Hoofdstuk IV nader teruggekomen.

c. *Heliumthermometer.* Te Leiden werd voor de eerste metingen met den gasthermometer door KAMERLINGH ONNES en BOUDIN¹¹⁾ waterstof als gasvulling gebruikt. Toen op den duur waterstof als meetgas moeilijkheden ging opleveren door bij de zeer lage temperaturen te condenseeren, is men er toe overgegaan om helium als meetgas te gebruiken. Bovendien zijn de reducties op de Avogadro-schaal voor helium belangrijk kleiner dan voor waterstof.

§ 3. *Belang van de bepaling van den fundamenteelen spanningscoëfficiënt van helium voor:*

a. *de temperatuurschaal in het algemeen.* Uit verg. (18) blijkt, dat de kennis van den fundamenteelen spanningscoëfficiënt noodig is voor de vastlegging van de gasthermometerschaal. Bovendien blijkt uit verg. (19), dat α_A ook dient bij de bepaling van de reducties.

b. *de ligging van het ijspunt op de Kelvinschaal.* Op de Avogadro-schaal, die, zooals in § 2, b onder a is bewezen, samenvalt met de Kelvinschaal, is een temperatuur T_A bepaald door

$$T_A = \frac{A}{\alpha_A A_0}, \dots (20)$$

waarin de A 's de beteekenis hebben, zooals in genoemde paragraaf is aangegeven. Voor het ijspunt T_0 volgt hieruit

$$T_0 = \frac{A_0}{\alpha_A A_0} = \frac{1}{\alpha_A} \dots \dots \dots (21)$$

Om deze ijspunttemperatuur op de Avogadroschaal te kennen moet α_A bekend zijn. Deze kan op 2 manieren uit één of meer spanningscoëfficiënten worden afgeleid. In Hoofdstuk IV wordt hier nader op teruggekomen.

§ 4. *Oudere metingen van spannings- en uitzettingscoëfficiënten.*

a. GAY-LUSSAC⁴⁾ (1778—1850) vond bij zijn metingen over uitzettingscoëfficiënten van verschillende gassen en dampen dezelfde waarde, nl. 0.00375.

b. RUDBERG¹²⁾ (1800—1839) besteedde groote zorg aan de bepaling van den uitzettingscoëfficiënt van het gebruikte glas en aan de vraag of de lucht voldoende gedroogd was. Teneinde den invloed van dit laatste na te gaan, deed hij twee metingen met lucht, die niet gedroogd was. Hierbij vond hij voor den uitzettingscoëfficiënt 0.003840 en 0.003902. Voor droge lucht vond hij uit een nieuwe serie metingen met een speciaal hiervoor geconstrueerd toestel, dat de uitzettingscoëfficiënt ligt tusschen 0.00364 en 0.00365.

c. REGNAULT¹⁾ (1810—1878) ziet ook het belang van een nauwkeurige bepaling van den uitzettingscoëfficiënt van het glas in. Hij bepaalt deze vóór iedere serie metingen met den gasthermometer volgens de methode van den gewichtsthermometer.

Bij de eerste serie metingen werd de uitzettingscoëfficiënt van droge lucht bepaald en uit 14 metingen gevonden $\alpha_p = 0.0036622$.

De tweede serie metingen geschiedde met een constant volume lucht. Als gemiddelde uit 18 metingen volgt $\alpha_v = 0.0036633$.

REGNAULT liet bij deze metingen het kwik opstijgen tot een vast punt in een nauwe buis. Aangezien, waarschijnlijk ten gevolge van verontreiniging, het kwik hier aan den wand bleef plakken, verplaatste hij het vaste punt naar een wijde buis, die ongeveer denzelfden diameter had als de barometerbuis. Hierdoor verviel het aanbrengen van een correctie voor capillaire depressie, maar

werd het noodzakelijk het bij het vaste punt nu optredend schadelijk volume in rekening te brengen.

De derde serie, bij welke deze wijziging was ingevoerd, gaf als gemiddelde uit 5 bepalingen $a_v = 0.0036679$.

De vierde serie metingen geschiedde op dezelfde wijze als de derde. Het gemiddelde uit 5 metingen was $a_v = 0.0036650$.

REGNAULT acht deze serie minder nauwkeurig, omdat de beide menisci, wier hoogteverschil het drukverschil aangeeft, een verschillende pijl hadden en dus tot een verschillende capillaire depressie aanleiding gaven.

Op deze metingen met droge lucht volgde een serie bepalingen van spanningscoëfficiënten van andere gassen.

REGNAULT construeerde voor deze metingen een differentiaal-thermometer. De reservoirs, waarvan er een met lucht, de andere met het te onderzoeken gas was gevuld, hadden nagenoeg gelijk volume. Er was voor gezorgd, dat voor beide thermometers $\frac{v_s}{V}$, d.i. de verhouding van schadelijk volume tot dat van het reservoir gelijk was. Daar beide gasthermometers op eenzelfde manometer waren aangesloten, zou een verschil in hoogte van de kwikkolommen in het korte manometerbeen van beide thermometers wijzen op een verschil in spanningscoëfficiënt.

Als gemiddelde uit drie metingen werd voor stikstof gevonden $a_v = 0.0036682$ en voor waterstof als gemiddelde uit vier metingen $a_v = 0.0036678$. Al deze metingen geschieden bij een ijspuntsdruk ongeveer gelijk aan dien van de atmosfeer.

REGNAULT meet vervolgens nog spanningscoëfficiënten van lucht, waarbij de ijspuntsdrukken lager en hoger zijn dan de druk van de atmosfeer. De ijspuntsdruk varieert nu van 388 mm tot 2907 mm kwik en de spanningscoëfficiënt van lucht varieert daarbij respectievelijk van 0.0036572 tot 0.0037091. Deze metingen werden gevolgd door een serie metingen over uitzettingscoëfficiënten van verschillende gassen, waarbij als resultaten werden gegeven voor droge lucht 0.0036706 en 0.0036954 en voor waterstof 0.0036613 en 0.0036616. Met stikstof werden geen metingen gedaan. De twee waarden van a_p hebben voor lucht en waterstof achtereenvolgens betrekking op een constanten druk van ± 756 mm en ± 2500 mm kwik. De a_p 's voor waterstof zijn goed constant gebleven.

Aan het eind van zijn onderzoekingen schrijft REGNAULT 1):

„Mes expériences ne confirment pas les deux lois fondamentales de la théorie des gaz, admises jusqu'ici:

1. Tous les gaz se dilatent de la même quantité entre les mêmes limites de température;

2. La dilatation d'un même gaz, entre les mêmes limites de température, est indépendante de sa densité primitive.”

d. Omdat de resultaten van REGNAULT geen voldoende zekerheid gaven over de spannings- en uitzettingscoëfficiënten van verschillende gassen in verband met den ijspuntsdruk, werd aan het eind van 1884 door het Bureau international des Poids et Mesures aan CHAPPUIS 13) opgedragen het gedrag van waterstof, stikstof en koolzuur als vulling voor een gasthermometer te onderzoeken en de aanwijzingen van dezen te vergelijken met die van kwikthermometers. Deze metingen geschiedden steeds met een gasthermometer van constant volume. Temperaturen, berekend uit de aanwijzingen van den gasthermometer werden vergeleken met de aanwijzingen van vier kwikthermometers. De door CHAPPUIS gemeten spanningscoëfficiënten vindt men in onderstaande tabel.

Gas	Ijspuntsdruk	α_v	Aantal waarnemingen
Stikstof	99.6 cm kwik	0.00367466	4
Koolzuur	99.5 „	372477	4
Waterstof	99.9 „	366254	7

De verschillen van de aanwijzingen van den kwikthermometer en den gasthermometer werden door CHAPPUIS voorgesteld door de volgende formule

$$(T_m) = x(100 - T_m) T_m + y(100^2 - T_m^2) T_m + z(100^3 - T_m^3) T_m, \quad (22)$$

geldig in een temperatuurgebied van -25 tot 100°C , waarbij x , y en z afhankelijk zijn van het gebruikte gas. De afwijkingen, door deze formule gegeven, zijn uitgezet in fig. 3.

De waterstofthermometer vertoont hier de grootste afwijking en CHAPPUIS besluit hieruit „que la divergence entre l'échelle du thermomètre à mercure et l'échelle thermométrique d'un gaz est d'autant plus grande que ce gaz est plus parfait.”

Dit feit verhinderde het Comité international des Poids et Mesures echter niet, om in zijn zitting van 15 October 1887 te besluiten, de aanwijzingen van den waterstofthermometer met constant volume aan te nemen als standaardschaal, omdat deze het meest de thermodynamische schaal nabij komen.

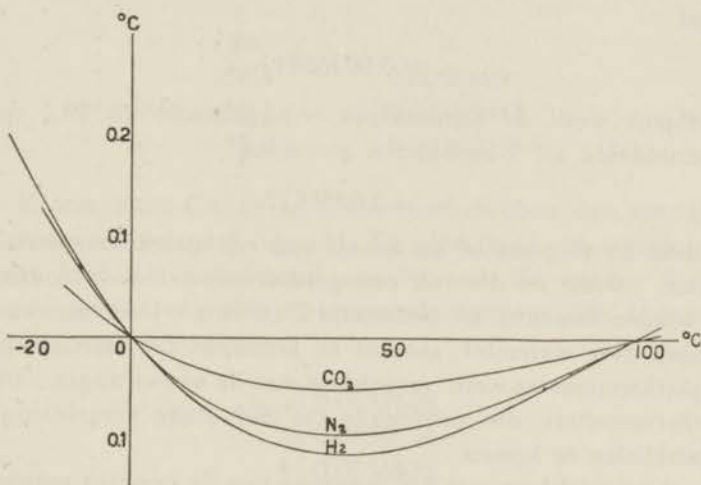


Fig. 3.

Vershil in aanwijzingen van de kwikthermometers met den gasthermometer.

Bij een tweede serie metingen met den gasthermometer¹⁴⁾ wordt een aantal platinathermometers geijkt; tevens werd met die *Pt* thermometers het kookpunt van zwavel bepaald. Eerst werd gebruik gemaakt van een reservoir van „verre dur” gevuld met stikstof, waarvoor als spanningscoëfficiënt werd gevonden bij een ijspuntsdruk van 79.3 cm kwik

$$\alpha_v = 0.00367180.$$

Toen bij een verhitting tot boven 560°C het reservoir gedeformeerd was, terwijl van te voren nog was bepaald

$$\alpha_v = 0.00366848$$

bij een ijspuntsdruk van 53.3 cm, werd dit vervangen door een reservoir van porselein. Een voorloopige bepaling van den spanningscoëfficiënt gaf bij een ijspuntsdruk van 52.5 cm

$$\alpha_v = 0.0036740.$$

Omdat deze waarde wat hoog uitviel werd het reservoir opnieuw gegloeid en tegelijkertijd vacuum gepompt, om alle sporen van gedestilleerd water, die bij het schoonmaken waren achtergebleven, te verwijderen.

Bij een ijspuntsdruk van 52.9 cm werd hiermede bepaald voor stikstof

$$\alpha_v = 0.00366811.$$

Vervolgens werd de ijspuntsdruk teruggebracht tot 39.2 cm en als gemiddelde uit 5 bepalingen gevonden

$$\alpha_v = 0.0036677.$$

Teneinde na te gaan of de schaal van een gasthermometer voor constant volume en die van een gasthermometer voor constanten druk zouden samenvallen, ondernam CHAPPUIS¹⁵⁾ een nieuwe serie metingen over waterstof, stikstof en koolzuur. De aanwijzing van den gasthermometer werd vergeleken met de aanwijzingen van vier kwikthermometers, om zodoende tot onderlinge vergelijking van de gasschalen te komen.

Ik wil hier volstaan met het aangeven van de gemeten spannings- en uitzettingscoëfficiënten, die bij de te berekenen temperaturen werden gebruikt.

Stikstof			
p_0	α_v	α_p	Reservoir
100.2	0.00367442	0.0036715	Pt-Ir
Waterstof			
100.0	0.00366296	0.00366004	„ „
100.1	0.00366217		verre dur
Koolzuur			
99.8	0.00372624	0.00374097	Pt-Ir
51.8	0.00369814	0.00370733	„ „
137.7		0.00377033	„ „

Voor controlemetingen is het bij de waterstofmetingen gebruikte reservoir van *Pt-Ir* vervangen door een van „verre dur”.

Omdat het kookpunt van zwavel voor de hoogere temperaturen groote beteekenis had gekregen, werd een nieuwe bepaling van dit kookpunt door CHAPPUIS¹⁶⁾ verricht. Dit was aanleiding, dat door

hem opnieuw een serie metingen met den gasthermometer werd ondernomen. Het reservoir was van gesmolten kwarts, had een inhoud van 247 cm³ en was gevuld met stikstof. Er werden drie series metingen gedaan, met de volgende resultaten voor den spanningscoëfficiënt van stikstof

p_0	α_v
56.4	0.0036699
55.3	0.00366943
56.2	0.00366959.

e. KAMERLINGH ONNES en BOUDIN¹¹⁾ hebben den spanningscoëfficiënt van waterstof bepaald. Zij gebruikten een reservoir van Jenaglas 16^{III} met een inhoud van 90 cm³. Er werden 3 series metingen gedaan, waarbij achtereenvolgens voor den spanningscoëfficiënt werd gevonden

$$\begin{aligned} \alpha_v &= 0.0036628 \\ \text{,,} &= 0.0036624 \\ \text{,,} &= 0.0036628. \end{aligned}$$

waaruit als gemiddelde volgt

$$\alpha_v = 0.0036627$$

bij een ijspuntsdruk van 1098 mm.

f. De metingen van DAY en CLEMENT¹⁷⁾ met den gasthermometer hadden ten doel het bepalen van smeltpunten van verschillende metalen. Zij gebruikten daarvoor een reservoir van *Pt-Ir* met een inhoud van 200 cm³ gevuld met stikstof.

Voor den spanningscoëfficiënt werd gevonden

p_0	α_v	Aantal waarnemingen	Reservoir
98.5	0.003675	12	Pt-Ir
74.4	0.003670	6	"
55.0	0.003668	5	"
31.4	0.003665	4	"

In hun verhandeling merken DAY en CLEMENT op, dat deze

metingen van den spanningscoëfficiënt van stikstof niet zoo nauwkeurig zijn als die van andere waarnemers.

g. EUMORFOPOULOS¹⁸⁾ gebruikte voor de bepaling van het kookpunt van zwavel een reservoir van gesmolten kwarts. Hiertoe werd eerst de uitzettingscoëfficiënt van stikstof bepaald. Gevonden werd

p_0	α_p	Reservoir
79.2	0.00367021	Gesmolten kwarts
41.5	0.00366585	" "

§ 5. *Meer recente bepalingen van spannings- en uitzettingscoëfficiënten van weinig compressibele gassen.*

a. KEYES, TOWNSHEND en YOUNG¹⁹⁾ gebruiken een reservoir van gesmolten kwarts en bepalen hiermede den spanningscoëfficiënt van stikstof.

Als gemiddelde uit drie metingen wordt gevonden bij een ijs-puntsdruk van 65.4 cm

$$\alpha_p = 0.0036696.$$

b. De bepaling van den spanningscoëfficiënt door HENNING en HEUSE²⁰⁾ geschiedde volgens de methode, die ook op het Kamerlingh Onnes Laboratorium wordt gebruikt, d.w.z. er werd gemeten met een constant volume gas. Alle bestanddeelen, die met het meetgas in aanraking kwamen, waren van Jenaglas 59^{III}, het lange manometerbeen van Thüringerglas. Dit laatste was 2.3 m lang. De aflezing geschiedde op een messingstaaf, lengte 2.5 m, met een ingelegde verdeeling van zilver. Aangezien bij gasthermometrische bepalingen slechts drukverhoudingen in aanmerking komen, vonden HENNING en HEUSE het niet noodig, den afgelezen druk op normale zwaartekracht te herleiden, terwijl ook het kwik in den manometer niet tot 0°C werd herleid. Al naar gelang het jaargetijde werd het kwik herleid op kamertemperatuur van 15°C of 20°C. De temperatuur van de meetstaaf werd gelijk genomen aan die van de kwikzuil in den manometer, omdat beide naast elkaar stonden. Voor het geval, dat het beeld van den meniscus in den kijker door het glas van de buis zou vervormd worden, werd een messingstaafje, van

deelstrepen voorzien, binnen en buiten de buis met den comparator bekeken op die plaatsen, waar bij de meting de meniscus van het kwik zich zou bevinden. Voor de deelstrepen bleek in beide gevallen binnen de nauwkeurigheidsgrens geen verschil in aflezing te bestaan. HENNING en HEUSE schrijven, dat de meniscushoogte in beide manometerbeenen gelijk is, wanneer aan beide zijden van den manometer dezelfde druk heerscht. Nu is er vacuum boven het kwik in het lange manometerbeen, terwijl op het kwik in het korte manometerbeen de te meten gasdruk staat, zoodat het geenszins zeker is dat de meniscushoogten gelijk zullen zijn. Volgens de door de P. T. R. gemeten capillaire depressies, zal er dan een verschil zijn in de capillaire depressie in het lange en het korte manometerbeen tot een bedrag van 0.01 mm, wanneer de menisci 0.2 mm in hoogte verschillen. De rand van beide menisci werd door HENNING en HEUSE herhaaldelijk waargenomen. De stand veranderde enkele honderdste millimeters, zoodat geen correctie voor capillaire depressie behoefde aangebracht te worden.

De bepaling van den ijspuntdruk in den thermometer geschiedde, door het reservoir te plaatsen in fijn geschaafd kunstijs, dat zich bevond in een in vilt gepakten cilinder. De zuiverheid van het ijs werd herhaaldelijk met zilvernitraat gecontroleerd. Het 100-graden toestel komt in hoofdzaak overeen met dat, hetwelk te Leiden wordt gebruikt.

c. HEUSE en OTTO²¹⁾ bezigden voor de bepaling van spannings- en uitzettingscoëfficiënten de methode van HOWARD en BURT²²⁾ met veranderlijke volumina, waarbij de instelling van de menisci op vaste punten geschiedde. Deze vaste punten waren platinaspitsen, ingesmolten in den wand van het lange manometerbeen bij $S_1, S_2 \dots S_n$. (fig. 4). In tegenstelling met hetgeen het geval was bij metingen van HENNING en HEUSE was de manometer bij deze metingen door ijs omgeven, terwijl men tevens kon waarnemen of het kwik aan de platinaspits raakte. Daar het hier weer aankomt op verhoudingen van lengten, kon de afstand der platinaspitsen bij kamertemperatuur worden bepaald. Het thermometerreservoir, in 1921 door HENNING en HEUSE gebruikt, was, evenals V_z en een gedeelte van V_k , vervaardigd van Jena 59^{III}, terwijl de overige deelen uit Thüringerglas bestonden. De verschillende glassoorten werden met slijpstukken aan elkaar verbonden, welke met lak werden dichtge-

maakt. Voor de bepaling van uitzettings- en spanningscoëfficiënten werd achtereenvolgens gemeten bij een ijspuntsdruk van 0.39024 m, 0.53310 m, 0.72717 m en 1.36270 m, waarbij de honderdgradendruk van de eerste meting weer overeenkwam met den ijspuntsdruk van de volgende meting.

Voor de meting van den uitzettings- of spanningscoëfficiënt bevond het reservoir $V_{t,p}$ zich steeds tot het merk a in ijs of in damp van kokend water. V_k en V_z (fig. 4) werden gedurende elke meting

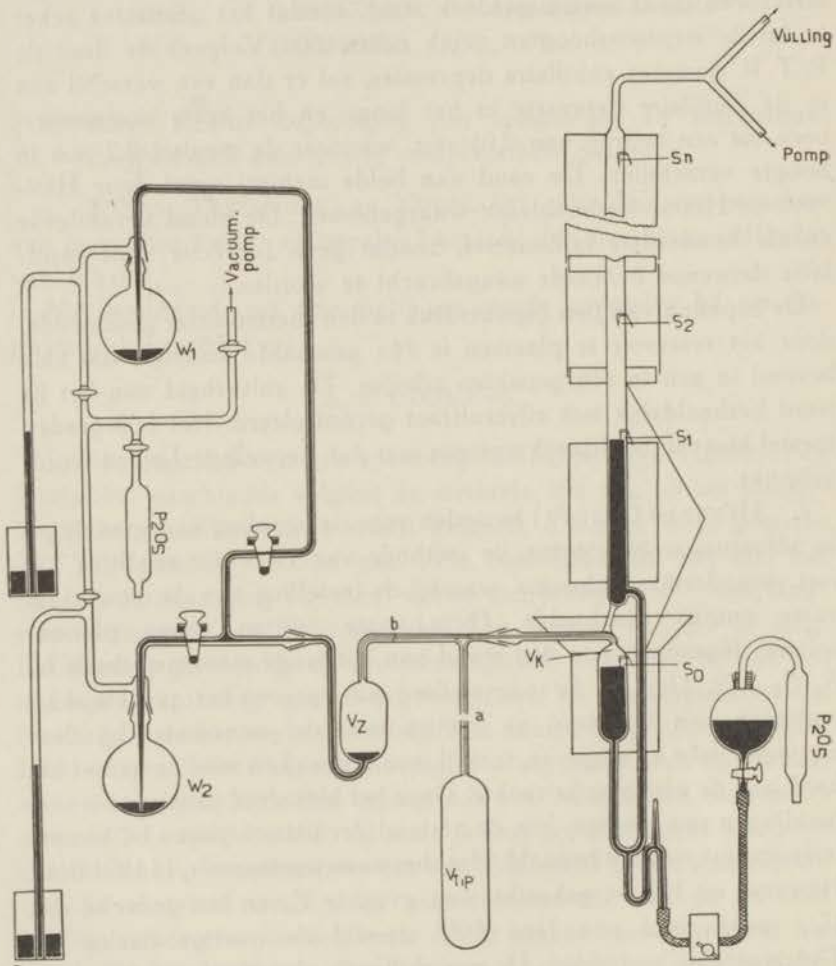


Fig. 4. Gasthermometeropstelling van HEUSE en OTTO.

op 0°C gehouden. Bij de meting in het stoombad bevond een gedeelte van den glascapillair boven *a*, met een inhoud van 80 mm³, zich niet op 0°C. Dit volume had een gemiddelde temperatuur van 25°C. De met kwik gevulde pipetten W_1 en W_2 waren zoodanig opgesteld, dat het volume van het te meten gas met behulp van V_z vergroot of verkleind kon worden.

Aan de hand van onderstaande gegevens van HEUSE en OTTO zullen wij den uitzettings- en den spanningscoëfficiënt van helium berekenen en wel voor het laatste geval.

p_{mHg}	$V_{z,t}$ cm ³	t °C	$\alpha \times 10^7$ waargen.	$\beta \times 10^7$ waargen.
0.39024	6.475	0		
0.53310	2.187	99.837		36611
0.39024	85.617	99.839	36597	
0.53310	6.672	0		
0.72717	2.778	100.044		36602
0.53310	85.923	100.034	36594	
0.72717	9.019	0		
0.99450	3.983	100.172		36611
0.72717	88.334	100.611	36587	
0.99450	6.836	0		
1.36280	1.915	100.152		36604
0.99450	86.132	100.150	36570	

Het reservoir heeft, bij een uitwendigen druk van 1 atmosfeer, de temperatuur $t^\circ\text{C}$ en een inwendigen druk van p m kwik een volume van

$$297.134 (1 + 1.76 \times 10^{-5} t + 5 \times 10^{-5} p) \text{ cm}^3.$$

Bij het kookpunt van water, in dit geval 100.150°C en een inwendigen druk van 0.99450 m bedraagt het volume

$$297.134 (1 + 1.76 \times 10^{-5} \times 100.150 + 5 \times 10^{-5} \times 0.99450) \\ = 297.673 \text{ cm}^3.$$

Bij 0°C bestaat deze hoeveelheid gas uit het gas in het reservoir $V_{0,0.99450}$ verminderd met hetgeen zich nu minder in V_z bevindt,

met inachtneming van het kleine volume van 80 mm^3 , dat zich eerst op 25°C bevond. Bij 0°C bedraagt dit volume

$$\frac{80}{1 + 0.0037 \times 25} = 73 \text{ mm}^3.$$

Bij de meting van den ijspuntsdruk bevinden de genoemde 80 mm^3 zich werkelijk op 0°C , zoodat V_k bij 0°C nog 7 mm^3 grooter is. Het volume van het reservoir tot merkstreep a bedraagt bij 0°C

$$297.134 (1 + 0.99450 \times 5 \times 10^{-5}) = 297.149 \text{ cm}^3$$

V_z bij 100.150°C	86.132 cm^3
V_z bij 0°C	6.836 ..
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	79.296 cm^3

Het totaal volume gas bij 0°C bedraagt nu

$$297.149 - 79.296 + 0.007 = 217.860 \text{ cm}^3.$$

Den uitzettingscoëfficiënt volgens de P. T. R. a stellende, vindt men hiervoor, uit

$$1 + 100.150 a = \frac{297.673}{217.860} = 1.366350,$$

$$a = \frac{0.366350}{100.150} = 0.0036580.$$

Bij de berekening van den spanningscoëfficiënt, gaan HEUSE en OTTO aldus te werk. Wanneer het reservoir zich op 100°C bevindt, is de druk van het gas bekend, terwijl de inhoud van V_z gemeten kan worden. De inhoud van V_k is constant, behoudens de correctie van de 80 mm^3 op 25°C . Brengt men daarna het reservoir op 0°C , dan zal het volume van het gas veranderen, gedeeltelijk door het op 0°C brengen van het gas, gedeeltelijk door het lager worden van den druk. Deze volumeverandering kan weer berekend worden uit V_z . Stellen we den druk bij 100°C p_1 m en bij 0°C p_2 m. Het gasvolume, dat bij druk p_1 en bij 100°C V_z en V_k vormt, kan worden voorgesteld door

$$V_{z,100} + V_k - 0.080 + \frac{0.080}{1 + 0.0037 \times 25} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (I)$$

Hierbij beteekent de index 100 bij $V_{z,100}$, dat het volume van V_z wordt bedoeld bij de meting van 100°C . Het was in V_z bevindt zich altijd op 0°C .

De hoeveelheid gas in V_z en V_k heeft bij den ijspuntsdruk p_2 een volume van

$$V_{z,0} + V_k \dots \dots \dots \text{(II)}$$

Om de hoeveelheden I en II van elkaar te kunnen aftrekken, wordt de hoeveelheid gas I isothermisch op den druk p_2 herleid door den factor

$$Q = \frac{p_1}{p_2} \left\{ 1 - \frac{1}{pv} \frac{dpv}{dp} (p_1 - p_2) \right\}.$$

Met hetzelfde toestel zijn isothermen van 0°C gemeten, bij drukken, waarbij ook de spanningscoëfficiënt is bepaald. De gemiddelde waarde hieruit berekend voor $\frac{1}{pv} \frac{dpv}{dp}$ bedraagt 69.5×10^{-5} . Voor de boven aangegeven drukken, $p_1 = 1.36280 \text{ m}$ en $p_2 = 0.99450 \text{ m}$, vindt men $Q = 1.36999$.

Aan de hand van de gegevens van HEUSE en OTTO berekenen we de verandering van V_z en maken daartoe eenerzijds op $V_{0,p_2} +$

$$+ V_{z,0} + V_k \text{ en anderzijds } V_{z,t} + V_k - 0.080 + \frac{0.080}{1 + 0.0037 \times 25}.$$

$$V_{0,p_2} = 297.149 \text{ cm}^3$$

$$V_{z,t} = 1.915 \text{ cm}^3$$

$$V_{z,0} = 6.836 \text{ ..}$$

$$V_k = 7.786 \text{ ..}$$

$$V_k = 7.786 \text{ ..}$$

$$0.080$$

$$= 0.073 \text{ ..}$$

$$V_{0,p_2} + V_{z,0} + V_k = 311.771 \text{ cm}^3 \quad 1 + 0.0037 \times 25$$

$$9.774 \text{ cm}^3$$

$$0.080 \text{ ..}$$

$$9.694 \text{ cm}^3$$

Deze 9.694 cm^3 moeten isothermisch op een druk van 0.99450 m worden gebracht, door vermenigvuldiging met Q . Het volume wordt dan $1.36999 \times 9.694 \text{ cm}^3 = 13.281 \text{ cm}^3$.

Het volume van het gas in het reservoir, nadat dit op 0°C is gebracht, zou volgens HEUSE en OTTO bedragen $311.771 \text{ cm}^3 - 13.281 \text{ cm}^3 = 298.490 \text{ cm}^3$.

Nu brengt men het volume gas, waarvan is uitgegaan, nl. 297.678 cm^3 , op het volume 298.490 cm^3 , dan wordt de druk $\frac{297.678}{298.490} \times 1.36280 = 1.359092 \text{ m}$ en de met deze gegevens berekende spanningscoëfficiënt 0.0036605 .

d. JACOBUS ²³⁾ bezigde voor zijn metingen een reservoir van Jenaglas 16^{III}. Om de correctie voor uitzetting van het reservoir door druk te vermijden en bovendien diffusie van het gas door den wand te voorkomen, bevond zich binnen en buiten het thermometer-reservoir hetzelfde gas op denzelfden druk. De aflezingen geschiedden tot op 0.002 mm nauwkeurig, terwijl het 100 -gradenbad constant werd gehouden tot op 0.0015 graad. Voor de resultaten met helium en waterstof zie de tabellen XIV en XV.

e. De metingen van KINOSHITA en OISHI ²⁴⁾ geschieden met een reservoir van Jenaglas 1565^{III}. De inhoud bedroeg 269 cm^3 , terwijl het schadelijk volume 2.647 cm^3 groot was. De verhouding $\frac{v_s}{V}$ was dus iets kleiner dan 0.01 .

De drukaflezingen geschieden op een schaal van superinvar, die gecalibreerd was met de Japansche standaardschaal. De metingen werden gedaan met een ijspuntsdruk van ruim een meter. De resultaten werden teruggebracht tot een ijspuntsdruk van 1 m .

Niettegenstaande de waarnemingen van REGNAULT ¹⁾ voor diens tijd zeer nauwkeurig waren, zijn de resultaten in de tabellen op p. 68 e.v. niet opgenomen, omdat de grootere nauwkeurigheid, die de wijze van onderzoek in latere jaren heeft verkregen, een vergelijking van de resultaten met die van REGNAULT niet loonend maakt.

§ 6. Nadere bijzonderheden over vroegere bepalingen van den fundamenteelen spanningscoëfficiënt van helium.

KAMERLINGH ONNES en BOUDIN ¹¹⁾ hebben de spanningscoëfficiënt van waterstof bepaald en als gemiddelde uit drie metingen gevonden

$$\alpha_{\text{vH}_2}^{0-100} = 0.0036627.$$

De ijspuntsdruk bedroeg 1098 mm . KAMERLINGH ONNES en BRAAK ²⁵⁾ hebben met behulp van de door hen gemeten B_0 en

B_{100} van waterstof en bovengenoemden spanningscoëfficiënt afgeleid α_A en hiervoor gevonden

$$\alpha_A = 0.0036617.$$

Deze waarde geeft voor het absolute nulpunt

$$T_0 = 273.10.$$

Door middel van de bepalingen van B_0 en B_{100} van helium door KAMERLINGH ONNES ²⁶⁾ en bovengenoemde $T_{0^\circ\text{C}}$ kon de normale spanningscoëfficiënt van helium berekend worden. Deze werd bepaald op

$$\alpha_{\text{nHe}} = 0.0036613 \text{ }^{26)}.$$

In verband met vroegere bepalingen van B_{20} door SCHALKWIJK ²⁷⁾ en de door KAMERLINGH ONNES en BRAAK ²⁵⁾ gemeten B_0 en B_{100} gaf een nieuwe berekening

$$T_0 = 273.09.$$

De hieruit opnieuw berekende waarde van den normalen spanningscoëfficiënt van helium bedraagt 0.0036614 en deze werd als voorloopig geldend aangenomen.

Door CATH en KAMERLINGH ONNES ²⁸⁾ werd indirect de spanningscoëfficiënt van helium bepaald. Er werd gemeten met twee gasthermometers, de eene gevuld met H_2 en de andere met He, die aangesloten waren op denzelfden manometer.

Duidelijkheidshalve volgt hierbij een afbeelding van den differentiaalthermometer, zooals deze door CATH en KAMERLINGH ONNES en ook door VAN AGT en KAMERLINGH ONNES ²⁹⁾ is gebruikt (fig. 5).

Th_{1A} en Th_{1B} zijn de thermometerreservoirs, die door middel van de staalcapillairen Th_{2A} en Th_{2B} respectievelijk met het korte manometerbeen g_A en g_B zijn verbonden. Door middel van een buizencomplex staan g_A en g_B in verbinding met het lange manometerbeen $l_{a,1}$. Met behulp van de kwikpeer D kan men het kwik in $l_{a,1}$ omhoog brengen of laten zakken, waarbij het kwik zich nabij de spits in f_A en f_B kan instellen.

Uit een verschil in stand van de kwikmenisci in g_A en g_B kan

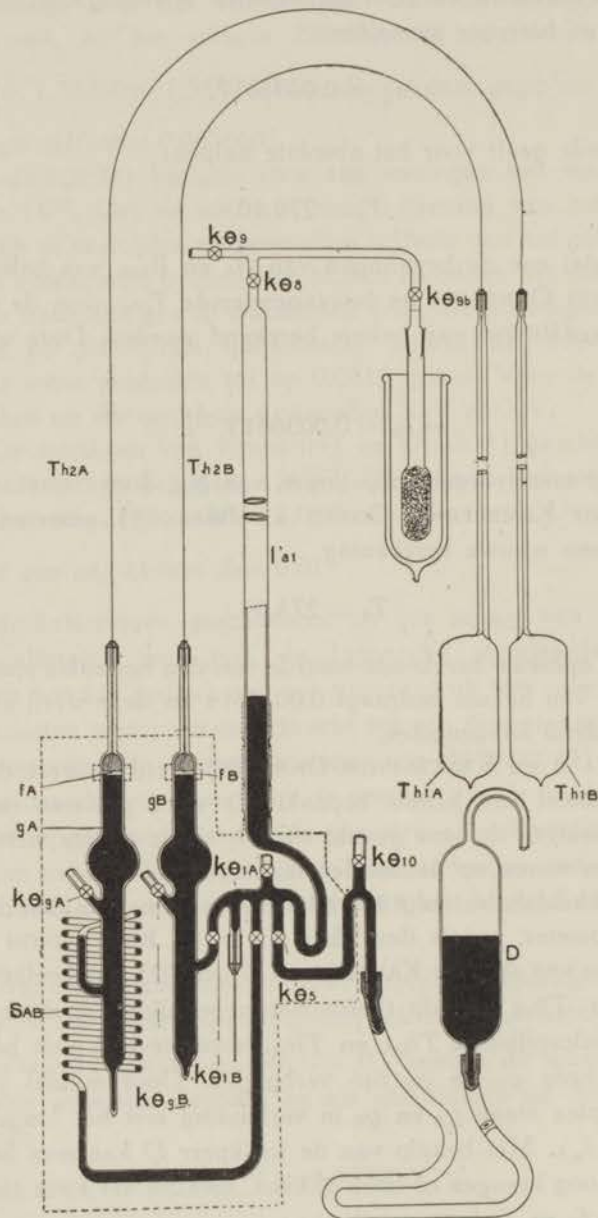


Fig. 5. Differentialthermometer.

direct het verschil in spanningscoëfficiënt van helium en waterstof berekend worden.

Ter bepaling van den spanningscoëfficiënt van helium werd uitgegaan van den spanningscoëfficiënt van waterstof $\alpha_{v, H_2} = 0.0036627$ bij $p_0 = 1098$ mm. Als verschil van de spanningscoëfficiënten van waterstof en helium was uit de metingen gevonden 0.0000014 , zoodat voor den spanningscoëfficiënt van helium toen zou worden aangenomen 0.0036613 . In verband met het hierboven vermeldde werd de normale spanningscoëfficiënt van helium gesteld op 0.0036614 ²⁸⁾.

Het bleek echter wenschelijk dezen spanningscoëfficiënt direct te meten. Dit is geschied in 1927 met twee gasthermometers, respectievelijk met reservoirs van 108 en 355 cm³ inhoud. De gemiddelde spanningscoëfficiënt hiermee bepaald bedroeg 0.0036611 ⁴⁰⁾.

Met bovengenoemde gasthermometers werd het kookpunt van para- en normale waterstof bepaald ³⁰⁾. Beide thermometers hadden een nieuwe gasvulling gekregen. Daarom werd de spanningscoëfficiënt van helium met beide thermometers opnieuw gemeten en bepaald op 0.0036609 .

Te Berlijn ²⁰⁾ was in 1921 gevonden voor den spanningscoëfficiënt van helium 0.0036600 . In 1929 publiceerden HEUSE en OTTO ²¹⁾ een nieuwe waarde 0.0036604 . Zoo bleken de waarden door beide laboratoria gevonden, elkaar te naderen. Zie fig. 6.

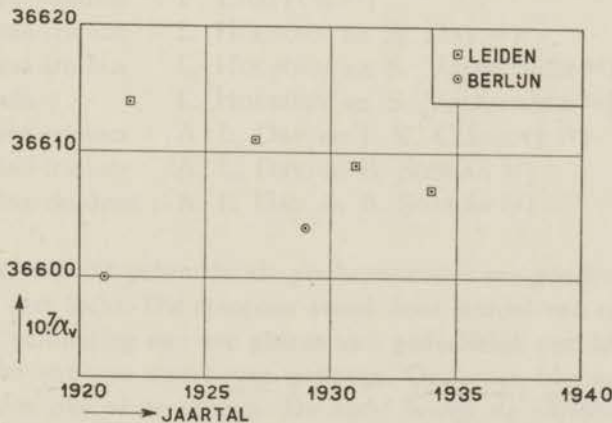


Fig. 6. Overzicht van de gemeten spanningscoëfficiënten van helium te Leiden en te Berlijn.

§ 7. *Doel van dit onderzoek.*

In de veronderstelling, dat de onzekerheid in de glasuitzetting van Jena 16^{III} en in het volume van den meniscus de voornaamste oorzaken waren van het verschil in spanningscoëfficiënt tusschen Leiden en Berlijn, werd besloten, den spanningscoëfficiënt van helium opnieuw te meten met een reservoir van hetzelfde glas, dat te Berlijn werd gebruikt.

Toen dit glas niet meer voorhanden bleek te zijn, is overgegaan tot Jenaglas 2954^{III} zoowel voor het reservoir als voor den glascapillair, omdat de uitzettingscoëfficiënt van Jena 2954^{III} het meest overeen komt met dien van Jena 59^{III} te Berlijn gebruikt.

De resultaten van deze metingen worden medegedeeld in Hoofdstuk III van dit proefschrift.

HOOFDSTUK II.

De gasthermometer.

§ 1. Over het materiaal gebruikt voor reservoirs van gasthermometers.

Alvorens over te gaan tot de beschrijving van de apparatuur, die voor ons onderzoek heeft gediend en van de verschillende maatregelen en voorzorgen, die genomen moesten worden om een zoo groot mogelijke nauwkeurigheid te bereiken, wordt in deze paragraaf een overzicht gegeven van de verschillende materialen, die in den loop der tijden voor reservoirs van gasthermometers zijn gebruikt.

LIJST VAN MATERIAAL GEBRUIKT VOOR GASTHERMOMETERS.

A. METALEN.

Materiaal	Naam	Jaar
Goud	J. PRINSEP ³¹⁾	1827
Platina	M. POUILLET ³²⁾	1836
Platina	E. BECQUEREL ³³⁾	1863
IJzer	E. BECQUEREL ³³⁾	1863
Platina-iridium	P. CHAPPUIS ¹³⁾	1888
Platina-iridium	L. HOLBORN en A. DAY ³⁵⁾	1899
Platina-iridium	L. HOLBORN en S. VALENTINER ³⁶⁾	1907
Iridium	L. HOLBORN en S. VALENTINER ³⁶⁾	1907
Platina-iridium	A. L. DAY en J. K. CLEMENT ¹⁷⁾	1908
Platina-iridium	A. L. DAY en B. SOSMAN ³⁴⁾	1911
Platina-rhodium	A. L. DAY en B. SOSMAN ³⁴⁾	1911

J. PRINSEP ³¹⁾ gebruikte als gasthermometer een *gouden* reservoir, gevuld met lucht. Dit reservoir stond door middel van een gouden buis in verbinding met een glazen vat, gedeeltelijk gevuld met olijfolie. Het vat was van boven gesloten. Onderaan bevond zich een kraan om olie af te tappen. De lucht boven de olijfolie stond in verbinding met een horizontale, verdeelde buis, aan den eenen kant open, waarin zich een oliedruppel bevond. Werd het reservoir op

hooge temperatuur gebracht, dan kon door aftappen van olijfolie het drukevenwicht worden hersteld, terwijl de uitgestroomde olie tevens een maat was voor de temperatuurverandering. PRINSEP werkte derhalve met constanten druk.

Het platinareservoir van M. POUILLET³²⁾, gevuld met lucht, werd door E. BECQUEREL³³⁾ gebezigd voor de bepaling van kookpunten van metalen, terwijl voor het kookpunt van zink een ijzeren reservoir gevuld met stikstof werd gebruikt.

Zooals uit bovenstaande lijst blijkt, is *platina-iridium* door verschillende waarnemers als materiaal voor een gasthermometer genomen.

DAY en CLEMENT¹⁷⁾ hebben gemeten met een gasthermometer, waarvan het reservoir was vervaardigd van platina met 10 % iridium. De uitzetting was bepaald door DAY en SOSMAN³⁴⁾ aan een staaf van hetzelfde materiaal, lang 25 cm en met een diameter van 5 mm.

HÖLBORN en DAY³⁵⁾ hadden bepaald de uitzetting van zuiver *platina* en voor den lineairen uitzettingscoëfficiënt gevonden

$$\lambda = (8.868 + 0.001324 t) 10^{-6},$$

terwijl HÖLBORN en VALENTINER³⁶⁾ voor den uitzettingscoëfficiënt van *platina* met 20 % iridium hadden gevonden

$$\lambda = (8.198 + 0.001418 t) 10^{-6}.$$

Voor een alliage van *platina* met 10 % iridium hadden DAY en SOSMAN³⁴⁾ verwacht een uitzettingscoëfficiënt te vinden, die het gemiddelde is tusschen dien van zuiver *platina* en van *platina* met 20 % iridium. Het staafje was geleverd door HERAEUS te Hanau en een onderzoek van E. F. ALLEN in het geophysisch laboratorium te Washington wees op 10.6 % iridium. Door DAY en SOSMAN³⁴⁾ is toen de gemiddelde uitzettingscoëfficiënt van het staafje tusschen 0 en 1000°C gesteld op

$$\lambda = (8.841 + 0.001306 t) 10^{-6},$$

als resultaat van de bepaling van de uitzetting in vier verschillende ovens. Deze waarde is door DAY en CLEMENT¹⁷⁾ gebezigd voor de uitzetting van hun thermometerreservoir, niettegenstaande het kleine verschil met de uitzetting van zuiver *platina*. Het gemiddelde van den uitzettingscoëfficiënt voor *platina* en *platina* met 20 % iridium zou bedragen

$$\lambda = (8.533 + 0.001371 t) 10^{-6}.$$

Leidt men hieruit den kubieken uitzettingscoëfficiënt af, dan geeft dit bij 100°C een verschil met den uitzettingscoëfficiënt, door DAY en CLEMENT gebruikt, van 9045×10^{-8} . De spanningscoëfficiënt zou hierdoor 12.2×10^{-7} te groot zijn.

Voor- en nadeelen van metalen reservoirs. De voordeelen van een metalen reservoir zijn, dat het onbreekbaar is en dat een dergelijk reservoir te gebruiken is bij hooge temperatuur, mits niet met waterstof gevuld, omdat dit gas dan door den wand diffundeert.

Een nadeel is de onzekerheid in den uitzettingscoëfficiënt van legeringen, zooals blijkt uit hetgeen hierboven werd medegedeeld omtrent de uitzetting van een alliage van platina en iridium. Deze uitzettingscoëfficiënt is door geen der waarnemers aan het reservoir zelf gemeten, doch steeds aan een buis of staafje van dezelfde samenstelling. Bij hooge temperatuur gaat *iridium* verstuiven, zoodat een reservoir van zuiver iridium, zooals dit door HOLBORN en VALENTINER³⁶⁾ werd gebezigd, onbruikbaar bleek. Van een mengsel van *platina* en *iridium* is de doorlaatbaarheid kleiner dan van zuiver *platina*. Echter blijft het verstuiven van *iridium* bestaan, zoodat DAY en SOSMAN³⁴⁾ daarom een reservoir van *platina-rhodium* namen. Ook de adsorptie aan den wand van een reservoir van *Pt-Ir* is een nadeel, vooral bij nauwkeurige metingen van een spanningscoëfficiënt tusschen 0 en 100°C. Voor temperaturen boven 500°C is men echter aangewezen op metalen reservoirs.

B. PORSELEIN.

Naam	Jaar
ST. CLAIRE DEVILLE en L. TROOST ³⁷⁾	1863
E. BECQUEREL ³³⁾	1863
L. HOLBORN en W. WIEN ³⁸⁾	1892
L. HOLBORN en A. L. DAY ³⁹⁾	1899
P. CHAPPUIS en J. A. HARKER ¹⁴⁾	1902

Voor- en nadeelen. Porselein als materiaal biedt niet vele voordeelen. Al is het sterk verhit, het blijft een poreuze massa. Alleen glazuur op den binnen- of buitenwand waarborgt de ondoorlaatbaarheid voor gassen. Aan het gebruik van een porseleinen reservoir bij hooge temperaturen wordt een grens gesteld door het smeltpunt van het glazuur. Alleen CHAPPUIS en HARKER¹⁴⁾ hebben de uit-

zetting van porselein gemeten volgens de gewichtsthermometermethode. HOLBORN en WIEN³⁸⁾ bepaalden den lineairen uitzettingscoëfficiënt λ aan een *staafje* porselein en gebruikten voor den kubieken uitzettingscoëfficiënt 3λ . Deze resultaten bezigden HOLBORN en DAY³⁹⁾ bij hun metingen met den gasthermometer.

C. GLAS.

Naam	Glassoort	Jaar
P. CHAPPUIS ¹⁵⁾	Verre dur	1907
N. EUMORFOPOULOS ¹⁸⁾	Jena 16 ^{III}	1908
P. T. R. ²⁰⁾	Jena 59 ^{III}	1920—1929
K. O. Laboratorium ^{11, 40)}	Jena 16 ^{III}	tot 1934
K. O. Laboratorium ⁴¹⁾	Jena 2954 ^{III}	1934
M. KINOSHITA en K. OISHI ²⁴⁾	Jena 1565 ^{III}	1937

a. *Oudere glassoorten.* Wij zullen de verschillende glassoorten, door REGNAULT gebruikt, buiten bespreking laten. In diens tijd was men nog niet op de hoogte van het verouderen van glas, zoodat de uitzetting van het glas in de meeste gevallen een zeer onregelmatig verloop had.

b. *Kunstmatig verouderen van glas.* Hiertoe wordt het reservoir verhit tot $\pm 500^{\circ}\text{C}$. Daarna laat men het langzaam afkoelen. Vervolgens wordt het reservoir en de glascapillair bekeken in het toestel van NÖRREBERG. Vertoonen zich in het glas nog kleuren of wazige plekken, dan kan men aannemen dat het glas niet spanningsvrij is en wordt het opnieuw verhit en langzaam gekoeld.

Als voorbeeld van de eigenaardige nawerking van een reservoir van Jena 16^{III}, dat niet voldoende kunstmatig verouderd is, dienen de volgende gegevens van EUMORFOPOULOS¹⁸⁾ uit metingen van het zwavelkookpunt. De gasvulling was lucht. Gedurende de metingen werd telkens het volume bepaald met het volgende resultaat.

Tijd	Volume in g Hg	Druk in cm Hg
Maart 1900	1274.824	76.7
Juli 1901	1273.912	75.3
Juni 1903	1260.980	76.0
Juli 1906	1265.391	76.2

c. *Uitzetting*. a. CHAPPUIS¹⁵⁾ geeft op voor den lineairen uitzettingscoëfficiënt tusschen 0 en 100°C van de buis, waarvan het reservoir van verre dur is vervaardigd

$$\lambda = (7.2671 + 0.0003161 t) 10^{-6}.$$

Voor den kubieken uitzettingscoëfficiënt tusschen 0 en 100°C vindt men hieruit 0.0000219.

β. HENNING en HEUSE²⁰⁾ bepaalden de uitzetting van Jena 59^{III} volgens de gewichtsthermometermethode en vonden voor den kubieken uitzettingscoëfficiënt

$$\alpha = 0.0000176.$$

Bij de metingen van HEUSE en OTTO²¹⁾ over spannings- en uitzettingscoëfficiënten werd hetzelfde reservoir gebruikt en bijgevolg ook dezelfde uitzettingscoëfficiënt van het glas.

γ. KAMERLINGH ONNES en BOUDIN¹¹⁾ bepaalden volgens de gewichtsthermometermethode de uitzetting van het door hen gebruikte glas Jena 16^{III} en vonden tusschen 0 en 100°C

$$\alpha = 0.0000242.$$

δ. Met het oog op de bepaling van den spanningscoëfficiënt van helium⁴⁰⁾ in reservoirs van 108 cm³ en 365 cm³ heeft Mej. JANSEN den uitzettingscoëfficiënt bepaald volgens de gewichtsthermometermethode aan twee reservoirs van Jenaglas 16^{III} met inhouden van 100 en 300 cm³ en van denzelfden vorm als de thermometerreservoirs. Zij vond met het reservoir van 100 cm³ inhoud als kubieke uitzettingscoëfficiënt

$$243.2 \times 10^{-7} \text{ en } 242.6 \times 10^{-7}, \text{ gemiddeld } 242.9 \times 10^{-7},$$

met dat van 300 cm³ inhoud 242.0 × 10⁻⁷ en 241.7 × 10⁻⁷, gemiddeld 241.85 × 10⁻⁷.

Hierbij werd voor den betreffenden uitzettingscoëfficiënt van kwik aangenomen 1826.0 × 10⁻⁷.

Door KAMERLINGH ONNES en HEUSE⁴²⁾ en door KAMERLINGH ONNES en CLAY⁴³⁾ waren metingen gedaan over de uitzetting van Jenaglas 16^{III} tusschen +16 en -182°C. Door VAN AGT en KAMERLINGH ONNES⁴⁴⁾ is het onderzoek over de uitzetting van Jenaglas 16^{III} naar beneden uitgebreid tot temperaturen van vloeï-

bare waterstof, terwijl ook werd gemeten bij de temperatuur van kokend water. Voor den kubieken uitzettingscoëfficiënt van dit glas tusschen 0 en 100°C werd gevonden 235.5×10^{-7} .

In verband met de vroegere waarnemingen van	
WIEBE en BÖTTCHER, Z. Instrum. Kde, 10, 233,	
1890	240.0×10^{-7}
PULFRICH, zie SCHOTT, Vortrag Ver. Bef.	
Gewerbefl. Berlin, 1892	240.6×10^{-7}
KAMERLINGH ONNES en BOUDIN, Commun. Phys.	
Lab., Leiden No. 60, 1900	242.0×10^{-7}
SCHEEL, Z. Phys. 5, 27, 1921	242.4×10^{-7}
VAN AGT en KAMERLINGH ONNES Commun. Phys.	
Lab., Leiden No. 176a, 1925	235.5×10^{-7}

is bij de berekening van den spanningscoëfficiënt van helium gebruikt 242.0×10^{-7} .

ε. De spanningscoëfficiënt van helium, gebruikt bij de metingen, beschreven in Commun. No. 230d⁴¹⁾ werd bepaald met een reservoir van Jena 2954^{III}. De glasuitzetting tusschen 0 en 100°C werd bepaald vóór en na de metingen volgens de gewichtsthermometermethode. Het resultaat voor den coëfficiënt was

$$\text{Maart 1932} \quad (173.9 \pm 0.2) 10^{-7}$$

$$\text{December 1933} \quad (174.1 \pm 0.3) 10^{-7},$$

waarbij de uitzettingscoëfficiënt van kwik op 1825.0×10^{-7} werd gesteld. Deze glasuitzetting komt nagenoeg overeen met die van Jenaglas 59^{III} te Berlijn gebruikt. Dit was de reden, waarom van Jena 16^{III} werd overgegaan op Jena 2954^{III}.

Bij vorige metingen was voor den uitzettingscoëfficiënt van kwik genomen 1826.0×10^{-7} .

Rekent men de vroeger^{30, 40)} gevonden waarde van den spanningscoëfficiënt met dezen uitzettingscoëfficiënt van kwik om op 1825.0×10^{-7} , dan krijgen we voor dien, gevonden

$$\text{in 1927 } 36610 \times 10^{-7} \text{ in plaats van } 36611 \times 10^{-7}$$

$$\text{in 1929 } 36608 \times 10^{-7} \text{ in plaats van } 36609 \times 10^{-7}.$$

ξ. JACOBUS²³⁾ gebruikte voor de metingen van spanningscoëfficiënten twee reservoirs van Jena 16^{III}, om tegelijkertijd met helium en waterstof te meten. De uitzettingscoëfficiënt van het glas werd op twee manieren bepaald²³⁾, doch de resultaten zijn niet gegeven.

η. In hun verhandeling geven KINOSHITA en OISHI²⁴⁾ niet aan, op welke manier de uitzetting van Jenaglas 1565^{III} is bepaald. Uit de gegeven formule voor den inhoud

$$V_t = 268.599 (1 + 0.972 \times 10^{-5} t + 3.5 \times 10^{-5} p)$$

is op te maken, dat de kubieke uitzettingscoëfficiënt van dit glas bedroeg 0.00000972.

d. Wat de *doorlaatbaarheid* betreft, HOLBORN en HENNING⁴⁵⁾ hebben waargenomen, dat, bij verhitting tot 450°C, helium door den wand van een reservoir van Jena 59^{III} heengaat. Na iedere verhitting tot 450°C daalde de ijspuntsdruk van 61 cm 0.4 mm. Toch kon met dezen gasthermometer de temperatuur worden bepaald, indien op den ijspuntsdruk een correctie werd aangebracht, evenredig met den duur van de verhitting.

Voor waterstof in ditzelfde reservoir bleef de ijspuntsdruk na verhitting tot 450°C constant.

LO SURDO⁴⁶⁾ heeft onderzoekingen gedaan over doorlaatbaarheid door glas van neon, waterstof en helium bij hoge temperatuur en vond daarbij, dat waterstof in veel hogere mate door den wand diffundeert dan de beide andere gassen. Dit is dus in strijd met de resultaten van HOLBORN en HENNING.

VAN VOORHIS⁴⁷⁾ heeft onderzoekingen gedaan betreffende de doorlaatbaarheid van helium door glas. De doorlaatbaarheid voor helium door een wanddikte van 1 mm, bij 200, 300, 400 en 500°C bedroeg respectievelijk 0.188, 0.644, 1.904 en 4.274 mm³ per cm² per uur; hierbij had het gas de normale dichtheid, terwijl aan de andere zijde van den wand vacuum was. Voor „zacht” glas was deze doorlaatbaarheid veel minder, in sommige gevallen slechts een honderdste gedeelte van die van Pyrex. Wat de samenstelling van het glas betreft, heeft VAN VOORHIS gevonden, dat bij toename van SiO₂ en B₂O₃ in de samenstelling van het glas de doorlaatbaarheid toeneemt en bij toename van Na₂O, K₂O, BaO de doorlaatbaarheid afneemt.

BAXTER en STARKWEATHER⁴⁸⁾ hebben de dichtheid van helium bepaald in een bol van Pyrexglas. Naar aanleiding van het lekken van helium door Pyrexglas hebben zij proeven genomen⁴⁹⁾ en gevonden, dat uit een bol van 1044 cm³, gevuld met helium bij

een druk van 75 cm, in 1 jaar 1 % of 10 cm^3 en in 3.5 jaar 35 cm^3 heliumgas diffundeerde.

PANETH en PETERS⁵⁰⁾ hebben de diffusie van helium door een glaswand onderzocht bij kamertemperatuur. Daartoe werden twee reageerbuisjes van 0.4—0.5 mm wanddikte gevuld met helium tot een druk van 35 cm, daarna dichtgesmolten en in vacuum bewaard. Na 4 dagen werd in het vacuum nog geen 10^{-10} cm^3 waargenomen, doch na zes maanden was 10^{-6} cm^3 helium doorgelaten. Voor een oppervlakte van 30 cm^2 bedraagt dit per uur 10^{-11} cm^3 helium. Volgens PANETH en PETERS waarborgt dus glas geen beschutting tegen heliumgas van $\frac{1}{2}$ atmosfeer.

De ervaringen met de doorlaatbaarheid van helium door glas, opgedaan in het Kamerlingh Onnes Laboratorium en mij meegedeeld door den Heer G. J. FLIM, betreffen voornamelijk vacuumglazen, die van hard glas zijn gemaakt. Er wordt verondersteld, dat, bij trekken van buizen van dit glas, luchtbelllen, die in de smelt achterblijven, hierin kanaaltjes doen ontstaan in de lengterichting van de buis. Komen enkele van die kanaaltjes naast elkaar te liggen en is de tusschenwand uiterst dun, dan kunnen op den duur in de wanden tusschen die kanaaltjes openingen ontstaan, zoodat ten slotte een dwarskanaaltje van de eene zijde van het glas naar de andere zijde loopt en aanleiding kan geven tot lekken. GIAUQUE en MAC DOUGALL⁵¹⁾ gewagen over het doorlaten van helium door hard glas bij hun metingen.

Het soort glas, gebruikt voor onze thermometerreservoirs, ligt tusschen hard en zacht glas in. Worden er buizen van gemaakt, dan blijft de smelt langer vloeibaar. Dit voorkomt het vormen van kanaaltjes en als gevolg het doorlaten van gassen. Noch bij de bepaling van spanningscoëfficiënten tusschen 0 en 100°C , noch gedurende de metingen bij lage temperaturen deden zich verschijnselen voor, die wezen op doorlaatbaarheid van dit glas voor helium. Dit zou zich dan geopenbaard hebben in de verandering van den ijspuntsdruk.

e. *Voor- en nadeelen.* De voordeelen van een glazen reservoir zijn, dat, indien dit goed kunstmatig verouderd is, de glasuitzetting en het volume nagenoeg geen wijzigingen ondergaan. Dit blijkt uit de meting van de glasuitzetting van Jena 2954^{III} en van het volume van het reservoir van dit glas. Bovendien is bij de calibratie van een

glazen reservoir met kwik duidelijk te zien, of zich luchtbelletjes tusschen het kwik en den wand bevinden. Een voordeel is nog, dat een glazen reservoir gemakkelijk te reinigen is.

De enkele nadeelen, tegenover zoovele voordeelen van glas zijn, dat het slechts tot 500°C te gebruiken is, dat er bij hooge temperatuur helium door diffundeert en dat het breekbaar is. Vergelijkt men nog eens een glazen reservoir met een van zuiver metaal, b.v. van ijzer, platina of goud, dan zal de elastische of thermische nwerking bij een metalen reservoir zeker kleiner zijn dan bij een van glas. Het schoonmaken van een reservoir van metaal geschiedt moeilijker dan een glazen reservoir. Bovendien is de bepaling van den uitzettingscoëfficiënt van het materiaal volgens de gewichts-thermometermethode met kwik bij een gouden reservoir uitgesloten.

D. KWARTS.

L. HOLBORN en F. HENNING ⁴⁵⁾	1911
P. CHAPPUIS ¹⁶⁾	1912
N. EUMORFOPOULOS ⁵²⁾	1914
F. G. KEYES, B. TOWNSHEND en L. H. YOUNG ¹⁹⁾	1922

Voor- en nadeelen. Een kwartsreservoir heeft vele nadeelen. Niettegenstaande de uitzettingscoëfficiënt klein is, maakt de onzekerheid daarin een kwartsreservoir onbruikbaar voor de gasthermometrie, speciaal wat betreft de bepaling van den spannings- en uitzettingscoëfficiënt. Wij moeten hier opmerken, dat het voordeel van den kleineren uitzettingscoëfficiënt bij de tot heden verrichte bepalingen van α_v en α_p niet voldoende is gebruikt, omdat noch HOLBORN en HENNING, noch CHAPPUIS, EUMORFOPOULOS en KEYES, TOWNSHEND en YOUNG de uitzetting van kwarts aan het reservoir zelf bepalen, doch de lineaire uitzettingscoëfficiënt van kwarts bezigen, door andere waarnemers aan staafjes bepaald. Om den kubieken uitzettingscoëfficiënt te berekenen werd de lineaire met 3 vermenigvuldigd. Voor temperaturen boven 500°C zou kwarts te gebruiken zijn, omdat bij de bepaling van deze hooge temperaturen de nauwkeurigheid niet zoo groot is. Bovendien is de doorlaatbaarheid voor helium en waterstof een euvel, dat niet te verhelpen is.

Conclusie. Voor de gasthermometrie, voor zoover het zeer nauwkeurige metingen betreft, wordt het uitsluitend gebruik van

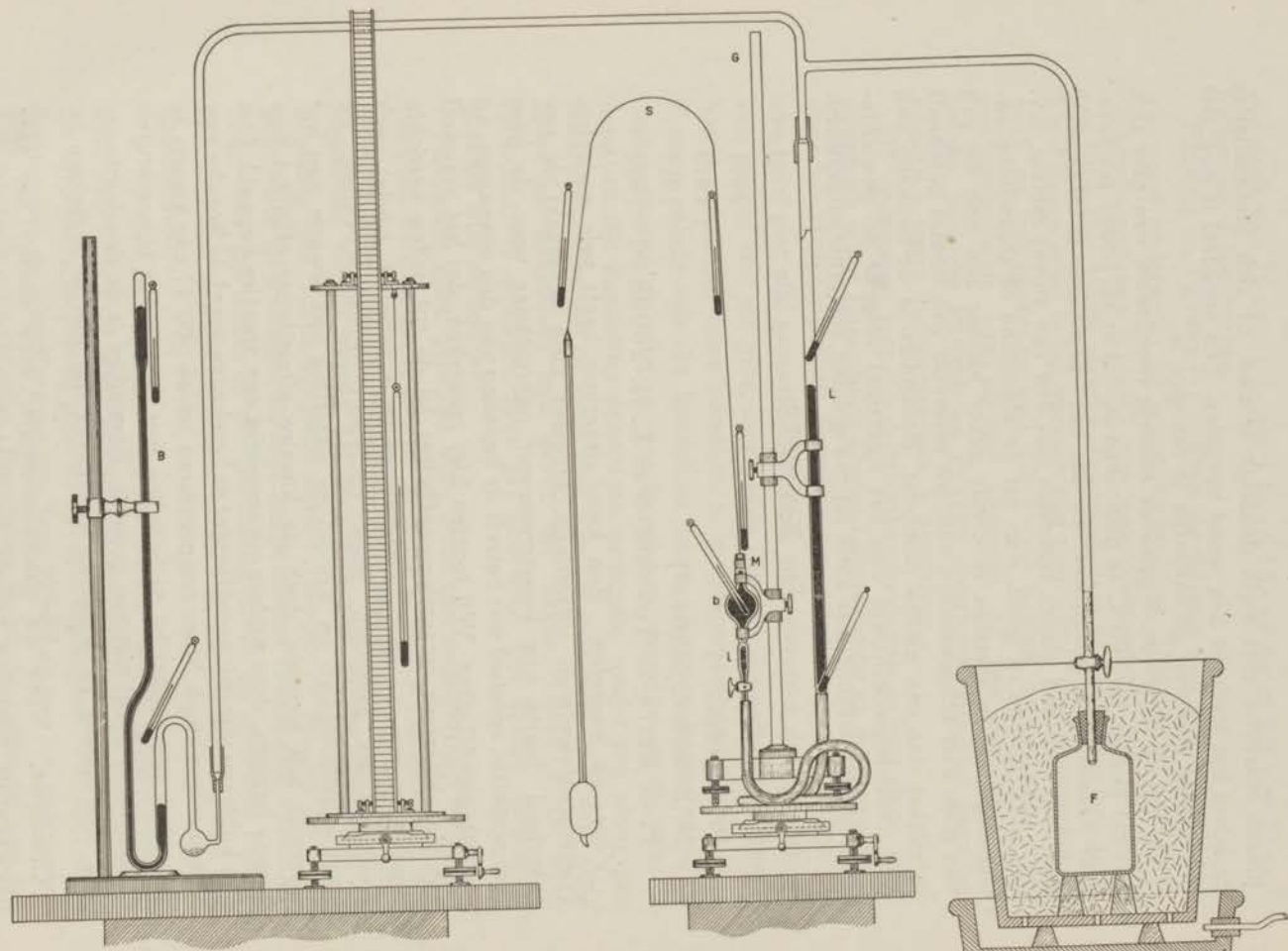


Fig. 7. Opstelling gasthermometer van KAMERLINGH ONNES en BOUDIN.

glazen reservoirs tenzij bij hooge temperaturen ten zeerste aangeraden.

§ 2. *De gasthermometer met bijbehorenden manometer.*

De bepaling van den spanningscoëfficiënt van waterstof door KAMERLINGH ONNES en BOUDIN¹¹⁾ geschiedde met een reservoir van Jenaglas 16^{III}, dat zooals fig. 7 laat zien, door middel van een staalcapillair verbonden was met den manometer *M*. Aangezien de kathetometer, die voor de aflezing van den druk werd gebruikt, niet geschikt was om drukken van 1000 mm en hooger af te lezen, werd het lange manometerbeen *L* in verbinding gebracht met een barometer *B*, terwijl *L* en *B* verbonden waren met een kunstmatige atmosfeer *F*, die, omgeven door fijn, geschaafd ijs, op constante temperatuur werd gehouden. Het lange manometerbeen stond door middel van een caoutchouc slang in verbinding met het korte manometerbeen. Beide beenen kunnen langs de staaf waaraan zij zijn bevestigd, ten opzichte van elkaar worden verplaatst. Het korte manometerbeen bevatte een bolletje *b*. Daarbeneden bevond zich een zijbuisje, op de figuur niet zichtbaar, waardoor het gebruikte gas toegelaten werd, nadat men eerst het kwik voldoende had laten zakken. Na vulling werd dit zijbuisje gesloten door een kraan met slijpstuk en het kwik opgedreven tot een spitse punt, die zich bevond onder aan het staalstukje, dat de verbinding vormde van het korte manometerbeen met den staalcapillair. Aan het eind van den staalcapillair was een schroefdraad aangebracht, die in het staalstukje paste. De verbinding werd gasdicht gemaakt door soldeeren. Dit staalstukje was aan het glas bevestigd met lak.

Door CATH⁵³⁾ werd de caoutchouc slang, die de verbinding vormde tusschen het korte en het lange manometerbeen vervangen door een stelsel van glazen buizen (zie fig. 8). Bij de meting in vloeibare waterstof, waarbij de druk enkele centimeters bedroeg, was het drukverschil binnen en buiten de kwikslang nagenoeg één atmosfeer en de slang laat dan op den duur lucht door. Het korte en het lange manometerbeen hebben een vasten stand ten opzichte van elkaar. Het kwik werd nu door een beweegbare kwikpeer, die door middel van een slang in verbinding stond met het lange manometerbeen, hierin hooger of lager gesteld. Bij *a* en *d* bevinden zich luchtvangers. Voor de meting van lage drukken kan de baro-

meter uitgeschakeld worden door *K* te sluiten, terwijl boven het kwik in het lange manometerbeen een vacuum wordt onderhouden door een koolbuis in vloeibare lucht geplaatst. Barometer, manometer en verdeelde schaal waren zoo geplaatst, dat met eenzelfde

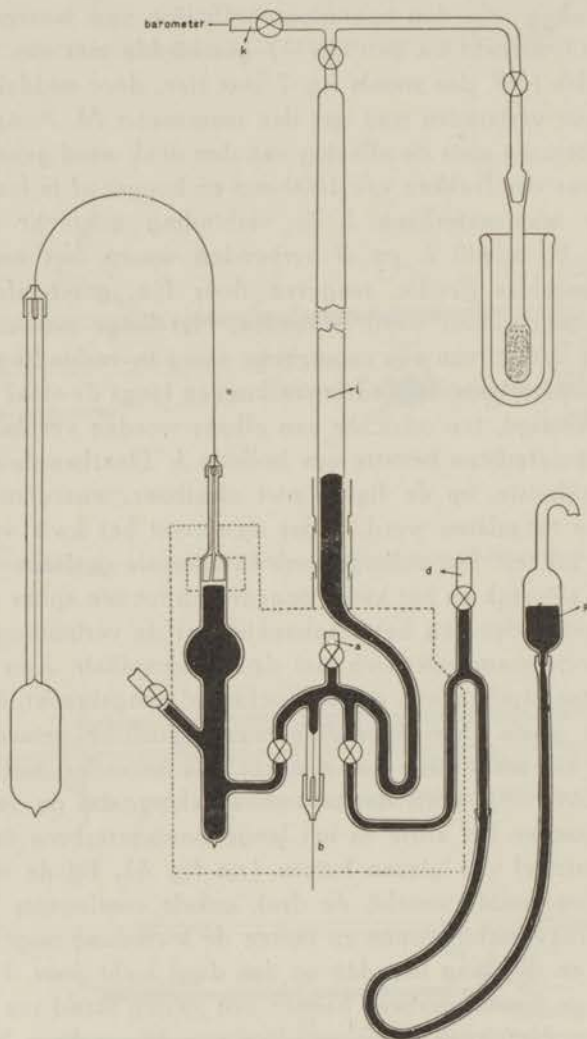


Fig. 8. Gasthermometeropstelling volgens CATH.
kathetometer de aflezingen aan de vier menisci konden worden gedaan.

Nadat CATH en KAMERLINGH ONNES²⁸⁾ met den differentiaal-gasthermometer het verschil der fundamenteele spanningscoëfficiënten voor den normalen helium- en den normalen waterstofthermometer hadden bepaald, leek het wenschelijk den spanningscoëfficiënt van helium direct te meten. Hiervoor kwam in de eerste plaats de apparatuur van CATH met een reservoir van Jena 16^{III} van 108 cm³ in aanmerking. Wij hebben hiermede in 1927 den spanningscoëfficiënt van helium gemeten.

Reeds KAMERLINGH ONNES en BRAAK⁵⁴⁾ *) achtten echter ter nauwkeurige bepaling van spanningscoëfficiënten tusschen 0 en 100°C een thermometerreservoir van 300 cm³ gewenscht. In dit geval toch wordt de verhouding van schadelijk volume tot volume van het reservoir gunstiger en daardoor de invloed van onzekerheden in de grootte en de temperatuur van het schadelijk volume op het resultaat geringer. Een reservoir van Jena 16^{III} met een inhoud van 355 cm³ werd daartoe vervaardigd. De diameter van de manometerbuizen was ± 18.8 mm, terwijl deze bij de apparatuur van CATH ± 14.5 mm bedroeg. Zooals fig. 9 aangeeft, bleef de apparatuur voor den nieuwen gasthermometer in hoofdzaak dezelfde. Alleen werd voor de drukk bepaling gebruikt een enkele manometer van 1.50 m lengte, in tegenstelling met manometer en barometer, zooals steeds bij de vorige metingen. Dit was mogelijk geworden, doordat wij uit de aan ons laboratorium verleende subsidie van den International Education Board een comparateur met bijbehorende invar-schaal van 1.50 m lengte hebben kunnen aanschaffen. Hierdoor verviel het tijdroovende van de aflezing van 4 menisci, hetgeen vooral dit bezwaar had, dat, gedurende den langen tijd, dat men zich rondom de toestellen beweegt, de temperatuur van het kwik meer kon veranderen.

De uitgetrokken punt bij *b* (fig. 8) verviel. De kwiktoevoer, die noodig was voor het vullen van den manometer, zou voortaan door den vochtvanger geschieden.

Ook met dit reservoir, hetwelk we Tg_1 hebben genoemd, hebben wij in 1927 metingen van den spanningscoëfficiënt van helium verricht.

Aangezien er tusschen onze uitkomsten en die van Berlijn nog een aanmerkelijk verschil bleef bestaan en bij de discussie onzer

*) Zie aldaar p. 14, noot 3.

metingen gebleken was, dat nog enkele verbeteringen konden worden aangebracht, besloten we den spanningscoëfficiënt van helium nogmaals te meten.

Als meest belangrijke factoren, die de nauwkeurigheid van de uitkomst bepalen, waren bij de genoemde discussie de volgende twee punten naar voren gekomen: de uitzetting van het glas van het reservoir en het volume van de kwikmenisci; deze laatste bepaalt in het korte manometerbeen het volume van het gas.

Met het oog op het eerste punt besloten we een nieuw reservoir van ongeveer 300 cm^3 te vervaardigen van dezelfde glassoort, als die welke te Berlijn voor dit doel was gebruikt, of althans van een glassoort, wier eigenschappen daarvan zoo weinig mogelijk verschillen.

Het verschil, hetwelk bestond tusschen de waarden van de volumina der kwikmenisci, die door ons waren gebruikt en van PALACIOS ⁵⁵⁾ afkomstig waren en de waarden welke te Berlijn



Fig. 9. Röntgenshaduwbeeld van een kwikmeniscus.

werden gebruikt, gaf aanleiding tot het besluit de volumina dier kwikmenisci in een afzonderlijk onderzoek door middel van Röntgenshaduwbeelden te bepalen. Voor de uitkomsten dezer metingen verwijzen we naar de betreffende mededeeling ⁵⁶⁾. Bij elk van de instellingen van den heliumthermometer namen wij van het betreffende deel een Röntgenfoto (fig. 9). We konden dan hiervan met den comparator den afstand van

de spits tot den top van den kwikmeniscus alsmede den contour van dezen uitmeten *).

Bovendien achtten wij het gewenscht in staat te zijn, den

*) Hierbij wordt verwezen naar de discussies gehouden op de vergaderingen te Neuchatel op 17 en 18 December 1938, georganiseerd door het Institut International de Coopération intellectuelle. Zie: Les déterminations physico-chimiques des poids moléculaires et atomiques des gaz, Collection scientifique, Institut international de coopération intellectuelle 1938, p. 133.

spanningscoëfficiënt te meten voor verschillende ijspuntsdrukken. Terwijl overigens het buizencomplex voor den manometer onver-

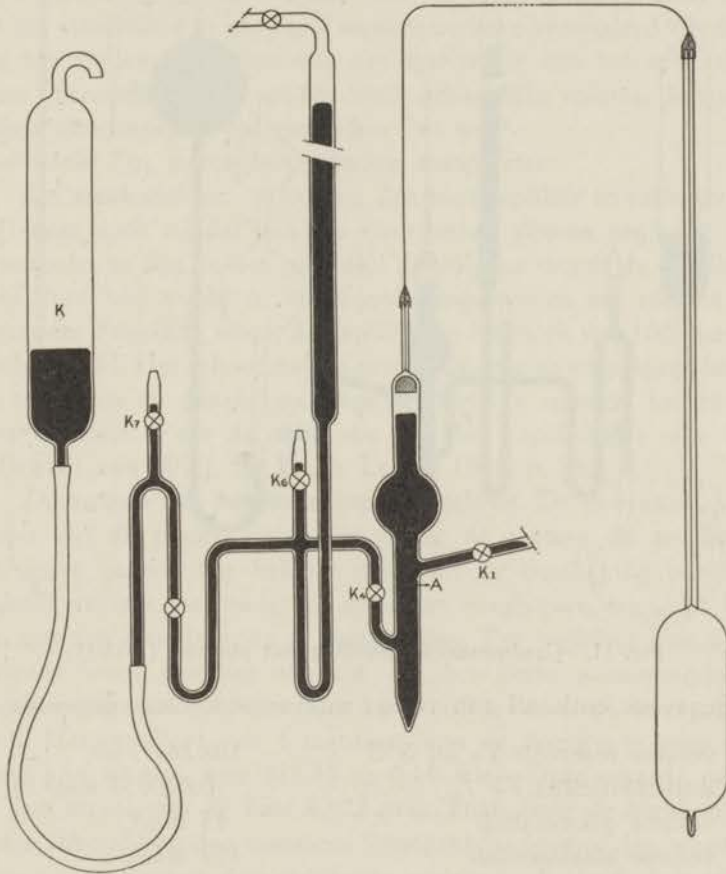


Fig. 10. Gasthermometeropstelling met groot reservoir T_{g1} (1927).

anderd bleef, brachten we daartoe een stelsel pipetten aan (fig. 11), waarvan de inhoud zoodanig was berekend, dat na opdrijving van het kwik door kraan K_3 de gasthermometer achtereenvolgens een begindruk kreeg van ± 500 mm, ± 750 mm en ± 1000 mm.

Met deze apparatuur verrichtten we metingen in 1932/33.

§ 3. De calibraties.

De spanningscoëfficiënt van helium is gemeten met verschillende gasthermometerreservoirs.

Voor het kleine reservoir T_3 met bijbehorenden manometer zijn

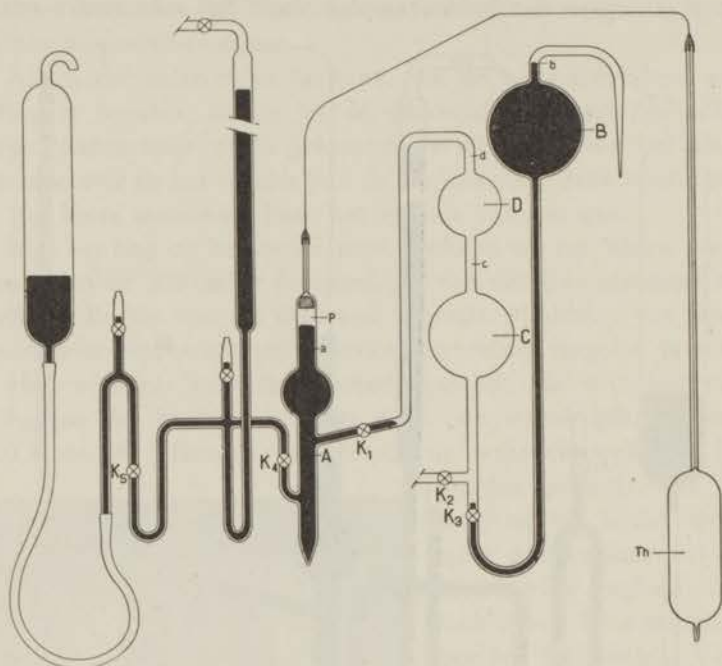


Fig. 11. Gasthermometeropstelling met pipetten (1932/33).

de gegevens ontleend aan vorige waarnemers. Deze gegevens zijn

volume reservoir T_3 bij 0°C	108.267 cm^3 ,
drukcoëfficiënt T_3	0.000057 mm^3 *),
volume glascapillair	45 mm^3 ,
volume staalcapillair	459 mm^3 .

Een goed gecalibreerde staalcapillair was veel waard en veranderingen daaraan werden nauwkeurig bijgehouden. Zoo waren de aantekeningen over bovengenoemden staalcapillair

volume staalcapillair volgens PALACIOS	467 mm^3 ,
volume staalcapillair na reparatie in Dec. 1920	460 mm^3 ,
volume staalcapillair in Maart 1926	459 mm^3 .

*) Gemakshalve wordt deze grootheid gegeven in mm^3 per cm^3 van het reservoir en per mm drukverschil.

Het volume tusschen het horizontale vlak door den top van de instelspits tot aan het einde van den staalcapillair werd volumetrisch bepaald. De manometer was schoongemaakt en daarvoor moet het staalstukje in het korte manometerbeen verwijderd worden. Door het opnieuw inlakken van het staalstukje kon het schadelijk volume veranderd zijn. Voor het totale schadelijke volume, de staalcapillair inbegrepen, werd gevonden 761 mm^3 .

Calibratie Tg_1 met bijbehorenden manometer:

a. *De staalcapillair.* Alvorens den staalcapillair te calibreeren, wordt deze door middel van een electrischen stroom gegloeid, om wat soepeler te zijn in het gebruik. Vervolgens wordt de capillair, terwijl deze nog warm is, met lijnolie ingewreven om roesten te voorkomen. Tenslotte wordt de capillair op een druk van 100 atmosferen beproefd. Het schoonmaken geschiedt door er vervolgens lucht door te blazen en daarna zoolang met kwik te spoelen, tot dit er helder uitvloeit. Voor de calibratie van een capillair zie men het proefschrift van W. J. DE HAAS, Leiden 1912, p. 31.

b. *Doorsnede van het korte manometerbeen.* De doorsnede van de buis, op de plaats waar gedurende de meting de meniscus staat, moet nauwkeurig bekend zijn voor de berekening van het schadelijk volume, dat onder de spits kan overblijven, wanneer het kwik niet tot aan de spits is opgestegen. Ter bepaling van deze doorsnede werd aan het uiteinde van het korte manometerbeen een calibratiekraan geblazen, om kwik toe te laten en weer af te tappen. Het resultaat van 4 metingen van de doorsnede over een afstand van 10 mm, was $278.85 \pm 0.18 \text{ mm}^2$. Deze waarde geeft voor den straal van de buis 9.422 mm. Toen voor de berekening van den inhoud van den meniscus Röntgenschaduwbeelden werden genomen, zijn deze in drie richtingen genomen, die onderling 120° verschilden, ten einde te constateeren of de buis cirkelvormig was. De straal berekend uit het grondvlak van den meniscus verschilden voor elke richting slechts enkele duizendsten van een millimeter van de door de kwikcalibratie verkregen waarde.

c. *Schadelijk volume begrepen tusschen een horizontaal vlak door de spits en het uiteinde van den staalcapillair.* De calibratie hiervan geschiedt volumetrisch. Hiertoe moest de doorsnede van de buis bij de spits nauwkeurig bekend zijn. Schematisch is de inrichting voor deze calibratie in fig. 12 voorgesteld, waarbij de buis

voor de vulling van het reservoir met gas is weggelaten. Het eene eind van den staalcapillair was met een plaatje dicht gesoldeerd.

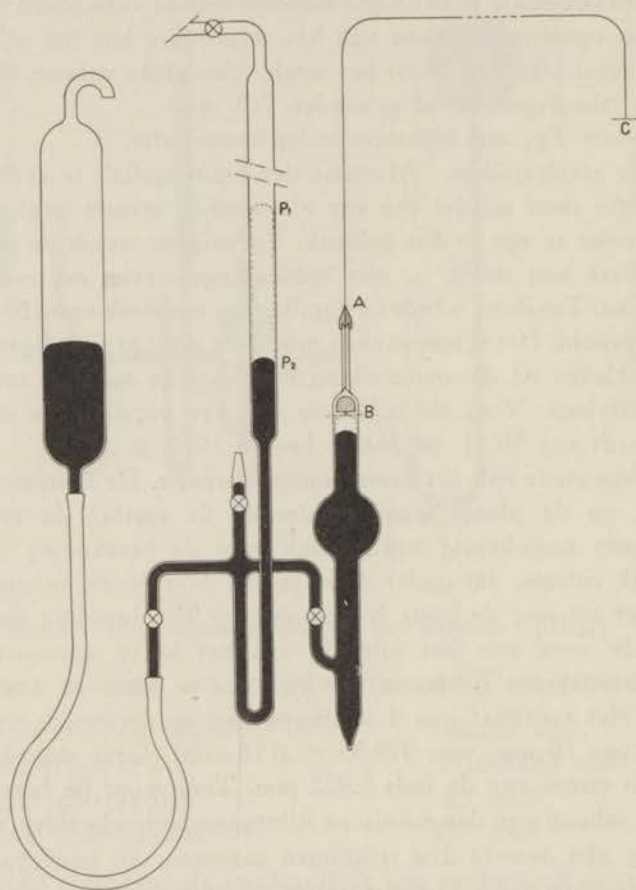


Fig. 12. Bepaling van het schadelijk volume onder de spits.

Teneinde de temperatuur van het gas in den staalcapillair zooveel mogelijk constant te houden, was deze omgeven door een roodkoperen buis.

Op de volgende wijze kan het volume tusschen een horizontaal vlak door de spits en C bepaald worden; men vindt vervolgens door aftrekking van het volume van den staalcapillair het volume tusschen

A en B. Dit laatste moet bekend zijn, omdat bij een meting de temperatuur tusschen A en B niet dezelfde is als tusschen A en C.

Stellen wij het volume tusschen B en C x mm³ en nemen wij eenvoudigheidshalve aan, dat de temperatuur van het gas constant blijft. Men bepaalt den druk van het gas, wanneer het kwik in het korte manometerbeen ongeveer bij de spits staat. Daarna laat men het kwik zakken en bepaalt weer den druk van het gas.

Volgens de wet van BOYLE-GAY LUSSAC heeft men dan de gelijkheid

$$(x + \pi r^2 h_1 - v_1) p_1 = (x + \pi r^2 h_2 - v_2) p_2, \quad \dots \quad (23)$$

waarin p_1 en p_2 de afgelezen drukken in mm, h_1 en h_2 de afstanden van den rand van den meniscus tot de spits en v_1 en v_2 de inhouden van de bijbehorende menisci zijn.

Voor x wordt dan gevonden:

$$x = \frac{\pi r^2 (h_2 - h_1)}{p_1 - p_2} + \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{p_1 - p_2} \quad \dots \quad (24)$$

Stelt men vervolgens $v_1 = v_2 + \delta$, waarbij δ een positieve of negatieve waarde kan hebben, dan wordt bovenstaande uitdrukking voor x , daarbij de eerste term van het tweede lid gelijk aan Q stellende,

$$x = Q + v_1 + \frac{p_2 \delta}{p_1 - p_2} \quad \dots \quad (25)$$

Staat nu bij een meting met den gasthermometer de rand van den meniscus in het korte manometerbeen h mm onder de spits, dan is het totale schadelijk volume, wanneer dit X en het volume van den bijbehorenden meniscus v gesteld wordt,

$$X = x + \pi r^2 h - v = Q + \pi r^2 h + v_1 - v + \frac{p_2 \delta}{p_1 - p_2} \quad \dots \quad (26)$$

Het verschil tusschen het volume van den meniscus, die is opgetreden bij de calibratie, en het volume van den meniscus, die bij de meting kan voorkomen, is dus van invloed.

Gevonden werd na aftrek van het volume van den staalcapillair voor het gedeelte van het schadelijk volume tusschen A en B, uit twee metingen 410.62 ± 0.92 mm³.

d. De glascapillair en het reservoir. Voor de calibratie was een speciaal toestelletje vervaardigd. Als het reservoir met kwik gevuld is, blijkt het moeilijk te hanteeren. Een roodkoperen bakje *A* (zie fig. 13), van binnen bekleed met kurk en waarin het

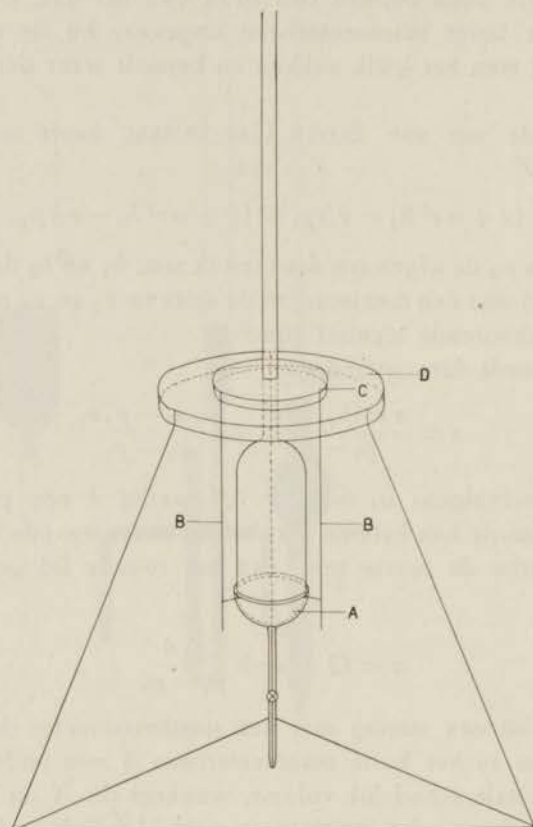


Fig. 13. Toestel voor de calibratie van het reservoir.

reservoir goed sluitend past, hangt aan drie koperen staafjes *B*, die in een plankje *C* zijn geschroefd. In het midden van *C* bevindt zich een gat, om den steel van den thermometer door te laten. Het plankje *C* past op een grootere plank *D*, die op drie ijzeren staven rust, welke onderling verbonden zijn. Om het reservoir wordt een vacuümglas met water geplaatst, teneinde het kwik op constante temperatuur te houden. Onder aan het reservoir is een kraan ge-

blazen om kwik toe te laten of af te tappen. Het uiteinde van den glascapillair staat in verbinding met een koolbuis, om hiermede het reservoir vacuum te pompen.

De resultaten van deze calibratie waren:

Volume Tg_1 bij $0^\circ C$ bij 3 wegingen $355.173 \text{ cm}^3 \pm 0.79 \text{ mm}^3$.

Volume glascapillair tusschen twee merkteekens uit 5 metingen $39.56 \pm 0.42 \text{ mm}^3$.

Teneinde na te gaan of het reservoir aan verandering onderhevig is, werd in Juli 1933 het reservoir Tg_1 nogmaals gecalibreerd, waarbij voor het volume werd gevonden 355.044 cm^3 . Het reservoir was in 7 jaar 0.129 cm^3 gekrompen.

Tegelijk met de bepaling van den inhoud van den glascapillair kon de drukcoëfficiënt gemeten worden door achtereenvolgens boven het kwik in den glascapillair vacuum en atmosferendruk te brengen. Uit den stand van het kwik in den capillair kon de volumeverandering van het reservoir worden bepaald. Voor den drukcoëfficiënt van Tg_1 werd gevonden 0.000079 mm^3 per mm drukverschil binnen en buiten het reservoir en per cm^3 van het reservoir.

Voor een nieuwe bepaling van den spanningscoëfficiënt van helium werd gebruik gemaakt van een reservoir met een capillair van Jena 2954^{III}. De calibratie hiervan geschiedde als bij die van Tg_1 .

De resultaten van deze calibraties waren:

Februari 1932, volume Tg_2 bij $0^\circ C$, uit 6 metingen,

$$355.778 \pm 0.005 \text{ cm}^3.$$

Na de bepaling van den spanningscoëfficiënt van helium is het reservoir nogmaals gecalibreerd met het resultaat:

December 1933, volume Tg_2 bij $0^\circ C$, uit 3 metingen,

$$355.780 \pm 0.002 \text{ cm}^3.$$

Het reservoir is in die 22 maanden dus niet veranderd. Volume glascapillair van Jena 2954^{III} 38.29 mm^3 . Het schadelijk volume is opnieuw gecalibreerd, omdat de manometer werd schoongemaakt. Met inbegrip van den staalcapillair is hiervoor gemiddeld $889.7 \pm 0.96 \text{ mm}^3$ gevonden.

De drukcoëfficiënt werd gemeten op 0.000092 mm^3 per mm drukverschil binnen en buiten het reservoir en per cm^3 van het reservoir.

§ 4. *Het samenstellen der apparaten. Voorzorgen bij de metingen in acht te nemen.*

Nadat het reservoir is vervaardigd en de glascapillair daaraan is geblazen, wordt het reservoir kunstmatig verouderd, om het glas spanningsvrij te maken. Om het reservoir en den glascapillair schoon

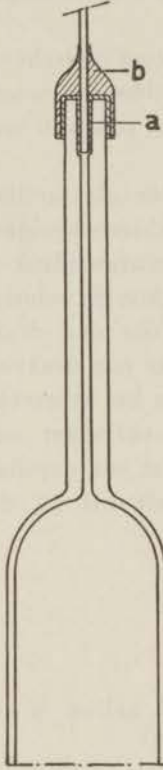


Fig. 14.

Verbinding van glascapillair en staalcapillair.

te maken werd aan het reservoir een kraan geblazen; het uiteinde van den glascapillair was verbonden met een waterstraalpompe, terwijl door de kraan aan het reservoir de benodigde vloeistof kon worden opgezogen. Achtereenvolgens werd gespoeld met kokend salpeterzuur, kokend gedestilleerd water, verdund KOH om de zuurresten weg te nemen en tenslotte weer met kokend gedestilleerd water. Dit laatste wordt zoolang herhaald tot het water egaal en niet in druppels langs den wand afloopt.

De bevestiging van den staalcapillair, die de verbinding vormt met het korte manometerbeen, aan den glascapillair, geschiedt op de volgende wijze (fig 14, schematisch). De glascapillair loopt aan den bovenkant bij *a* iets wijder uit. De buitenkant van die verwijding is geplatineerd en daarna verkoperd. Over den staalcapillair is een kapje gesoldeerd, dat nauwsluitend over den glascapillair past. Brengt men vloeibaar Wood's metaal op den buitenkant van de verwijding *a* en binnen het kapje *b*, dan zal, wanneer het kapje snel op den glascapillair wordt geplaatst en door het kwik in het korte manometerbeen te laten zakken, waarbij de druk van het gas lager dan de atmosferische druk wordt, het Wood's metaal de ruimte tusschen staalcapillair en glas opvullen *).

Het volume van de overblijvende ruimte in den glascapillair wordt geschat. De verbinding van den glascapillair van het reservoir met den staalcapillair geschiedt op dezelfde wijze als boven beschreven.

*) Voor dit werk, dat met de grootste voorzichtigheid moest geschieden, breng ik hier mijn dank aan de heeren G. J. FLIM en L. en A. OUWERKERK.

Boven in het korte manometerbeen is een staalstukje (fig. 15) aangebracht, dat juist in het rondgeblazen bovengedeelte past. Hiertoe werd het staalstukje flink verwarmd. Op den ronden kant bij *a* werden drie stukjes afgedestilleerd lak aangebracht. Vervolgens werd het staalstukje geplaatst op een buisje, waarvan het

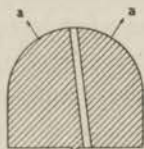


Fig. 15.
Staalstukje.

uiteinde haaks op den buitenkant was afgeslepen, teneinde er zeker van te zijn, dat de onderzijde van het staalstukje horizontaal is. Het geheel werd in het korte manometerbeen gebracht en het staalstukje tegen den ronden kant van den manometer aangedrukt, waarna het buisje werd verwijderd. Een capillair kanaal, dat door het staalstukje loopt, verbindt den glascapillair met de ruimte boven het kwik.

Aan het staalstukje bevindt zich een fijne punt. Om te zorgen, dat het volume gas zooveel mogelijk constant blijft, laat men het kwik tot aan de spits opstijgen.

Het invetten van de kranen van het buizencomplex, dat het korte met het lange manometerbeen verbindt, vereischt bijzondere voorzichtigheid. Door die kranen stroomt kwik. De opening in de plug moet men dus volkomen vetvrij houden. Het is dan mogelijk hetzelfde kwik gedurende meerdere jaren in den manometer te gebruiken, zonder dat dit aan den glaswand gaat kleven, hetgeen direct aan het instellen van den meniscus is te bemerken.

Het openen en sluiten van deze glazen kranen moet met zeer veel zorg geschieden. Een eerste voorwaarde voor het lekvrij zijn is wel, dat de kranen zoodanig ingevet moeten zijn, dat bij draaien aan de plug het glas helder blijft. De fijnste streep op het glas wil zeggen, dat zich in het vet een luchtkanaaltje bevindt, dat aanleiding kan geven tot lekken. Het verdient daarom aanbeveling, alvorens aan een kraan te draaien, deze eerst met de hand te verwarmen om het kranenvet zacht te maken. Met de andere hand draait men dan voorzichtig aan de plug. Het openen of sluiten van een glazen kraan met één hand moet ten zeerste worden afgeraden.

Om den thermometer T_{g_1} en de manometers vacuum te pompen, werd het geheel bij K_1 (fig. 10) verbonden met een diffusiepomp; een MacLeod diende om het vacuum te controleeren. De kwikpeer K is met den manometer verbonden door middel van een caoutchouc

slang. Vóór het gebruik wordt deze slang eerst van binnen gereinigd door er een stukje katoen doorheen te trekken. Daarna wordt de slang uitgekookt in KOH, vervolgens nagespoeld met kokend gedestilleerd water en ten slotte met een koolbuis, d.i. cocosnootkool gekoeld in vloeibare lucht, gedroogd. De bevestiging aan de kwikpeer en den manometer geschiedt met lak. Gedurende het leegpompen van een reservoir is de slang bij de kwikpeer afgesloten met een slangenklem. Het leegpompen van het reservoir Tg_1 vorderde veel tijd. Toen gedurende 4 weken dagelijks gepompt was en de MacLeod elken morgen weer druk aanwees, is de thermometer, na weer vacuum gepompt te zijn, voor eenige maanden op zijde gezet. Toen na $3\frac{1}{2}$ maand de druk weer werd gecontroleerd, bleek deze volstrekt niet evenredig met den tijd te zijn toegenomen, waarna opnieuw met dagelijksch pompen werd begonnen. Het reservoir bevond zich daarbij in een electriche kachel en werd voortdurend op $\pm 300^\circ\text{C}$ verhit.

Na ruim een week pompen wees de MacLeod des morgens geen druk meer aan.

De buisjes bij de kranen K_6 en K_7 (zie fig. 10) doen dienst als luchtvangens. De mogelijkheid bestaat nl., dat het kwik uit de kwikpeer enkele sporen lucht meevoert. Deze lucht kan opstijgen bij K_7 en bij K_6 en door deze kranen verwijderd worden. Teneinde den manometer met kwik te vullen, is aan den luchtvanger bij K_6 , door middel van een stukje vacuumslang, een buisje bevestigd, dat rechthoekig is omgebogen en uitgetrokken in een fijne punt, die in een glas met dubbel gedestilleerd kwik is gehangen. Deze punt wordt onder de oppervlakte afgebroken, waarna de manometer, die intusschen vacuum is gepompt, zich langzaam met kwik zal vullen.

Nadat het kwik in den manometer tot A is opgestegen, wordt kraan K_4 gesloten. Het kwik kan daarna opstijgen in het lange manometerbeen tot één atmosfeer druk. Dit is noodig, opdat, wanneer door K_1 heliumgas is toegelaten, het kwik dit gas tot de spits kan opdrijven.

Bij de vulling van den thermometer wordt van te voren berekend, tot welken druk deze moet geschieden, opdat, na opdrijven van het kwik tot de spits, de ijspuntsdruk van den gasthermometer ± 1000 mm zal zijn. Voor den thermometer Tg_1 was dit berekend op 74.78 cm.

Parallel aan den MacLeod was een vultoestel bevestigd, waaraan een open manometer, zoodat de vulling op één mm nauwkeurig kon geschieden.

Toen besloten was, den spanningscoëfficiënt van helium opnieuw te meten met verschillende ijspuntsdrukken, werd aan de buis bij K_1 een pipettenstelsel bevestigd (fig. 11). Het leegpompen en de vulling geschieden nu door K_2 , die daarvoor verbonden was met de diffusiepompe en de MacLeod.

Tegelijk met den manometer en den thermometer worden ook de pipetten vacuum gepompt. Nadat het vacuum voldoende is, wordt door middel van een fijne punt aan B kwik toegelaten, tot dit even boven K_3 komt te staan. K_3 wordt dan gesloten. Het kwik is in het korte manometerbeen toegelaten tot A . De inhoud van de pipetten is nu zoodanig berekend, dat na de eerste vulling, nadat K_2 gesloten is, na opdrijving van het kwik bij A door K_4 , een ijspuntsdruk in den thermometer zal zijn van ± 500 mm. K_1 is gesloten, nadat er wat kwik door de kraan is gestroomd. Wanneer de metingen met den druk van ± 500 mm zijn afgeloopen, laat men het kwik bij A zakken, tot dit voorbij K_1 staat. Dan worden de kranen K_1 en K_3 geopend en het kwik uit de pipet B zal het helium opdrijven. Is het kwik bij het merk c gekomen, dan wordt K_3 gesloten. Het kwik bij A kan het gas in den thermometer drijven, waarbij door berekening van te voren is vastgesteld, dat de ijspuntsdruk ± 750 mm zal bedragen.

Door eenzelfde manipulatie zal de ijspuntsdruk ± 1000 mm zijn, als het kwik in de pipetten bij d staat.

Het volume van B is de som der volumina C en D .

Het gebruikte gas was verkregen door vloeibaar helium te laten verdampen. Dit gas was spectroscopisch op zuiverheid onderzocht.

Het vacuum boven het kwik in het lange manometerbeen werd eertijds onderhouden door een koolbuis, in vloeibare lucht geplaatst. De kwikzuil was omwonden met schapenwol om de temperatuur ervan constant te houden. Het bijvullen met vloeibare lucht was dikwijls oorzaak, dat de temperatuur van het kwik iets veranderde en er moest dan eenigen tijd gewacht worden eer deze weer op de vroegere waarde was teruggekomen. Hierin is verbetering gebracht door het lange manometerbeen te verbinden met een glazen diffusiepompe, die electrisch werd verwarmd, terwijl het vacuum door een MacLeod kon worden gecontroleerd.

§ 5. *De metingen.*

a. *Meting van den druk bij 0°C.* Voor de meting van den ijspuntsdruk in den gasthermometer wordt het reservoir met glascapillair geplaatst in een grooten bloempot, waarin zich fijn, geschaafd ⁵⁷⁾ ijs van gedestilleerd water bevindt. Het ijs wordt bereid in een eigen vriesinstallatie.

Het geschaafde ijs wordt voorzichtig om het reservoir en den steel aangedrukt en vochtig gehouden, door er geregeld gedestilleerd water van 0°C over te schenken.

Het aflopende water komt in een aarden schotel, waaruit het door een zijdelings aangebrachte opening wegloopt.

De schommelingen in de aflezing van een op eenigen afstand van het thermometerreservoir in het ijs geplaatsten Beckmannthermometer op één dag, evenals de verschillen op verschillende dagen, bedroegen slechts een paar duizendsten van een graad. Men moet er vooral voor zorgen, dat het ijs vochtig blijft. Uit de volgende tabel blijkt de invloed van vochtig ijs op den druk in den thermometer.

$$H_0 = 986.482 \text{ mm}$$

.495
.467
.531 water over het ijs geschonken
.531
.631 veel water

De glascapillair bevindt zich tot ± 10 cm beneden de soldeerplaats van den staalcapillair in het ijs.

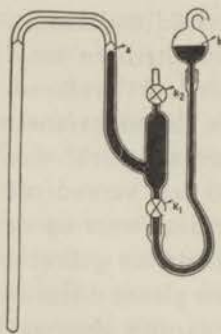


Fig. 16. Hulpcapillair.

Bij dezen glascapillair kan men veronderstellen, dat de temperatuur van het gas daarin verandert van 0°C tot kamertemperatuur. Om de gemiddelde temperatuur van deze gashoeveelheid te kennen, werd volgens CHAPPUIS evenwijdig aan den glascapillair een wijdere buis gevuld met helium geplaatst (zie fig. 16). Als deze wijdere buis geheel in ijs is geplaatst, noemen wij den druk er in h_0 . Bij de meting van den ijspuntsdruk van den heliumthermometer, staat deze hulpcapillair even ver in het ijs als de glascapillair en bedraagt de druk er

in h_t . Uit de formule $ht = h_0 (1 + at)$ kan nu de gemiddelde t langs den glascapillair worden bepaald.

Het ijs van gedestilleerd water wordt voortdurend met zilvernitraat gecontroleerd, of er zich ook sporen zout in bevinden.

Om den druk in den hulpcapillair te bepalen, kan na opening van de kraan k_1 het kwik in a omhoog gebracht worden tot aan den capillair. Deze druk wordt aangegeven door het verschil der kwikmenisci in a en b , vermeerderd met den druk van de atmosfeer. Deze laatste werd afgelezen op een aneroïde.

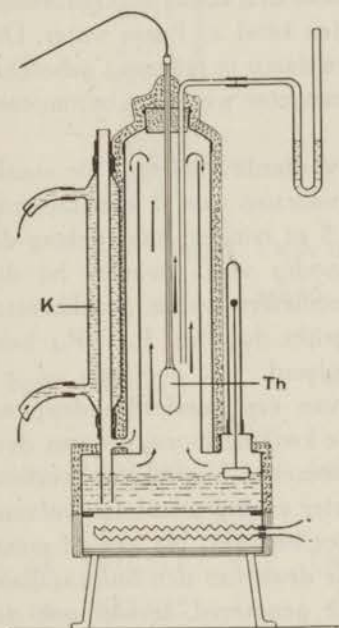


Fig. 17. Stoomapparaat.

b. Meting van den druk bij het kookpunt van water. Het door KAMERLINGH ONNES ⁵⁸⁾ beschreven stoomapparaat heeft sindsdien eenige wijzigingen ondergaan (zie fig. 17). De stoom wordt, na langs het thermometerreservoir Th en door den beschuttingsmantel gestreken te zijn, verder gecondenseerd in een door een koeler omgeven koperen pijp K , die in den verwarmingsketel tot op enkele cm van den bodem reikt.

De verhitting van het water door gas is vervangen door elektrische verwarming. Hierdoor wordt een meer gelijkmatige temperatuurverdeeling in de kamer en daarmee ook van de kwikkolommen in manometer en barometer verkregen.

De thermometer hangt in het stoomapparaat tot op ± 10 cm afstand van de soldeerplaats van den glascapillair aan den staalcapillair. Het uitstekende deel van den capillair is geïsoleerd met asbestkoord, teneinde het warm worden van de soldeerplaats van Wood's metaal bij den top van den glascapillair te voorkomen.

Teneinde den druk in den ketel te leeren kennen, is een recht-hoekig omgebogen glazen buis aangebracht, waarvan het eene been tot aan het thermometerreservoir reikt. Het andere been, dat tijdens

de meting afgesloten is, kan door een gummislang in verbinding worden gebracht met een open watermanometer. De luchtkolom boven het water, welke bij het controleeren van den druk in verbinding staat met den damp in den ketel, voorkomt het condenseeren van den stoom aldaar, zoodat men gedurende een paar minuten rustig den manometer kan aflezen.

De druk in den ketel werd geregeld door den koeler *K*. Gedurende de metingen bedroeg de overdruk in den ketel ± 1 mm water. Dit was bij de temperatuurbepaling van den damp in rekening gebracht. Vóór en na de aflezingen van den manometer werd een barometeraflezing verricht.

De aflezing der kwikthermometers vorderde veel tijd. De staalcapillair was in de gevallen *a* en *b* voorzien van 3 kwikthermometers, het lange manometerbeen van 5 of minder, naar gelang de kwikhoogte; indien een barometer noodig was, kwamen bij dit aantal nog twee stuks. De kwikthermometers waren gecalibreerd met een standaardkwikthermometer geijkt door de P. T. R.; hun nulpunten werden regelmatig gecontroleerd.

De waarnemingen bij een meting van een honderdgradenpunt geschieden als volgt. Eerst werden de kwikthermometers van den barometer afgelezen en daarna de barometer. Vervolgens werden de kwikthermometers van den manometer en het schadelijk volume afgelezen en de druk in den manometer bepaald. Na een of meer aflezingen van den manometer werd de druk van den hulpcapillair gemeten en de stand van de aneroïde genoteerd, terwijl ook de druk van den watermanometer werd waargenomen. De kwikthermometers van den manometer werden daarna weer afgelezen, om tenslotte te eindigen met de waarneming van den stand van den barometer en de aflezing van de bijbehorende kwikthermometers.

c. Berekening der resultaten. De waarnemingen worden volgens onderstaand schema opgeteekend en berekend.

Wil men de gemeten kwikdrukken vergelijken met die, door andere waarnemers bepaald, dan herleidt men de kwikhoogten op normale zwaartekracht, waarvoor is aangenomen 980.665 cm/sec^2 . Te Leiden bedraagt de factor, waarmee de lengte van een kwik-

kolom vermenigvuldigd moet worden, $\frac{g_{loc.}}{g_{norm.}} = \frac{981.275}{980.665} = 1.00062$.

De herleiding wordt aangeduid met de letters *N. Z.*

Berekening van den ijspuntsdruk uit de waarnemingen
op 13-11-1933.

Thermometers

No.	Vóór	Na
777	15.61	15.71
505	15.50	15.61
778	15.49	15.61
506	15.30	15.42
504	15.33	15.55
472	15.57	15.75
490	15.40	15.57

Temp. kwik man.	15.49 °C	15.57 °C
„ schad. vol.	15.47 „	15.58 „

Spits	1400.229	1400.226	1400.226	1400.229
	1.892	1.925	1.897	1.895
tp	1400.268	1400.271	1400.271	1400.271
	1.853	1.880	1.852	1.853
rd	1402.121 43	1402.151 44	1402.123 43	1402.124 41
tp	433.925	433.912	433.906	434.891
	1.646	1.608	1.725	1.595
rd	435.271 38	435.520 37	435.631 40	435.486 37
tp	1400.225	1400.227	1400.228	1400.228
tp	433.887	433.875	433.866	433.854
	966.338	966.352	966.362	966.374

Gemiddeld

	966.345	966.368
0 °C en N. Z.	964.228	964.237
v_s	1038.4 mm ³	1038.0 mm ³

$$\frac{v_s}{V_0(1+\alpha t_s)} = \frac{1.000000}{0.002762} = \frac{1.000000}{0.002760}$$

$$\frac{\beta}{V_0} = \frac{20}{20}$$

$$\frac{v_{gl} h_0}{V_0 h_t} = \frac{104}{1.002886} = \frac{104}{1.002884}$$

$$H_0 = 1.002886 \times 964.228$$

$$= 967.011 \text{ mm}$$

$$H_0 = 1.002884 \times 964.237$$

$$= 967.013 \text{ mm}$$

$$H_0 = 967.012 \text{ mm}$$

Berekening van den druk na een meting bij het kookpunt van water op 16-11-1933.

Thermometers

No.	Vóór	Na
779	17.27	17.30
777	17.20	17.24
505	17.22	17.26
778	17.20	17.20
506	16.91	16.95
504	17.00	17.00
472	17.36	17.44
490	17.70	17.84
513	17.05	17.07
543	17.19	17.25
Temp. kwik man.	17.17 °C	17.18 °C
„ schad. vol.	17.24 „	17.27 „
„ kwik bar.	17.12 „	17.16 „

Barometer

tp	1425.476	1425.526
rd	1426.759	1426.680
tp	669.820	669.768
rd	671.173	671.173
tp	1425.447	1425.500
tp	669.789	669.736
	755.658	755.764
0 °C en N.Z.	753.781 mm	753.880 mm
Kookpunt	99.770 °C	99.775 °C

Spits	1400.344	1400.344
	1.949	1.949
tp	1400.404	1400.404
	1.889	1.889
rd	1402.293 44	1402.293 44
tp	84.359	84.352
	1.623	1.636
rd	85.982 38	85.988 38
tp	1400.360	1400.360
tp	84.321	84.314
	1316.039	1316.046
0 °C en N. Z.	1312.756	1312.761

Hulpcap. 265.⁵ mm, aneroïde 752.⁵ mm, watermanometer 0.7 mm

v_s	1045	1045
	1	1
$\frac{v_s}{V_0} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_s}$	0.003772	0.003771
$\frac{\beta}{v_0}$	54	54
$f(t)$	1736	1736
$\frac{v_{gl}}{V_0} \frac{h_0}{h_t} (1 + \alpha t)$	118	118
	1.005680	1.005679

$$H_t = 1.005680 \times 1312.756 = 1320.212 \text{ mm} \qquad H_t = 1.005679 \times 1312.761 = 1320.216 \text{ mm}$$

$$H_t = 1320.214 \text{ mm}$$

De spanningscoëfficiënt wordt hieruit berekend volgens de formule

$$a_v = \frac{H_t - H_0}{t H_0}$$

$$a_v = \frac{1320.214 - 967.017^*)}{99.772^5 \times 967.017} = 0.00366066$$

*) Voor den ijspuntsdruk is een tijdgemiddelde genomen met den daarop volgende ijspuntsdruk.

§ 6. *Eischen waaraan moet worden voldaan om de verlangde nauwkeurigheid te bereiken.*

Voor de berekening van den spanningscoëfficiënt tusschen 0 en 100° C wordt gebruikt de formule

$$a_v = \frac{H_{100} - H_0}{100 H_0} \dots \dots \dots (27)$$

Hierin is

$$H_{100} = p_{100} \left\{ 1 + \frac{\beta}{V_0} + f(t) + \frac{v_s}{V_0} \frac{1 + 100 \alpha}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{gl}}{V_0} \frac{h_0 (1 + 100 \alpha)}{h_{t_1}} \right\}$$

en

$$H_0 = p_0 \left\{ 1 + \frac{\beta}{V_0} + \frac{v_s}{V_0} \frac{1}{1 + \alpha t_s} + \frac{v_{gl}}{V_0} \frac{h_0}{h_{t_1}} \right\}$$

V_0 = het volume van het reservoir bij 0° C,

β = de volumeverandering van het reservoir, wanneer binnen en buiten het reservoir niet dezelfde druk heerscht,

v_s = het schadelijk volume, d.i. het volume, dat niet dezelfde temperatuur als het reservoir heeft,

t_s = de temperatuur van dit schadelijk volume,

$f(t)$ = de uitzettingscoëfficiënt van het materiaal, waarvan het reservoir is vervaardigd,

α = de gemiddelde spanningscoëfficiënt van helium,

p_{100} en p_0 zijn de op 0° C herleide kwikdrukken in den manometer.

Gesteld $H_0 = 1000$ mm en $a_v = 0.0036607$, dan is in bovenstaande formule (27) $0.0036607 = \frac{1366.07 - 1000}{100 \times 1000}$.

Om zeker te zijn van de zevende decimaal in den spanningscoëfficiënt moet men zeker zijn in den druk van 0.01 mm. De aflezing van de kwikkolom kan op 0.005 mm nauwkeurig geschieden.

Om bij de meting bij 100° C de kwikkolom op 0° C te herleiden, moet de temperatuur van de kwikkolom op 0.04° C nauwkeurig bekend zijn, wil de fout in den druk niet grooter zijn dan 0.01 mm.

De coëfficiënt $\frac{\beta}{V_0}$ was bij het gebruikte reservoir $Tg_2 0.000000092$

per mm drukverschil. Bij 100°C is het drukverschil binnen en buiten het reservoir ± 600 mm. Hieruit volgt, dat $\frac{\beta}{V_0}$ op 13 % nauwkeurig bekend moet zijn.

$f(t)$ was volgens de gewichtsthermometermethode direct aan het reservoir gemeten en voor 100°C bepaald op 0.001740. Een fout van 8 in de zesde decimaal geeft een fout van 0.01 mm in den druk. Daar de meting van de glasuitzetting slechts een onzekerheid van 2 tot 3 in de zesde decimaal gaf, is ook $f(t)$ met voldoende zekerheid bekend.

De term $p_{100} \times \frac{v_s}{V_0} \times \frac{1+at}{1+at_s}$ zal voor $v_s = 1 \text{ mm}^3$ en $t_s = 17^{\circ}\text{C}$ gelijk worden aan 0.005 mm. Het schadelijk volume zal tot op 1 mm^3 nauwkeurig moeten zijn.

Wat betreft den term $\frac{v_{gl}}{V_0} \frac{h_0}{h_t} (1 + at)$, deze heeft bij 100°C voor een ijspuntsdruk van 1000 mm een waarde van 0.000118. Om bij dezen term zeker te zijn van 0.01 mm na vermenigvuldiging met $p_{100} = 1320$ mm, moet deze term op 7 eenheden van 118 nauwkeurig zijn. Elk der factoren moet dan op 6 % nauwkeurig zijn. Voor den glascapillair geldt dit zeker, daar de inhoud hiervan 38.29 mm^3 bedraagt en deze zeker op 1 % nauwkeurig is. Van den factor $\frac{h_0}{h_t}$ bedragen h_0 en h_t resp. ± 800 en ± 1000 mm, waarbij de aflezing op één mm zeker voldoende is.

Voor de termen tusschen accoladen in de uitdrukking voor H_0 , kan men soortgelijke berekeningen maken.

HOOFDSTUK III.

Resultaten der eigen metingen betreffende den spanningscoëfficiënt van helium.

§ 1. *Metingen van 1927.*

De resultaten van de metingen met de reservoirs T_3 en T_{g_1} volgen in de tabellen I en II.

Vóór en na de meting bij 100°C met het reservoir T_3 was een serie ijspunten bepaald, waarvan de gemiddelde waarde respectievelijk bedroeg 986.931 mm en 986.656 mm. Voor de berekening van de spanningscoëfficiënten is aangenomen het gemiddelde van beide waarden, n.l. 986.644 mm.

TABEL I.

Metingen met het reservoir T_3				
Datum 1927	H_{100} mm	Kookpunt $^\circ\text{C}$	0— 100°C α_p	Gemiddelde
16 Maart	1349.233	100.377	0.00366118	0.00366114
"	.216	.373	115	
"	.235	.377	119	
"	.227	.377	111	
"	.224	.377	108	
24 Mei	1348.805	100.254	0.00366134	0.00366120
"	.786	.253	118	
"	.829	.258	143	
"	.805	.259	115	
"	.816	.258	130	
"	.804	.257	121	
"	.758	.251	097	
"	.760	.250	102	
30 Mei	1347.689	99.948	0.00366122	
"	.677	.945	120	
"	.670	.937	144	
"	.673	.937	147	
"	.594	.926	107	
"	.628	.923	152	
"	.587	.919	126	
"	.561	.904	155	
Algemeen gemiddelde				0.00366124

Om uit deze metingen den fundamenteelen spanningscoëfficiënt

te berekenen, kunnen we gebruik maken van Supplement N^o. 78, p. 21, vergel. 4

$$a_A = a_v^{0-100} + 0.0361 \times 76 p_0 \times 10^{-7}.$$

Hierin is $76 p_0$ de ijspuntsdruk in cm.

$$a_A = a_{n\text{He}} + 0.0361 \times 100 \times 10^{-7}$$

$$a_A = 0.00366124 + 0.0361 \times 98.6656 \times 10^{-7}$$

$$0 = a_{n\text{He}} - 0.00366124 + 0.048 \times 10^{-7}$$

Hieruit volgt $a_{n\text{He}} = 0.00366124$.

Op dezelfde manier wordt voor den fundamenteelen spanningscoëfficiënt uit metingen met den thermometer met groot reservoir

TABEL II.

Metingen met het reservoir T _{g1}				
Datum 1927	H_{100} mm	Kookpunt °C	0—100°C a_v	Gemiddelde
16 Juni	1331.448	100.162	0.00366100	0.00366101
"	.423	.156	097	
"	.435	.154	117	
"	.317	.126	098	
"	.296	.120	098	
"	.266	.112	097	
21 Juni	1331.416	100.147	0.00366112	
"	.394	.143	115	
"	.399	.139	134	
"	.391	.138	129	
"	.374	.135	124	
"	.372	.135	122	
"	.390	.135	140	
"	.387	.134	137	0.00366128
22 Juni	1331.924	100.283	0.00366147	0.00366137
"	.920	.283	142	
"	.927	.283	149	
"	.888	.283	109	
"	.916	.283	138	
"	.915	.283	137	
27 Juni	1330.320	99.845	0.00366104	0.00366107
"	.322	.845	105	
"	.340	.848	107	
Algemeen gemiddelde				0.00366120

gevonden, daarbij gebruik makende van de gemiddelde waarde 974.211 mm van een serie ijspuntsdrukken.

$$\alpha_{n\text{He}} = 0.00366119,$$

zoodat het gemiddelde bedraagt

$$\alpha_{n\text{He}} = 0.00366121.$$

Aan deze waarden voor de $\alpha_{n\text{He}}$ moet een correctie worden aangebracht, omdat in het stoomapparaat het thermometerreservoir niet was beschermd tegen straling van den bodem of tegen eventueel opspattende, oververhitte druppels. Daartoe is een Beckmannthermometer op de plaats van den gasthermometer in het stoomapparaat gehangen. Het kwik in het reservoir werd beschermd door een daaronder opgehangen plaat blik. Bij dezelfde verdampingssnelheid als die, bij welke de metingen met den gasthermometer zijn geschied, was de temperatuur zonder scherm 0.003 graad hooger dan met scherm. Wordt dit in rekening gebracht dan is de uitkomst voor

$$\begin{array}{ll} \text{thermometerreservoir } T_3 \text{ 108 cm}^3 & \alpha_{n\text{He}} = 0.00366113, \\ \text{,, } T_{g_1} \text{ 355 cm}^3 & \text{,,} = 0.00366108. \end{array}$$

Voor het gemiddelde van den spanningscoëfficiënt, met beide thermometers bepaald, kan nu worden gesteld

$$0.0036611.$$

Berekent men hieruit α_A , gebruik makende van B_0 en B_{100} van KEESOM en VAN SANTEN⁵⁶⁾ en het daaruit volgende verschil

$$\alpha_A - \alpha_{n\text{He}} = 0.36 \times 10^{-6},$$

dan wordt

$$\alpha_A = 0.0036615.$$

§ 2. Metingen van 1932/33 *).

De kookpunttemperaturen, bij deze metingen gebruikt, werden

*) Deze metingen zijn verricht in samenwerking met Dr K. W. TACONIS, wien ik voor zijn hulp dank betuig.

berekend volgens de „Wärmetabellen“ van de P. T. R. *) of volgens de kookpunttabellen van CHAPPUIS-VOLET **). De resultaten berekend met de gegevens van deze laatste zien er wat regelmatig uit, zie Tabellen III, IV en V.

TABEL III.

Metingen met het reservoir T _{g2}					
Datum	H ₀ mm	H ₁₀₀ mm	Druk in het stoom- apparaat	$\alpha_p \times 10^8$	
				berekend m. h. kookp. volgens	
				Wärmetabellen P.T.R.	Chappuis- Volet
25-10-'32	507.869				
8-11-'32	507.840				
11-11-'32	507.844				
14-11-'32	507.853				
15-11-'32		694.242	766.94	366086	366084
18-11-'32		693.913	762.25	366357	366057
19-11-'32	507.872				
21-11-'32	507.862				
22-11-'32	507.865				
23-11-'32	507.874				
24-11-'32	507.869				
25-11-'32		693.866	761.10	366078	366078
28-11-'32		694.485	770.05	366119	366114
29-11-'32		694.508	770.33	366075	366070
30-11-'32	507.877				
1-12-'32	507.878				
2-12-'32	507.880				
6-12-'32		693.969	762.35	366070	366070
7-12-'32		694.387	768.25	366072	366069
8-12-'32		694.525	770.20	366103	366098
9-12-'32		694.538	770.54	366072	366067
10-12-'32	507.884				
12-12-'32		694.052	762.87	366133	366133
12-12-'32		694.081	763.64	366150	366150
14-12-'32	507.902				
15-12-'32	506.909				
17-12-'32	507.914				
19-12-'32		694.228	765.77	366067	366066
20-12-'32		694.302	766.80	366063	366061
21-12-'32	507.906				
Gemiddeld				366088 ± 8	366086 ± 8

*) LANDOLT—BÖRNSTEIN, 2, 1321, 1923.

***) LANDOLT—BÖRNSTEIN, 1er Erg. bd, 2, 1284, 1931.

TABEL IV.

Metingen met reservoir T_{g2}					
Datum	H_0 mm	H_{100} mm	Druk in het stoom- apparaat	$\alpha_v \times 10^8$	
				berekend m. h. kookp. volgens	
				Wärmetabellen P.T.R.	Chappuis- Volet
21-12-'32	749.799				
22-12-'32	749.811				
23-12-'32		1025.270	769.60	366101	366095
9-1-'33	749.798				
10-1-'33	749.802				
11-1-'33		1024.635	763.27	366110	366110
12-1-'33		1024.921	766.40	366070	366069
16-1-'33		1023.280	750.00	366109	366112
30-1-'33		1023.150	749.10	366086	366089
31-1-'33		1024.385	761.18	366101	366101
1-2-'33	749.771				
12-4-'33	749.826				
16-6-'33	749.905				
17-6-'33	749.914				
20-6-'33		1023.194	747.80	366045	366048
21-6-'33		1023.657	752.11	366073	366075
27-6-'33	749.950				
29-6-'33	749.946				
30-6-'33	749.955				
3-7-'33		1025.928	773.84	366105	366096
7-7-'33	749.997				
11-7-'33	749.990				
12-7-'33	750.002				
13-7-'33		1024.359	758.15	366042	366042
14-7-'33		1023.724	751.63	366068	366070
15-7-'33		1024.177	756.11	366054	366054
17-7-'33		1055.122	765.17	366072	366072
18-7-'33	750.037				
19-7-'33	750.053				
21-7-'33	750.047				
18-9-'33	750.122				
Gemiddeld				366080 \pm 7	366079 \pm 6 ⁵

TABEL V.

Metingen met reservoir T_{g2}					
Datum	H_0 mm	H_{100} mm	Druk in het stoom- apparaat	$\alpha_v \times 10^8$ ber. met kookpunten volgens	
				Wärmetabellen P.T.R.	Chappuis- Volet
27- 9-'33	967.004				
29- 9-'33	967.010				
4-10-'33	967.013				
5-10-'33		1321.969	766.899	366100	366097
6-10-'33		1322.297	769.460	366097	366091
7-10-'33	967.039				
9-10-'33	967.033				
11-10-'33		1319.749	750.210	366069	366072
12-10-'33		1321.167	760.950	366079	366079
14-10-'33	967.020				
16-10-'33	967.034				
17-10-'33		1320.946	759.630	366043	366043
20-10-'33		1321.358	762.630	366070	366070
21-10-'33	967.016				
24-10-'33	967.011				
25-10-'33		1320.488	756.023	366072	366072
26-10-'33		1319.512	748.460	366087	366087
30-10-'33		1320.061	752.980	366045	366048
1-11-'33	967.011				
2-11-'33	967.011				
3-11-'33		1320.753	757.990	366075	366076
6-11-'33		1321.403	762.950	366068	366068
7-11-'33		1321.576	764.310	366075	366075
9-11-'33		1321.430	763.060	366095	366095
10-11-'33	967.020				
13-11-'33	967.012				
14-11-'33		1320.374	754.820	366106	366106
15-11-'33		1319.495	748.610	366042	366045
16-11-'33		1320.214	753.880	366065	366066
17-11-'33		1320.882	759.110	366055	366055
18-11-'33	967.030				
20-11-'33	967.013				
21-11-'33	967.013				
Gemiddeld				366073 \pm 5	366073 \pm 4.5

§ 3. *Over het oploopen van den ijspuntsdruk bij de metingen van 1932/33.*

Opmerkelijk is bij deze metingen het oploopen van den ijspuntsdruk. Aanvankelijk werd gedacht aan het krimpen van het reservoir.

Ik ging daarom de calibraties van vroeger gebruikte reservoirs na, waarvan de resultaten in onderstaande tabel VI te vinden zijn.

TABEL VI.

Reservoir	Materiaal	Datum van calibratie	Volume in cm ³	Temp.	Gecalibreerd door
T ₃	Jena 16 ^{III}	14- 3-1918	108.301	0° C	PALACIOS
"	"	4-11-1918	108.253	"	V. AGT
"	"	13- 4-1919	108.233	"	"
"	"	7- 5-1919	108.262	"	"
T ₇	"	20-10-1915	112.331	20° C	CATH
"	"	22-10-1915	112.317	"	"
"	"	22-10-1918	112.269	"	V. AGT
"	"	29-11-1918	112.269	"	"
T _{Bijl}	Jena 2945 ^{III}	16-10-1931	105.418	0° C	BIJL
"	"	8- 4-1932	105.324	"	V. D. HORST en TACONIS
"	"	10- 4-1932	105.317	"	"
T _{q1}	Jena 16 ^{III}	19- 9-1926	355.173	0° C	V. D. HORST
"	"	19- 7-1933	355.047	"	V. D. HORST en TACONIS
"	"	21- 7-1933	355.044	"	"

Uit deze calibraties volgt, dat inderdaad het volume na eenigen tijd kleiner is geworden.

Toen echter na beëindiging der metingen, de inhoud van het reservoir dezelfde was gebleven, moest er een andere oorzaak voor het oploopen van den ijspuntsdruk zijn. Men zou hierbij aan het volgende kunnen denken. Bij de vulling van den thermometer met helium, staat het kwik een eind beneden de spits bij *A* (fig. 11). Gedurende het opdrijven van het kwik naar de spits, zal er gas op den glaswand blijven plakken. Op den duur zal dit gas tusschen het kwik en het glas naar boven stijgen en op deze manier een vergrooting van den ijspuntsdruk geven.

§ 4. *Samenvatting der uitkomsten van 1932/33. Berekening van a_A , $T_{0^{\circ}\text{C}}$ en a_{nHe} .*

De spanningscoëfficiënten voor verschillende ijspuntsdrukken volgen in tabel VII.

TABEL VII.

Fundamenteele spanningscoëfficiënt van helium voor verschillende ijspuntsdrukken	
Ijspuntsdruk in mm Hg	$10^8 \times \alpha_{v\text{He}}$
508	366086 ± 8
750	366079 ± 7
967	366073 ± 4

De fundamenteele temperatuurcoëfficiënt voor het gas in den Avogadrotoestand kan nu worden afgeleid volgens de reeds vroeger gegeven formule

$$\alpha_A = \alpha_{n\text{He}} - (1 + 100 \alpha_A) \frac{B_{100} - B_0}{100} \frac{p_0}{76}.$$

Met de B_{100} en B_0 van KEESOM en VAN SANTEN⁵⁹⁾ wordt de α_A afgeleid uit de gegevens, vermeld in tabel VII. De resultaten volgen in tabel VIII.

TABEL VIII.

Uitkomsten voor den fundamenteelen temperatuurcoëfficiënt van den Avogadrotoestand. Kelvin-temperatuur van het ijspunt			
Ijspuntsdruk van den heliumthermometer in mm Hg	$\alpha_{v\text{He}} \times 10^7$	$\alpha_A \times 10^7$	T_0
508	36608.6	36610.4	
750	36607.9	36610.6	
967	36607.3	36610.8	
	gemiddeld	36610.7*	273.144°C

*) Wij gaven den coëfficiënt 36610.8 het grootste gewicht.

De temperatuur van het ijspunt op de Kelvinschaal volgt uit

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

Voor den fundamenteelen spanningscoëfficiënt voor helium ($p_0 = 1000$ mm) leiden we af

$$\alpha_{n\text{He}} = 0.00366072.$$

HOOFDSTUK IV.

Overzicht over de uitkomsten betreffende α_A en T, verkregen uit metingen van anderen zoowel als van ons.

§ 1. *Samenvatting der resultaten van de verschillende waarnemers betreffende spannings- en uitzettingscoëfficiënten van helium, waterstof, stikstof en neon.*

Wat betreft den spanningscoëfficiënt van helium volgen in tabel IX met de onze ook de resultaten van andere waarnemers.

TABEL IX.

Spanningscoëfficiënten van helium		
	P_0 cm	0-100° α_p
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	111.6	0.0036600
" " "	52.1	0.0036599
" " "	110.3	0.0036601
" " "	76.0	0.0036598
" " "	50.5	0.0036595
KEESOM en Mej. VAN DER HORST ⁴⁰⁾	98.7	0.0036611
" " "	97.4	0.0036611
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	0.0036604
" " "	72.7	0.0036611
" " "	53.3	0.0036602
" " "	39.0	0.0036611
JACOBUS ²³⁾	100.2	0.0036601
" "	65.6	0.00366085
" "	32.0	0.0036609
KEESOM, Mej. VAN DER HORST en TACONIS ⁴¹⁾	96.7	0.00366073
" " " " " " "	75.0	0.00366079
" " " " " " "	50.8	0.00366086
KINOSHITA en OISHI ²⁴⁾	104.0	0.0036603
" " "	104.0	0.0036603
" " "	104.0	0.0036605
" " "	104.0	0.0036605

De spanningscoëfficiënten, hierboven vermeld, zijn in chronologische volgorde opgenomen. Men zou hierbij kunnen opmerken, dat groote verschillen in de waarden van α_p voor een ijspuntsdruk van ± 100 cm zich steeds minder voordoen.

Ten einde het geheel der gegevens betreffende de voor de thermometrie belangrijke gassen bijeen te hebben, volgen in de tabellen X, XI, XII en XIII de resultaten der diverse metingen betreffende spannings- en uitzettingscoëfficiënten van helium, waterstof, stikstof en neon. Het jaar waarin deze zijn gemeten, is hierbij opgenomen.

TABEL X.

Spannings- en uitzettingscoëfficiënten van helium					
Naam	p_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	Reservoir	Jaar
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	111.6	36600	36581	Jena 59 ^{III}	1921
" " "	52.1	36599	36603	" "	"
" " "	110.3	36601	36582	" "	"
" " "	76.0	36598	36591	" "	"
" " "	50.5	36595	36589	" "	"
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	36604	36579	Jena 59 ^{III}	1929
" " "	72.7	36611	36587	" "	"
" " "	53.3	36602	36594	" "	"
" " "	39.0	36611	36597	" "	"
JACOBUS ²³⁾	100.2	36601		Jena 16 ^{III}	1931
"	65.6	36608 ⁵⁾		"	"
"	32.0	36609		"	"
KEESOM, Mej. VAN DER HORST en TACONIS ⁴¹⁾	96.7	36607 ³⁾		Jena 2954 ^{III}	1936
" " "	75.0	36607 ⁹⁾		"	"
" " "	50.8	36608 ⁶⁾		"	"
KINOSHITA en OISHI ²⁴⁾	104.0	36604	36579	Jena 1565 ^{III}	1937

TABEL XI.

Spannings- en uitzettingscoëfficiënten van waterstof					
Naam	p_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	Reservoir	Jaar
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	109.5	36623	36590	Jena 59 ^{III}	1921
" " "	50.8	36612	36602	" "	"
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	36621	36589	" "	1929
" " "	72.7	36620	36593	" "	"
" " "	53.3	36613	36604	" "	"
" " "	39.0	36617	36604	" "	"
JACOBUS ²³⁾	100.9	36613		Jena 16 ^{III}	1931
"	65.6	36614		"	"
"	32.0	36609		"	"
KINOSHITA en OISHI ²⁴⁾	105.	36620	36585	Jena 1565 ^{III}	1937

TABEL XII.

Spannings- en uitzettingscoëfficiënten van stikstof					
Naam	p_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	Reservoir	Jaar
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	110.5	36752	36742	Jena 59 ^{III}	1921
" " "	51.1	36675	36679	"	"
" " "	22.0	36626	36630	"	"
KEYES, TOWNSHEND en YOUNG ¹⁹⁾	65.4	36696		gesmolten kwarts	1922
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	36740	36734	Jena 59 ^{III}	1929
" " "	72.7	36709	36699	"	"
" " "	53.3	36671	36668	"	"
" " "	39.0	36673	36664	"	"
KINOSHITA en OISHI ²⁴⁾	108.0	36756		Jena 1565 ^{III}	1937
" " "	100.0		36729	"	"

TABEL XIII.

Spannings- en uitzettingscoëfficiënten van neon					
Naam	p_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	Reservoir	Jaar
HEUSE ⁶⁰⁾	100.9	36613		Jena 59 ^{III}	1926
" " "	68.8	36605		"	"
" ⁶¹⁾	100.7		36602	"	"
" " "	68.7		36604	"	"
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.45	36623		"	1929
KINOSHITA en OISHI ²⁴⁾	108.0		36597	Jena 1565 ^{III}	1937

§ 2. Over de bepaling van α_A en de plaats van het ijspunt op de Kelvinschaal.

a. Uit spannings- en uitzettingscoëfficiënten, met gebruikmaking van den tweeden viriaalcoëfficiënt. Voor de afleiding van α_A uit α_v en α_p worden de volgende formules gebruikt:

$$\alpha_A = \alpha_v \frac{0-100}{100} - \frac{(1 + 100 \alpha_A) (B_{100} - B_0) p_0}{76}$$

$$\alpha_A = \alpha_p \frac{0-100}{100} - \frac{B_{100} - B_0 (1 + 100 \alpha_A) p}{76}$$

In deze formules zijn p_0 en p uitgedrukt gedacht in cm kwik en gelden de B 's, uit de reeksontwikkeling $pv = A \left(1 + \frac{B}{v} \right)$, in Amagat-eenheden.

KESOM en TUYN ¹⁰⁾ hebben, na voor elk der beschouwde gassen de meest waarschijnlijke waarden van B_0 en B_{100} te hebben genomen, voor elke a_v en a_p de daaruit afgeleide a_A berekend. We volstaan met naar de betreffende tabellen in de genoemde mededeeling te verwijzen.

b. *Uit spannings- en uitzettingscoëfficiënten door extrapolatie naar $p=0$.* KESOM en TUYN ¹⁰⁾ hebben ook deze methode toegepast. Daartoe beschouwden zij volgens de methode van de kleinste kwadraten den coëfficiënt x in de vergelijking

$$a_v = a_A + x p_0,$$

voor de gassen helium, waterstof en stikstof en den coëfficiënt y in de vergelijking

$$a_p = a_A + y p.$$

Met uitzondering van slechts enkele waarden namen zij in hunne berekening telkens op alle gegevens betreffende a_v of a_p , die voor een bepaald gas aanwezig waren.

Op die wijze vonden zij b.v. voor helium

$$a_v = 0,0036607 - 0,000000002 p_0,$$

waaruit dus volgt

$$a_A = 0,0036607.$$

Wij hebben deze methode toegepast op de drie waarden voor a_v , die door ons zijn gemeten, zie tabel VIII. Wij vonden

$$a_v = 0,00366103 - 0,318 \times 10^{-8} p_0.$$

Hieruit volgen

$$a_A = 0,00366103$$

en

$$\alpha_{n\text{He}} = 0,00366071.$$

Voor de ligging van het ijspunt op de Kelvinschaal volgt dan

$$T_0 = 273.147.$$

We hebben deze extrapolatiemethode ter bepaling van α_A ook nog toegepast op de waarden van α_v en α_p , verkregen door andere waarnemers, waarbij we nu, in tegenstelling met hetgeen KEESOM en TUYN deden, niet telkens de betreffende waarden van α_v of α_p ontleenden aan alle waarnemers gezamenlijk, maar telkens slechts de waarden beschouwden, die bij een zelfde onderzoek waren verkregen.

De resultaten dezer berekeningen volgen in de tabellen XIV, XV en XVI.

We merken naar aanleiding van deze tabellen nog het volgende op.

Laat men de α_A 's beneden 36600 buiten beschouwing, dan leveren de α_A 's van helium gemiddeld op 0.0036610⁶ en van waterstof 0.0036611⁸. Voor stikstof komt de waarde $\alpha_A = 0.0036666$ niet in aanmerking, omdat voor een zoo nauwkeurige meting porselein als materiaal voor het reservoir niet doelmatig is. De gemiddelde α_A voor stikstof wordt 0.0036612⁶, en met weglating van 0.0036618, een waarde, die zeker te hoog is, 0.0036611⁵. De gemiddelde van deze drie waarden, dus voor

$$\text{He} \quad \alpha_A = 0.0036610^6,$$

$$\text{H}_2 \quad \alpha_A = 0.0036611^8,$$

$$\text{en N}_2 \quad \alpha_A = 0.0036611^5$$

geeft $\alpha_A = 0.0036611^3$, waardoor het ijspunt op de Kelvinschaal zou worden $T = 273,14^\circ\text{C}$. Neemt men ten slotte nog in aanmerking, dat bij de meting van CHAPPUIS en HARKER het reservoir van „verre dur” na te hooge verhitting is gedeformeerd, wat door het oplopen van den ijspuntsdruk werd bemerkt, dan zou men ook dezen spanningscoëfficiënt, die bijgevolg te hoog zal zijn, kunnen weglaten, zoodat van stikstof alleen de uitzettingscoëfficiënten overblijven. Deze geven als gemiddelde $\alpha_A = 0.0036610^9$. Gecombineerd met de gemiddelde waarden van helium en waterstof, wordt nu $\alpha_A^f = 0.0036611^1$ en het ijspunt $T = 273,141^\circ\text{C}$.

Ten slotte merken we nog op, dat de α_A , berekend als algemeen gemiddelde van de waarden uit de tabellen XIV, XV en XVI en de α_A volgens de extrapolatiemethode berekend uit onze waar-

TABEL XIV.

α_A berekend volgens de extrapolatie methode.				
Naam	p_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	$\alpha_A \times 10^{-7}$
Helium				
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	111.6	36600		36593 ^{8.5)}
" " "	52.1	36599		
" " "	110.3	36601		
" " "	76.0	36598		
" " "	50.5	36595		
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	36604		36611
" " "	72.7	36611		
" " "	53.3	36602		
" " "	39.0	36611		
JACOBUS ²³⁾	100.2	36601		36613 ⁸⁾
"	65.6	36608 ⁵⁾		
"	32.0	36609		
KESOM, Mej. VAN DER HORST en TACONIS ⁴¹⁾	96.7	36607 ³⁾		36610 ³⁾
" " "	75.0	36607 ⁹⁾		
" " "	50.8	36608 ⁶⁾		
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	111.6		36581	36608 ⁵⁾
" " "	52.1		36603	
" " "	110.3		36582	
" " "	76.0		36591	
" " "	50.5		36589	
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4		36579	36609 ⁵⁾
" " "	72.7		36587	
" " "	53.3		36594	
" " "	39.0		36597	

TABEL XV.

α_A berekend volgens de extrapolatie methode.				
Naam	p_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	$\alpha_A \times 10^7$
Waterstof				
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	109.5	36623		36612
" " "	50.8	36612		
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	36621		36611
" " "	72.7	36620		
" " "	53.3	36613		
" " "	39.0	36617		
JACOBUS ²³⁾	100.9	36613		36608
"	65.6	36614		
"	32.0	36609		
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	109.5		36590	36612
" " "	50.3		36602	
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4		36589	36616
" " "	72.7		36593	
" " "	53.3		36604	
" " "	39.0		36604	

TABEL XVI.

α_A berekend volgens de extrapolatie methode.				
Naam	P_0 in cm	$\alpha_v \times 10^7$	$\alpha_p \times 10^7$	$\alpha_A \times 10^7$
Stikstof				
CHAPPUIS en HARKER ¹⁴⁾	79.5 ⁵	36718		36614
" " "	53.3	36685		
" " "	52.9	36681		36666
" " "	39.2	36677		
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	110.5	36752		36598
" " "	51.1	36675		
" " "	22.0	36626		
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4	36740		36618
" " "	72.7	36709		
" " "	53.3	36671		
" " "	39.0	36673		
CHAPPUIS ¹⁵⁾	138.7		36777 ⁵	36611 ⁸
" "	100.2		36731 ⁵	
EUMORFOPOULOS ⁵²⁾	79.2		36701	36611 ⁷
" "	41.5		36658 ⁵	
HENNING en HEUSE ²⁰⁾	110.5		36742	36610
" " "	51.1		36679	
" " "	22.0		36630	
HEUSE en OTTO ²¹⁾	99.4		36734	36610
" " "	72.7		36699	
" " "	53.3		36668	
" " "	39.0		36664	

nemingen een bevredigende overeenstemming vertoonen, n.l.

verschillende waarnemers $\alpha_A = 0,00366106$,

Leiden $\alpha_A = 0,00366103$.

c. *Samenvatting.* Samenvattend geven we als resultaat van onze metingen, berekend met gebruikmaking van B -waarden

$$\alpha_A = 0.00366107$$

$$T_0 = 273.14^4$$

$$\alpha_{n\text{He}} = 0.00366072,$$

berekend volgens de extrapolatiemethode,

$$\alpha_A = 0.00366103$$

$$T_0 = 273.14^7$$

$$\alpha_{n\text{He}} = 0.00366071.$$

§ 3. *Slotopmerking.* Het Comité Consultatif de Thermométrie, ingesteld door het Comité International des Poids et Mesures, heeft in zijn vergadering in Juli 1939 te Parijs gehouden, kennis genomen van de verschillende bepalingen van de ligging van het ijspunt op de Kelvinschaal. Het heeft op grond daarvan de volgende resolutie aangenomen:

Resolution I. „Le Comité consultatif de Thermométrie estime que d'après les expériences actuellement terminées, la position la plus probable du point de fusion de la glace dans l'échelle KELVIN est $273^{\circ}.15$ avec une incertitude de ± 0.02 degré.”

De keuze van dit getal is voornamelijk gebaseerd op de resultaten der metingen te Berlijn, die 273.16 hebben opgeleverd en die te Leiden, voor welke 273.14⁴ was aangenomen.

Het was de bedoeling dat deze, met de andere door het genoemde comité en door de andere consultatieve comité's aangenomen conclusies, zouden worden voorgelegd aan de vergadering van het Comité International des Poids et Mesures, die in September 1939 zou worden gehouden. Deze vergadering is in verband met de tijdsomstandigheden niet kunnen doorgaan. De bovengenoemde resolutie heeft dus nog geen officieele geldigheid verkregen; dit wacht nog op de sanctie door het Comité International.

HOOFDSTUK V.

Temperatuurbepaling met den gasthermometer.

§ 1. *Ijking van secondaire thermometers (Platinathermometers, dampspanningstoestel).* Voor deze metingen werd de gasthermometer opgesteld in een cryostaat, die de vloeistof bevatte, welke het temperatuurgebied bepaalt, waarin gemeten moest worden. De steel van den gasthermometer was voorzien van een kapje van nieuw-zilver, waardoor ook de hulpcapillair werd gestoken. Dit kapje werd gemonteerd op een grootere kap, die over den cryostaat paste. Dit alles moest zeer nauwkeurig geschieden. In de meeste gevallen moest met de beschikbare ruimte worden gewoerd. Naast het thermometerreservoir werden eenige weerstandsthermometers opgesteld. Deze werden gebruikt voor de instelling van de gewenschte temperaturen en ondergingen tegelijkertijd een calibratie met den heliumthermometer.

Terwijl de metingen bij 0 en 100°C uitsluitend werden gebezigd voor de bepaling van den spanningscoëfficiënt, werd nu de temperatuur uit de aanwijzingen van den druk in den gasthermometer berekend. Vóór en na de meting werd de ijspuntsdruk van den gasthermometer bepaald.

De platinathermometers van het Kamerlingh Onnes Laboratorium zijn als secondaire thermometers met den heliumthermometer gecalibreerd.

Bij de metingen van dampspanningen van vloeibaar gemaakte gassen werden de temperaturen berekend uit de aanwijzingen van den heliumthermometer.

Het dampspanningstoestel was van den vorm, zoals in het Kamerlingh Onnes Laboratorium werd gebruikt.

In fig. 18 is hiervan een schematische teekening gegeven. Bij K_2 bevindt zich een slijpstuk, waarmee het toestel kan worden verbonden aan de pompinstallatie, die het toestel vacuum pompt; ook geeft dit slijpstuk verbinding met het vultoestel, waarin het gas wordt bereid. Bij f bevindt zich een glascapillair, die door middel

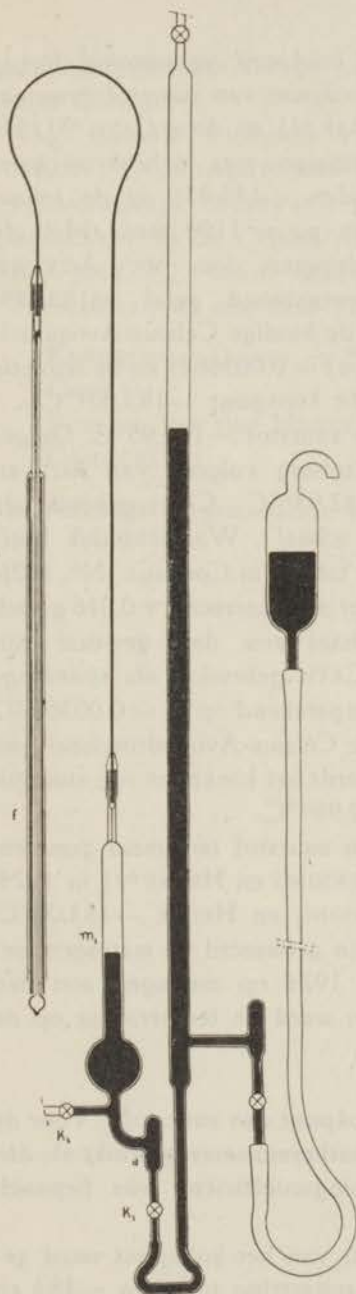


Fig. 18. Dampspanningstoestel.

van een kopercapillair (wijd inw. 1.2 mm) met het korte manometerbeen m_1 in verbinding staat; de glascapillair is omgeven door een roodkoperen buis. Deze dient ervoor om, door warmtegeleiding, te zorgen, dat de temperatuur van de glascapillair nergens lager is dan die van het bolletje van glas, waarin de glascapillair eindigt en waarin het gas vloeibaar moet worden. Nadat voldoende gas is toegelaten, wordt K_2 gesloten. Van te voren is in het vacuumpompte toestel kwik toegelaten door K_1 , tot even voorbij d . Door met de kwikpeer het kwik op te drijven tot in m_1 , is het toestel voor gebruik gereed. Bevindt zich rechts van K_2 nog een weinig gas, zoo kan dit, zoolang K_2 nog in verbinding staat met het vultoestel door K_2 verwijderd worden. De ruimte boven het kwik in het lange manometerbeen wordt vacuum gehouden door het bovineinde te verbinden met een koolbuis, die zich in vloeibare lucht bevindt.

Zoodra de buis f zich in den cryostaat op voldoende lage temperatuur bevindt, zal zich vloeistof in het bolletje vormen. Door het kwik in het korte manometerbeen iets op te drijven zal zich meer vloeistof in het bolletje vormen. Men meet nu de dampspanning bij veel en weinig vloeistof om de zuiverheid van den damp te controleren.

§ 2. *Vroegere bepalingen van het kookpunt van zuurstof.* Reeds vroeger was te Leiden het normale kookpunt van zuurstof gemeten, nl. door KAMERLINGH ONNES en BRAAK⁶²⁾ en door CATH⁶³⁾. De resultaten van deze metingen stemmen niet geheel overeen. KAMERLINGH ONNES en BRAAK vonden -183.037 op de schaal van een waterstofthermometer met $p_0 = 1100$ mm. Met de correctie voor de glasuitzetting, gemeten door VAN AGT en KAMERLINGH ONNES⁴⁴⁾, wordt bovenstaand getal -183.026 . Reduceeren wij deze temperatuur op de huidige Celsius-Avogadroschaal¹⁰⁾, waarbij α_{vH_2} ($p_0 = 1100$ mm) = 0.0036623 en de reductie bij $-183^\circ\text{C} = +0.039$, dan wordt dit kookpunt -183.007°C .

CATH vond voor het kookpunt van zuurstof -182.95°C . Omgekeerd met de waarde der glasuitzetting volgens VAN AGT en KAMERLINGH ONNES wordt dit -182.939°C . CATH gebruikt de „Leidsche correcties op de absolute schaal”. Waarschijnlijk heeft hij deze afgeleid uit kolom $(\Delta t)_b$ van tabel I in Commun. N^o. 102b. Bij het kookpunt van zuurstof bedraagt deze correctie $+0.016$ graad. De temperatuur op zijn heliumschaal zou dan geweest zijn $-182.939 - 0.016 = -182.955$. CATH gebruikte als spanningcoëfficiënt voor helium 0.0036614. Omgekeerd op $\alpha_v = 0.00366072$ en gereduceerd op de tegenwoordige Celsius-Avogadroschaal met een reductie van $+0.020$ graad¹⁰⁾, wordt het kookpunt van zuurstof volgens de metingen van CATH -182.969°C .

Ook te Berlijn is het kookpunt van zuurstof tweemaal gemeten, door HENNING⁶⁴⁾ in 1914 en door HENNING en HEUSE⁶⁵⁾ in 1924; HENNING vond -182.97°C en HENNING en HEUSE -183.00°C . De temperatuurbepalingen in 1914 zijn gebaseerd op metingen met den waterstofthermometer, die van 1924 op metingen met den heliumthermometer. In beide gevallen werd de temperatuur op de Celsius-Avogadroschaal gereduceerd.

§ 3. *Nieuwe bepaling van het kookpunt van zuurstof.* Voor de temperatuurbepaling werd dezelfde gasthermometer gebruikt als die, waarmede de fundamenteele spanningscoëfficiënt was bepaald, nll. T_3 .

Ter berekening van de temperatuur van het kookpunt werd gebruikt $\alpha_v = 0.0036611$. Voor de glasuitzetting tusschen -183 en 0°C werd genomen de waarde volgens KEESOM en BIJL⁶⁶⁾, die

goed overeenstemt met de waarde volgens VAN AGT en KAMERLINGH ONNES⁴⁴⁾.

Het normale kookpunt van zuurstof, aldus gemeten, werd -182.977°C ; de reductie van $+0.15$ graad werd ontleend aan CATH en KAMERLINGH ONNES²⁸⁾. Omgerekend op $\alpha_v = 0.00366072$ en gereduceerd op de Celsius-Avogadroschaal met een reductie van 0.020 graad¹⁰⁾, wordt deze temperatuur -182.991°C .

Vergelijken wij nog eens de te Leiden gevonden kookpunten,

KAMERLINGH ONNES en BRAAK ⁶²⁾	-183.007°C ,
CATH ⁶³⁾	-182.969°C ,
KEESOM, VAN DER HORST en JANSEN ⁶⁷⁾	-182.991°C ,
DAMMERS ⁶⁸⁾	-182.985°C ,

dan bedraagt de gemiddelde waarde hiervan

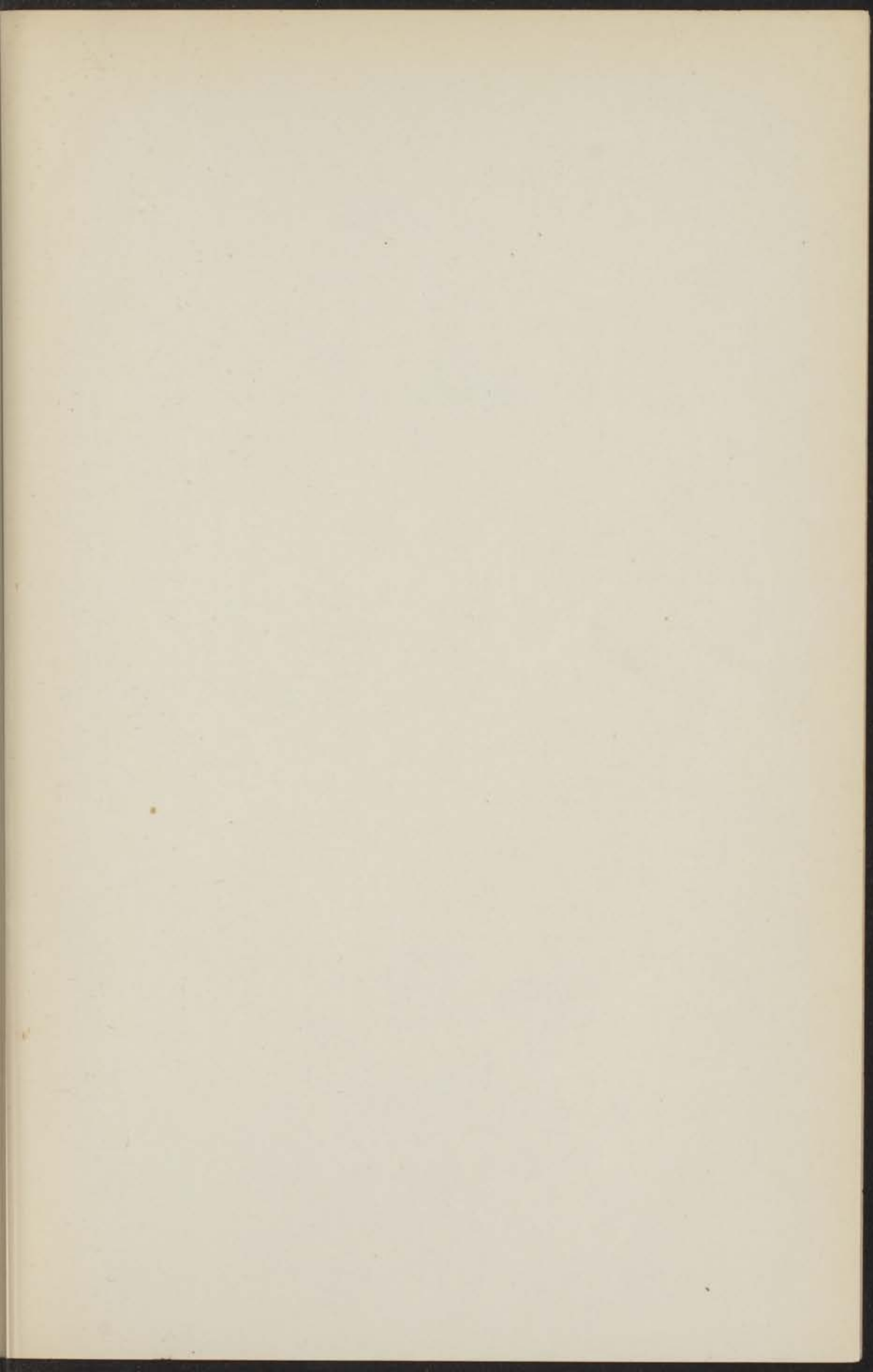
$$-182.988 \pm 0.010^{\circ}\text{C}.$$

LITERATUUR.

1. V. REGNAULT, *Ann. Chim. Phys.* (3) **4**, 5 et 5, 52, 1842.
2. Ook verschenen als Suppl. No. 23 der Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden 1912.
3. J. AMONTONS, *Mém. Acad. Roy.* 1702, p. 155.
4. L. J. GAY-LUSSAC, *Ann. Chim.* **43**, 137, 1802.
5. P. J. DULONG et A. T. PETIT, *Ann. Chim. Phys.* (2) **7**, 113, 1817.
6. W. THOMSON, *Phil. Mag.* (3) **33**, 313, 1848.
7. S. CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1878, p. 20.
8. R. CLAUDIUS, *Die mechanische Wärmetheorie*, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1876, p. 85 en vlg.
9. G. SCHMIDT, *Onderzoekingen over gassen onder zeer lagen druk en bij lage temperatuur in verband met de gasthermometrie beneden het kookpunt van helium*, Priefschrift, Leiden, 1938.
10. W. H. KEESOM and W. TUYN, *Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden*, Suppl. No. 78, 1936.
11. H. KAMERLINGH ONNES and M. BOUDIN, *Commun.* No. 60, 1900.
12. F. RUDBERG, *Pogg. Ann.* **41**, 271, 1837; **44**, 119, 1838.
13. P. CHAPPUIS, *Études sur le thermomètre à gaz et comparaison des thermomètres à mercure*, *Trav. Mém. Bur. int. Poids Mes.*, t. **6**, 1888.
14. P. CHAPPUIS et J. A. HARKER, *Comparaison du thermomètre à platine avec le thermomètre à gaz et détermination du point d'ébullition du soufre*, *Trav. Mém. Bur. int. Poids Mes.*, t. **12**, 1907.
15. P. CHAPPUIS, *Nouvelles études sur les thermomètres à gaz*, *Trav. Mém. Bur. int. Poids Mes.*, t. **13**, 1907.
16. P. CHAPPUIS, *Détermination de la température d'ébullition du soufre par le thermomètre à azote*, *Trav. Mém. Bur. int. Poids Mes.*, t. **16**, 1917.
17. A. L. DAY and J. K. CLEMENT, *Am. J. Sci.* (4), **26**, 405, 1908.
18. N. EUMORFOPOULOS, *Proc. roy. Soc., London (A)*, **81**, 339, 1908.
19. F. G. KEYES, B. TOWNSHEND and L. H. YOUNG, *J. Math. Phys., Mass. Inst. Techn.* **1**, 243, 1922.
20. F. HENNING und W. HEUSE, *Z. Phys.* **5**, 285, 1921.
21. W. HEUSE und J. OTTO, *Ann. Physik* (5) **2**, 1012, 1929.
22. J. T. HOWARTH and F. P. BURT, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 544, 1924.
23. DAVID D. JACOBUS, *Abstr. Sci. and techn. Publ. Mass. Inst. Techn.* **7**, 54, 1931.
24. M. KINOSHITA and K. OISHI, *Phil. Mag.* (7) **24**, 52, 1937.
25. H. KAMERLINGH ONNES and C. BRAAK, *Commun.* No. 100b, 1907.
26. H. KAMERLINGH ONNES, *Commun.* No. 102a en b, 1907.

27. J. C. SCHALKWIJK, *Commun.* No. 70, 1901.
28. P. G. CATH and H. KAMERLINGH ONNES, *Commun.* No. 156a, 1922.
29. F. P. G. A. J. VAN AGT and H. KAMERLINGH ONNES, *Commun.* No. 176b, 1925.
30. W. H. KEESOM, A. BIJL and Miss H. VAN DER HORST, *Commun.* No. 217a, 1931.
31. J. PRINSEP, *Phil. Transact. roy. Soc., London* 1928 (part 1) p. 79.
32. M. POUILLET, *C. R. Acad. Sci., Paris* 3, 782, 1836.
33. E. BECQUEREL, *C. R. Acad. Sci., Paris* 57, 855, 1863.
34. A. L. DAY and B. SOSMAN, *High temperature gas thermometry*, published by the Carnegie Institution of Washington, 1911.
35. L. HOLBORN und A. L. DAY, *Ann. Physik* (4) 2, 511, 1900.
36. L. HOLBORN und S. VALENTINER, *Ann. Physik* (4) 22, 1, 1907.
37. H. ST. CLAIRE DEVILLE et L. TROOST, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 56, 977, 1863.
38. L. HOLBORN und W. WIEN, *Wied. Ann.* 47, 121, 1892.
39. L. HOLBORN und A. L. DAY, *Wied. Ann.* 68, 817, 1899.
40. W. H. KEESOM and Miss H. VAN DER HORST, *Commun.* No. 188a, 1927.
41. W. H. KEESOM, Miss H. VAN DER HORST and K. W. TACONIS, *Commun.* No. 230d, 1934.
42. H. KAMERLINGH ONNES and W. HEUSE, *Commun.* No. 85, 1903.
43. H. KAMERLINGH ONNES and J. CLAY, *Commun.* No. 95b, 1906.
44. F. P. G. A. J. VAN AGT and H. KAMERLINGH ONNES, *Commun.* No. 176a, 1925.
45. L. HOLBORN und F. HENNING, *Ann. Physik* (4) 35, 761, 1911.
46. LO SURDO, *Atti Acad. Lincei, Rend. Sci. fis. (5a)* 30, (1), 85, 1921.
47. C. C. VAN VOORHIS, *Phys. Rev.* (2) 23, 557, 1924.
48. G. P. BAXTER and H. W. STARKWEATHER, *Proc. nat. Acad. U.S.A.* 11, 231, 1925; 12, 20, 1926.
49. G. P. BAXTER and H. W. STARKWEATHER, *Science* 68, 516, 1928; 73, 618, 1934.
50. F. PANETH und K. PETERS, *Z. physik. Chem.* B 1, 253, 1928.
51. W. F. GIAUQUE and D. P. MAC DOUGALL, *Am. chem. Soc.* 57, 1177, 1935.
52. N. EUMORFOPOULOS, *Proc. roy. Soc. London A* 90, 189, 1914.
53. P. G. CATH and H. KAMERLINGH ONNES, *Commun.* No. 152a, 1917.
54. H. KAMERLINGH ONNES and C. BRAAK, *Commun.* No. 101b, 1907.
55. J. PALACIOS, *Trab. Lab. Invest. fis., Madrid* No. 61; *An. Soc. esp. Fis. Quim* 17, 275, 1919.
56. W. H. KEESOM, Miss H. VAN DER HORST and K. W. TACONIS, *Commun.* No. 248a.
57. W. H. KEESOM, *Commun.* No. 195b, 1929.
58. H. KAMERLINGH ONNES, *Commun.* No. 27, 1896.
59. W. H. KEESOM and J. J. M. VAN SANTEN, *Commun.* No. 227b, 1933.
60. W. HEUSE, *Z. Phys.* 37, 157, 1926.
61. H. A. KUYPERS, *Isothermen van zuurstof bij lage temperaturen*, Proefschrift Leiden, 1924.

62. H. KAMERLINGH ONNES and C. BRAAK, Commun. No. 107a, 1908.
63. P. G. CATH, Commun. No. 152d, 1918.
64. F. HENNING, Ann. Physik (4) **43**, 282, 1914.
65. F. HENNING und W. HEUSE, Z. Phys. **23**, 105, 1924.
66. W. H. KEESOM and A. BIJL, Commun. No. 203a, 1929.
67. W. H. KEESOM, Miss H. VAN DER HORST and Miss A. F. J. JANSEN, Commun. No. 203b, 1929.
68. W. H. KEESOM and B. G. DAMMERS, Commun. No. 239d, 1935.



Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

