

De Compressibiliteit
van Waterstofdamf.

W. J. DE HAAS.

Diss Leiden

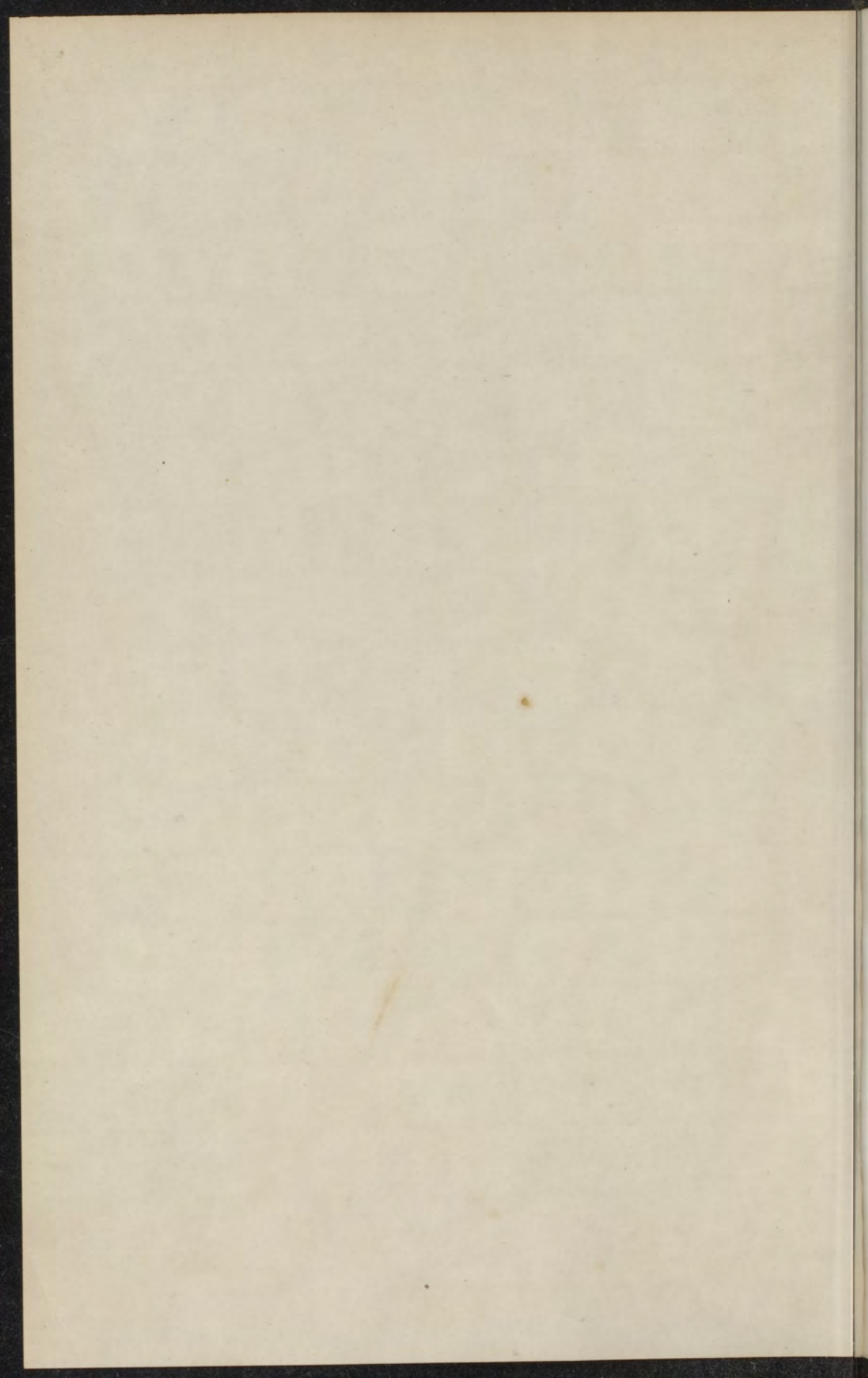
1912 nr 23

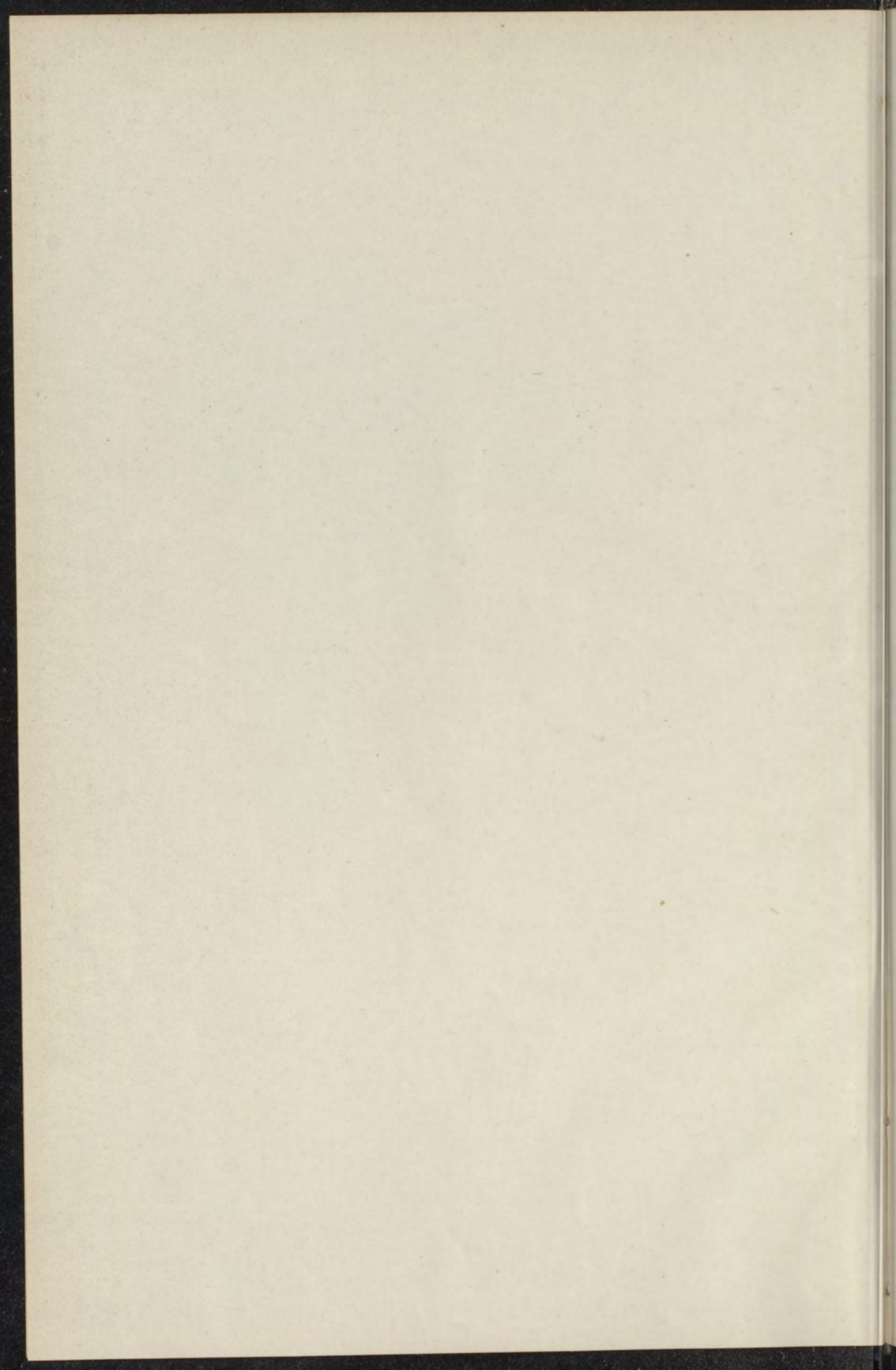
RIJSUNIVERSITEIT LEIDEN



0516 6256







Metingen over de compressibiliteit van waterstof,
in het bijzonder van waterstofdamp
bij en beneden het kookpunt.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ — EDUARD IJDO. — LEIDEN.

*
45794

Metingen over de compressibiliteit van waterstof,
in het bijzonder van waterstofdamp
bij en beneden het kookpunt.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. F. PIJPER,

HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

OP DONDERDAG 11 JULI 1912, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

WANDER JOHANNES DE HAAS,

GEBOREN TE LISSE.

LEIDEN,
EDUARD IJDO
1912.



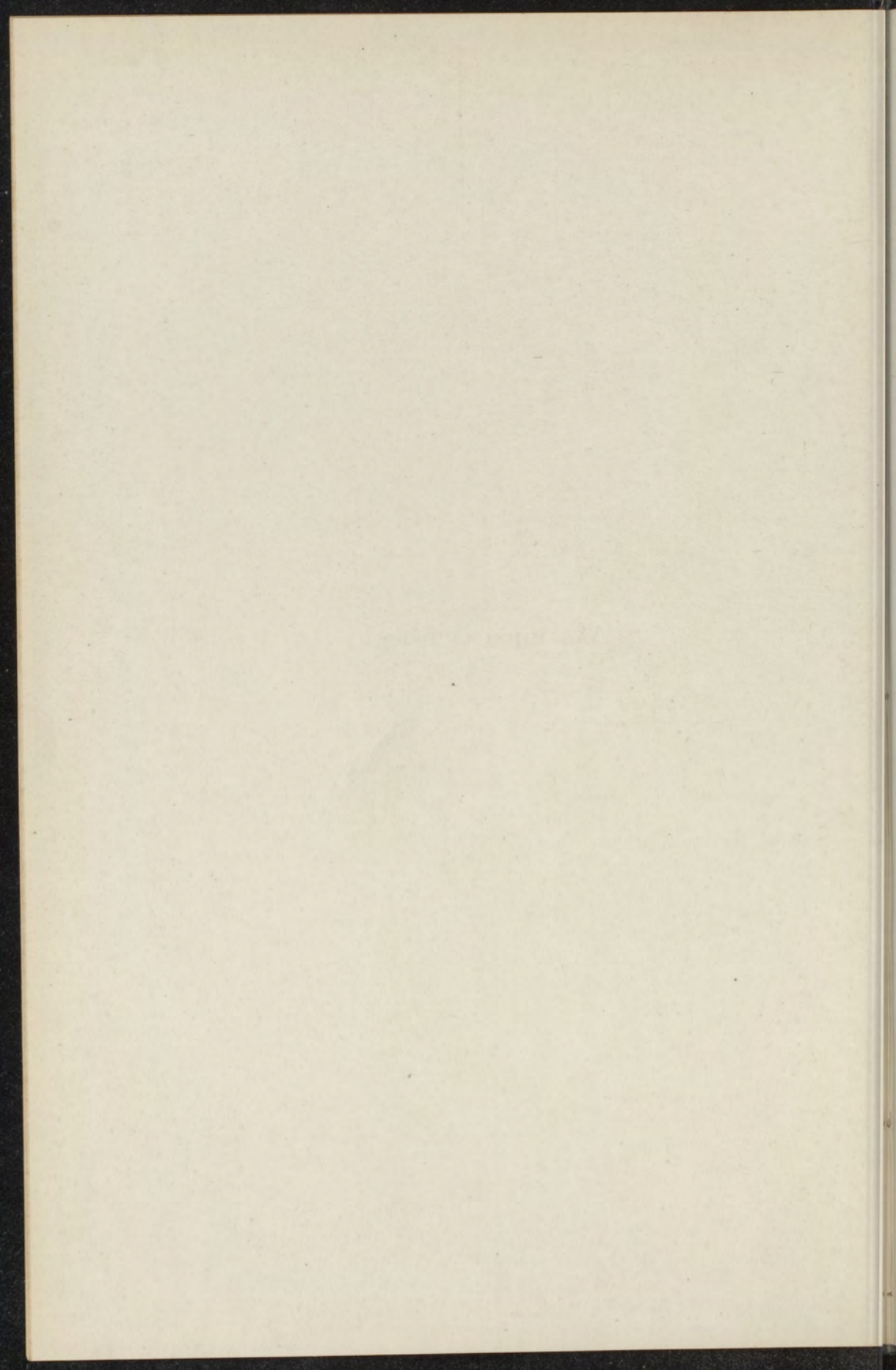
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

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



Faint, illegible text at the bottom of the page, likely bleed-through from the reverse side.

AAN MIJNE OUDERS.



Bij het voltooien van dit proefschrift betuig ik mijn hartelijken dank aan U, hoogleeraren en oud-hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit, onder wier leiding ik mijn studie mocht voltooien.

Uwe colleges in de theoretische natuurkunde, Hooggeleerde Lorentz, zullen, als aan allen, die het voorrecht hadden onder Uwe leiding te studeeren, mij onvergetelijk zijn.

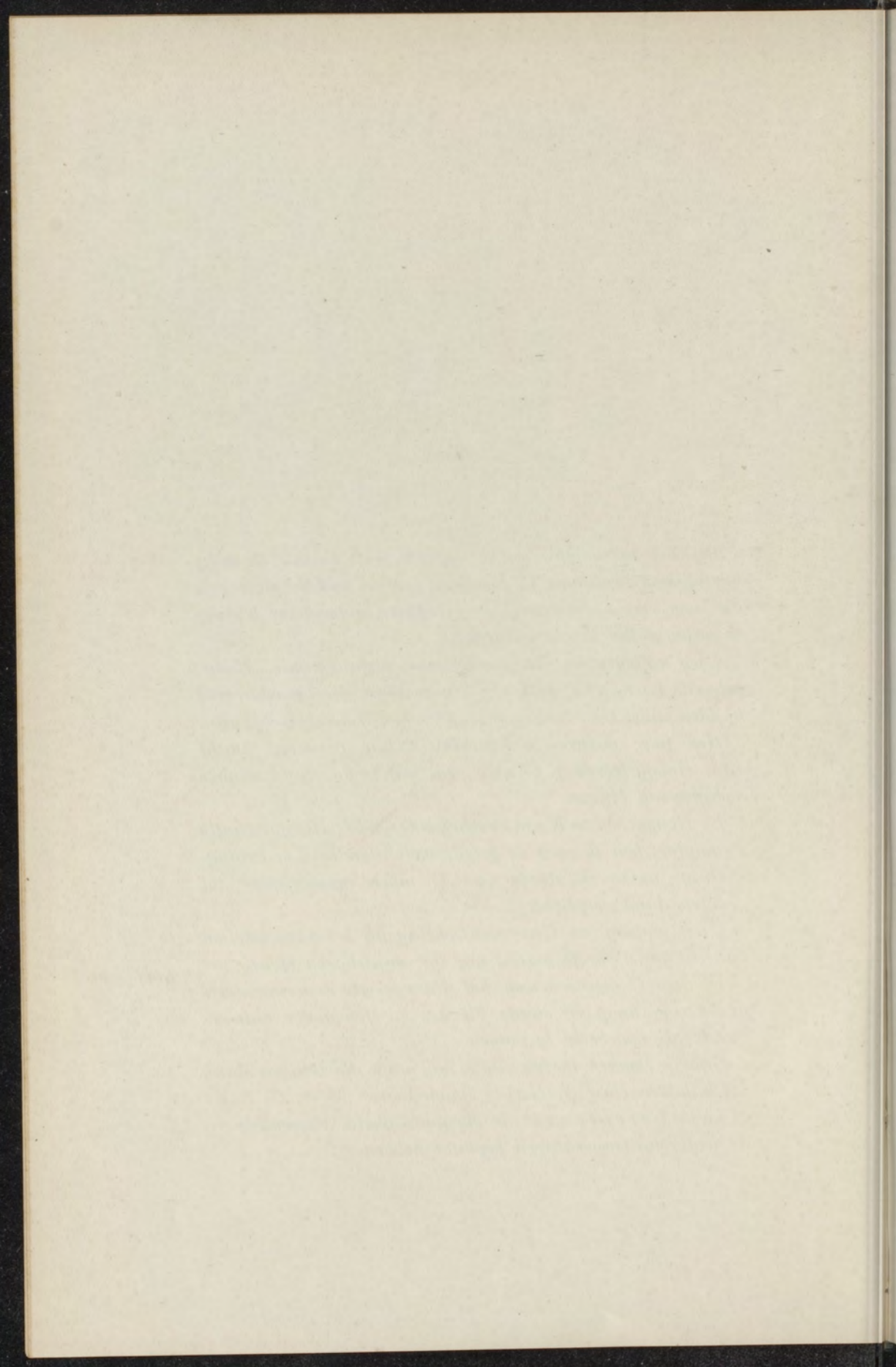
Het jaar gedurende hetwelk ik Uw assistent mocht zijn, Hooggeleerde Kuenen, zal mij in de aangenaamste herinnering blijven.

U, Hooggeleerde Kamerlingh Onnes, Hooggeschatte Promotor, ben ik voor de groote welwillendheid en belangstelling, welke ik steeds van U mocht ondervinden, tot grooten dank verplicht.

Uwe leiding en Uwe voorlichting bij het samenstellen van dit proefschrift waren mij tot onmisbaren steun.

De door U gewezen weg, het nauwgezette experimenteele onderzoek, hoop ik steeds bij het beoefenen der natuurkunde als voorbeeld te volgen.

Gaarne spreek ik ten slotte nog mijn hartelijken dank uit aan den Heer G. Holst zoomede aan Mevr. G. L. de Haas—Lorentz voor de zorgvuldigheid, waarmede zij de waterstoftemperaturen bepaald hebben.



INHOUD.

	Bladz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I.	
De inrichting der proeven.	8
HOOFDSTUK II.	
De calibraties	26
HOOFDSTUK III.	
Correcties en nauwkeurigheid	35
HOOFDSTUK IV.	
Het drukevenwicht	56
HOOFDSTUK V.	
De compressibiliteit van waterstof bij 20° Celsius	69
HOOFDSTUK VI.	
De compressibiliteit van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt	76
STELLINGEN	99

THE
STANDARD

The Standard is published weekly, except on
Sundays and public holidays. It is
published by the Standard Printing Co.,
10, South Street, Singapore.

Subscription

Subscriptions are accepted on a yearly basis.
The price of the Standard is
\$1.00 per annum in advance.
Single copies are available for
\$0.10 each.

Advertisements are accepted on a
contract basis. The price of
advertising space is \$1.00 per
line per week.

The Standard is published by the
Standard Printing Co., 10, South
Street, Singapore.

INLEIDING.

De onderzoekingen, over welke dit proefschrift handelt ¹⁾, hadden tot hoofddoel de compressibiliteit te bepalen van waterstof in den damptoestand over het temperatuurgebied tusschen het kookpunt en het smeltpunt. Deze grootheid is van veel belang voor de kennis der toestandsvergelijking.

In het beschouwde gebied kan de empirische toestandsvergelijking met voldoende nauwkeurigheid worden voorgesteld door de drie eerste termen van het polynoom, waarmede men haar in het algemeen kan uitdrukken. Zij gaat dus over in

$$p v = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \right).$$

Hierin is p de druk, v het volume der hoeveelheid, waarop de vergelijking betrekking heeft, $A = A_0 \frac{T}{T_0^{\circ}c}$, waarin A_0 een konstante en T de absolute temperatuur aanduidt. B en C zijn meer samengestelde temperatuurfunctie's, die de tweede en derde viriaalcoëfficiënt genoemd worden.

Men mag (zie Hoofdstuk V) aannemen, dat de wet der overeenstemmende toestanden voor waterstof, in vergelijking met andere stoffen, ofschoon niet streng, toch met voldoende nauwkeurigheid geldt om den derden term in eerste benadering als eene door genoemde wet bepaalde correctie,

¹⁾ In dit proefschrift zijn tevens verwerkt eenige in de Zittingsverslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen verschenen mededeelingen, welke gedeeltelijk samen met Prof. Kamerlingh Onnes aangeboden werden.

te behandelen. De uitkomst der waarnemingen zal dan leiden tot

$$(pv)_{corr} = A \left(1 + \frac{B}{v} \right).$$

Het onderzoek der compressibiliteit van waterstofdamp kan dus even goed het onderzoek van den tweeden viriaalcoëfficiënt bij de zeer lage temperaturen, welke wij op het oog hebben, genoemd worden. De volgende overwegingen kunnen de belangrijkheid van de kennis van dezen viriaalcoëfficiënt in het licht stellen.

De theoretische beschouwingen over den invloed der botsingen der molekulen op de eigenschappen van gassen en dampen worden zeer vereenvoudigd, wanneer men telkens slechts op het samenkomen van twee molekulen behoeft te letten en de mogelijke nabijheid van andere mag verwaarloozen, m. a. w. wanneer het systeem van gasmolekulen zich in den toestand bevindt, die *Reinganum* den planetarischen genoemd heeft. Daar door vele proeven bewezen is, dat voor zeer groote waarden van v

$$pv = A,$$

zal voor den planetarischen toestand de vergelijking in den laatstgegeven vorm gelden. De afwijking van de wet van *Boyle-Charles* zal hier dus door den tweeden viriaalcoëfficiënt worden bepaald. Zooals boven reeds terloops vermeld werd, kan men dezen coëfficiënt met proeven bij grootere dichtheden dan met den planetarischen toestand overeenkomen bepalen, daar dan toch de derde term slechts als correctieterm ontleend aan de wet der overeenstemmende toestanden in rekening gebracht behoeft te worden. Dit is een groot voordeel, daar op deze wijze in deze bepalingen een veel grootere nauwkeurigheid bereikt kan worden, dan het geval zou zijn, wanneer men moest werken met gassen in den zeer verdunden planetarischen toestand.

Met een enkel woord zij er nog op gewezen, dat de

tweede viriaalcoëfficiënt een groote rol speelt bij afleidingen over allerlei verschijnselen, waarbij de werkingen, die optreden, wanneer twee molekulen in elkaars nabijheid komen, in aanmerking moeten worden genomen, zooals bv. de wrijving en warmtegeleiding. Anderzijds staan deze werkingen weder in verband met eigenaardigheden, die bv. tot uiting komen in de specifieke warmte, de dielectriciteitskonstante, de doordringbaarheid voor stralen enz.

Dat het uit theoretisch oogpunt van groot gewicht moet zijn de functie \mathfrak{z} , die met de wetten voor al deze verschijnselen in verband staat, over een zoo groot mogelijk gebied der onafhankelijke veranderlijke te kennen, is duidelijk. En het onderzoek van waterstof belooft in dit opzicht uit experimenteel oogpunt het meest tot die kennis bij te kunnen dragen, gelijk uit eene overweging op grond der wet der overeenstemmende toestanden kan blijken.

Wij keeren daartoe tot de na den tweeden term afgebroken toestandsvergelijking terug.

In gereduceerden vorm geschreven, d. w. z. met

$$p = \frac{p}{p_k}; \quad t = \frac{T}{T_k}; \quad v = \frac{v}{v_k},$$

waarin p_k , T_k , v_k de kritische grootheden voorstellen. wordt zij

$$pv_{corr} = K_4 t \left(1 + K_4 \frac{\mathfrak{z}}{v} \right).$$

Hierin is K_4 een volgens de wet der overeenstemmende toestanden voor alle stoffen gelijke konstante, \mathfrak{z} is om dezelfde reden voor alle stoffen dezelfde functie van t . Volgens deze wet komt het bij het experimenteele onderzoek er dus op aan een stof te kiezen, bij welke men een groot gebied van gereduceerde temperaturen kan verwezenlijken. Zulk een stof is waterstof.

Bij gewone temperatuur is t hiervoor reeds bijna 10 en nauwkeurige waarnemingen zijn bv. door A m a g a t nog verricht bij $t = 16$ ongeveer. Dezelfde gereduceerde tempera-

turen worden zelfs bij een zoo vluchtige stof als koolzuur eerst bij 3000 en 5000 graad C bereikt, dus bij temperaturen, waarbij proeven over compressibiliteit niet mogelijk zijn.

Door de uitwerking van methoden, die mogelijk gemaakt hebben om in zoo ruime mate als voor uitgebreide nauwkeurige waarnemingsreeksen noodig is, over baden van vloeibare waterstof te beschikken, waarin de temperatuur tot op 0.01 graad C standvastig en gelijkmatig gehouden kan worden, is men in staat met waterstof de gereduceerde temperatuur van ongeveer $t = 0,5$ te bereiken, die lager is dan de gereduceerde temperaturen waarbij tot nog toe *B*-bepalingen voor andere stoffen verricht zijn. Zooals wij zullen zien, zijn bij deze temperatuur *B*-bepalingen bij waterstof nog zeer goed mogelijk.

Alleen helium is wat uitgestrektheid van experimenteel beschikbaar temperatuurgebied betreft met waterstof te vergelijken. Maar het behoeft geen betoog, dat het voorloopig nog zeer moeilijk zal zijn hier tot de nauwkeurigheid te komen, die bij waterstof reeds binnen ons bereik ligt. Het voordeel, dat het onderzoek van waterstof oplevert, springt in het oog, wanneer het noodig is een groot gebied van gereduceerde temperaturen met eenzelfde stof te omvatten. En dat dit het geval is blijkt alweer uit een beschouwing over de wet der overeenstemmende toestanden, waarbij wij nu op de afwijkingen ervan moeten gaan letten. Immers, wanneer deze wet, al was het dan ook maar alleen voor de normale stoffen, streng gold, zou men het geheele gereduceerde temperatuurgebied kunnen verdeelen in een reeks van stukken, die ieder voor één van een reeks stoffen met opklimmende kritische temperaturen het voor nauwkeurige proeven het meest geschikte gebied van absolute temperatuur bevatten. Door aaneenvoeging van wat elke stof op haar gebied omtrent *B* leert, zou dan het geheele beeld van de verandering van β met de gereduceerde temperaturen (of van *B* met de gewone temperaturen) verkregen worden.

Inderdaad wordt op deze wijze te werk gegaan, wanneer men tot een gemiddelde gereduceerde empirische toestandsvergelijking wil komen.

Denkt men zich daarbij \mathfrak{B} als ordinaat in functie van t als abscis uitgezet, dan verkrijgt men op de zoeven aangegeven wijze een reeks van stukken van krommen, door welke gezamenlijk men een over het heele temperatuurgebied loopende kromme kan trekken. Nu de wet der overeenstemmende toestanden alleen bij benadering geldt en de systematische afwijkingen der stoffen van elkander niet bekend zijn, wijken de verschillende stukken van de genoemde krommen noodzakelijk af van de als gemiddelde kromme getrokken lijn, op dezelfde wijze als dit het geval zou zijn, wanneer men door een reeks van opeenvolgende rechte lijntjes van verschillende helling een gemiddelde kromme trok en kan men uit den loop van één der stukken van een stof niet besluiten tot den loop van het stuk van een andere stof in een ander gebied.

Het is dus van het grootste belang althans voor een enkele stof — en wij hebben gezien, dat daartoe voorloopig alleen van waterstof sprake kan zijn — het verloop van \mathfrak{B} met t over een uitgestrekt gebied van t te kennen. Hiervan kan dan uitgegaan worden om de systematische afwijkingen van andere stoffen ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden tot uitdrukking te brengen. Deze staan o. a. in verband met de samengesteldheid van het molekuul en met de waarde der kritische temperatuur. Van veel waarde kunnen daarbij, dus om door vergelijking met de B van waterstof deze twee invloeden van elkaar te scheiden, de gegevens over argon en neon worden, waaraan op het Leidsche laboratorium gewerkt wordt.

Reeds voor een groot deel van den gastoestand is ons de toestandsvergelijking van waterstof bekend. Van de onderzoekingen, die hiertoe bijdroegen, mogen hier de volgende vermeld worden:

Kamerlingh Onnes en Braak. Comm.¹⁾ n^os 97a, 99a, 100a.

Kamerlingh Onnes en Hyndman. Comm. n^o. 78.

Schalkwijk. Comm. n^o 70, Dissertatie Leiden.

Witkowski. Anzeiger der Akad. d. Wissensch. Krakau 1905 p. 305.

Regnault. Mém. de l'Inst. de France XXI.

Amagat. Ann. de Ch. et de Phys. 6^e Sér. t. XXIX 1893.

Leduc en Sacerdote. Recherches sur les gaz. 1898.

Rayleigh. Roc. Roy. Soc LIII 1893 p 134, Scient. Papers IV p. 39.

Chappuis. Nouv études sur les therm. à gaz.

Het onderzoek van Kamerlingh Onnes en Braak heeft ons tot ongeveer $t = 2,2$ gebracht.

Toch kan men nog altijd voor waterstof niet een speciale empirische toestandsvergelijking opstellen, die den geheelen gas- en damptoestand omvat, al was het alleen maar, omdat de kritische gegevens van waterstof nog niet geheel vast staan²⁾).

De gegevens van B van $t = 17$ tot $t = 2,2$ schijnen echter niet veel te wenschen over te laten. Aan dit gebied voegen nu de compressibiliteitsbepalingen de kennis van B toe ongeveer van $t = 0,7$ tot $t = 0,5$, zoodat nu in hoofdzaak B van $t = 17$ tot $t = 0,5$ bekend is. Voorhands schijnt dit voor theoretische beschouwingen voldoende te zijn, al blijft natuurlijk een nauwkeuriger bepaling van B bij deze laagste temperaturen, dan ons bij deze eerste poging gelukte, wenschelijk.

Bij deze eerste bepaling moest vooral de methode met

¹⁾ Zie de noot op p. 9.

²⁾ Het schijnt nu gelukt de voor bepalingen als die van de kritische temperatuur van waterstof zoo goed als onmisbaren cryostaat te construeeren.

(Zie een eerlang te verschijnen mededeeling van Kamerlingh Onnes en Crommelin over de kritische temperatuur van neon)

bijzondere zorg nagegaan worden. Wat de volume- en drukmeting betreft, is dit zonder twijfel voldoende geschied, zoodat slechts nog zeer kleine fouten overbleven. Wat de mate van zekerheid in de temperatuurbepaling betreft, zoo hebben de proeven verschillende vragen opgeworpen, waarvan de behandeling aan een nader onderzoek dient vooraf te gaan. (Zie Hoofdstuk VI § 3). Deze discussie zou echter buiten de grenzen van deze dissertatie vallen.

Intusschen hebben de metingen reeds het middel gegeven om de correcties van den internationalen waterstofthermometer tot de absolute schaal, die tot nog toe slechts tot -217° C op experimenteele gronden konden worden aangegeven, ook tot -257° C te bepalen, waarmede, daar bij nog lagere temperaturen wel altijd op den heliumthermometer zal worden overgegaan, die correctie voor het geheele gebied der lage temperaturen gevonden is.

Het maken van de gevolgtrekkingen uit de voor *B* gevonden waarden ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden, die boven met een enkel woord werden aangeduid, heb ik gemeend tot eene latere publicatie te moeten uitstellen.

Wat de verdeeling van dit proefschrift betreft, zoo zijn Hoofdstuk I, II, III en IV geheel aan de zoeven besproken studiën omtrent de methode gewijd. Hoofdstuk V bevat de bepaling van de compressibiliteit bij de gewone temperatuur en de vergelijking met de uitkomsten bij die temperatuur verkregen door Chappuis, Leduc en Rayleigh, welke tegelijk eene contrôle van de gevolgde methode voor druk- en volumebepaling opleveren. In Hoofdstuk VI eindelijk worden de metingen bij de lage temperaturen medegedeeld en de gang der waarnemingen met een uitgewerkt voorbeeld verduidelijkt.

HOOFDSTUK I.

De inrichting der proeven.

§ 1. *Beschrijving van het toestel. De volumenometer.*

De bij de onderzoekingen over de samendrukbaarheid van dampen van waterstof gebruikte inrichting bestaat uit de volgende hoofdtoestellen (waarvoor naar Fig. 1 verwezen kan worden):

- 1^o. een volumenometer van $\pm 1280 \text{ cM}^3$. inhoud met
- 2^o. een manometer (*Man.*) en
- 3^o. een hulpreservoir; verder
- 4^o. een aan den volumenometer door middel van een glazen en stalen capillair *g* verbonden piezometer *f* (inhoud $\pm 110 \text{ cM}^3$),
- 5^o. een met den manometer verbonden barometer (*Bar.*),
- 6^o. het reservoir *Z*₁.

De volumenometer dient om de hoeveelheden gas te meten, die aanwezig zijn in den op lage temperatuur gebrachten piezometer, wanneer deze bij den telkens gekozen druk met den volumenometer in drukevenwicht is gekomen. Tevens wordt de evenwichtsdruk in den volumenometer bepaald.

De volumenometer met toebehooren werd, afgezien van verschillende opvolgende verbeteringen, die gedeeltelijk voor het onderzoek van de compressibiliteit van waterstof

aangebracht zijn ¹⁾, ingericht door Kamerlingh Onnes en Hyndman en heeft gediend voor de onderzoekingen van Keesom, Kamerlingh Onnes en Zakrzewski en Mathias en Kamerlingh Onnes.

Volledigheidshalve zij de eigenlijke volumemeter hieronder in het kort beschreven.

Zooals Fig 1 aangeeft bestaat deze uit vijf groote glazen bollen, ieder een inhoud bezittende van ongeveer 250 cm³. en een klein glazen hulpbolletje I' Het kleine hulpbolletje dient om de schadelijke volumina te calibreeren langs volumetrischen weg en kleine hoeveelheden gas, die bij verschillende bewerkingen kunnen overblijven, te meten

De verschillende vermelde bollen zijn onderling verbonden door de cilindrische halsjes m_0 , m_1 , enz. Zoowel de bollen als de halsjes zijn zorgvuldig met kwik gecalibreerd. Onderaan den volumemeter bevindt zich de luchtvangter ϵb_0 . Bovenaan vernauwt zich het halsje m_0 tot een vrij wijde glazen capillaire buis welke zich T-vormig vertakt en in iederen tak voorzien is van een glazen kraan k_1 , k_3 . Het glazen toestel is in zijn geheel gevat in een koperen kast.

Om het geheele glazen apparaat, dat vooral als het geheel met kwik gevuld staat vrij stevig gestut moet zijn, breekvrij te dragen, is de buis beneden m_5 een weinig bolvormig opgeblazen. Stevige caoutchoucplaten omsluiten dit opgeblazen gedeelte knellend (Zie Comm. n^o. 84).

De koperen kast dient behalve tot steun van den volumemeter tot watermantel en is daartoe voorzien van een koperen toevoerkraan en een afvoerpijp. Het licht valt in de kast door de raampjes. Deze raampjes bestaan uit stukken spiegelglas welke door middel van stevig koperen

¹⁾ Zie E. Mathias en H. Kamerlingh Onnes. Comm. n^o. 117 en W. J. de Haas Comm. n^o. 121.

In deze en volgende aanhalingen is Comm. een afkorting voor: Communications from the physical laboratory at the university of Leiden. Dit zijn vertalingen van de in de Zittingsverslagen van de Kon. Akad. verschenen mededeelingen van dezelfde nummers.

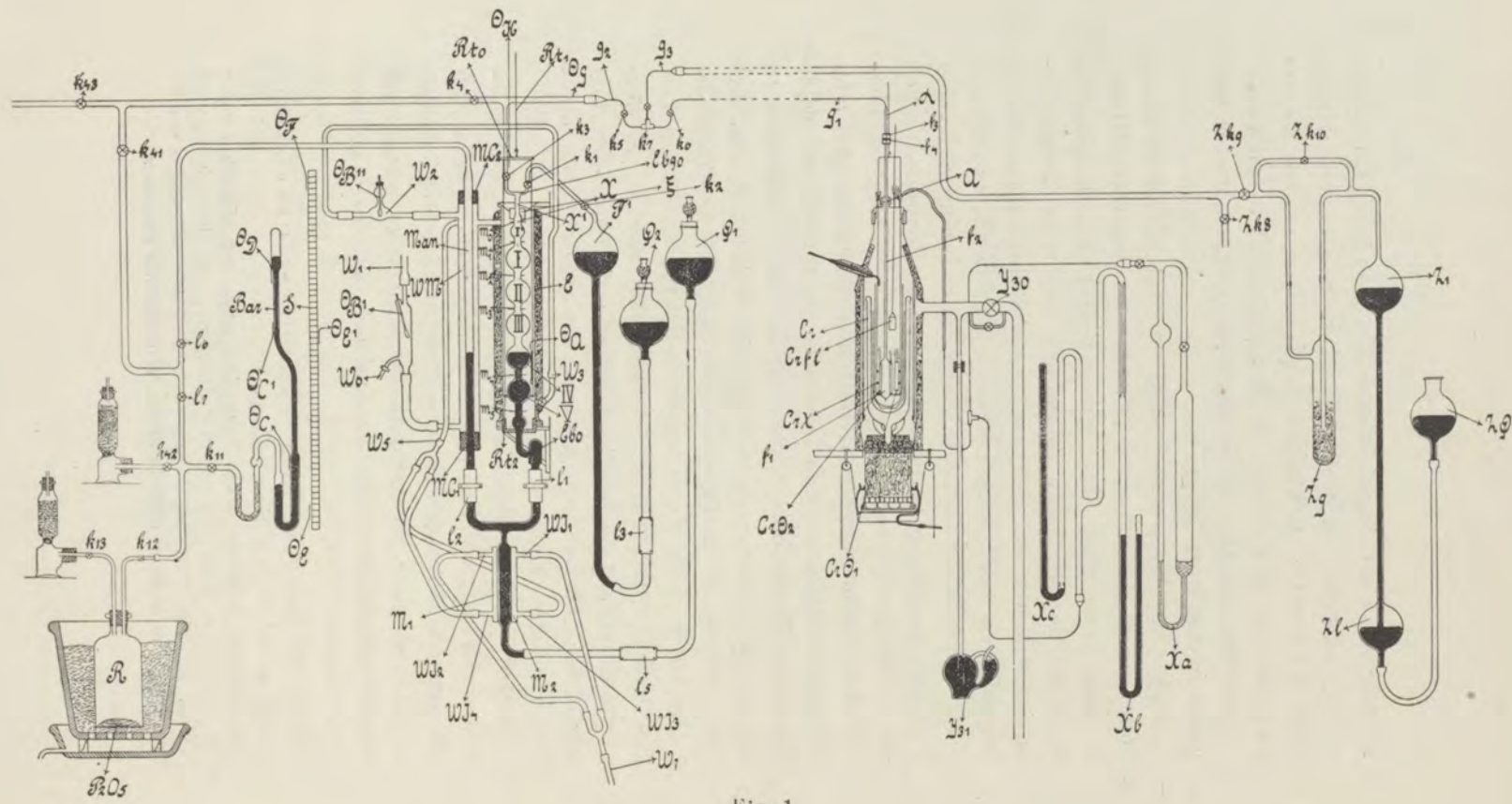


Fig. 1.

lijsten ieder door een 10-tal schroeven op analoge flensen stevig vastgezet kunnen worden. De flensen zijn te voren volkomen glad gemaakt door erop gesmolten piceine met een warme glazen plaat glad te strijken. De spiegelglazen, welke onveranderlijk en derhalve stevig moeten worden aangebracht ter vermijding van optische fouten, moeten zeer voorzichtig worden opgeschroefd, daar men bij een niet volkomen gelijkmatig aanzetten van alle schroeven geneigd is te losse schroeven te veel aan te zetten, waardoor andere schroeven weer losraken en zoo bij wisselende vervorming zeer gemakkelijk het glas door de ontstane spanningen breekt.

De koperen kast wordt in zijn geheel gedragen door een zwaar houten statief en van boven omvat door een koperen band welke aan het houten statief bevestigd is. Een ongeveer 4 mM. dikke wigvormig uitgewalste messingdraad kan tusschen dezen band en de koperen kast meer of minder ver ingeschoven worden. Zodoende kan men zorgdragen dat de glazen venstertjes (bij in- en uitvloeien van kwik uit den volumemeter blijkt de stand van het toestel ten opzichte van de vertikaal zich eenigszins te wijzigen) steeds denzelfden stand ten opzichte van de vertikaal hebben. Voor verdere bijzonderheden zij verwezen naar Hoofdstuk III.

§ 2. *De verlichting.*

Daar bij het onderzoek in deze dissertatie behandeld dikwijls kleine drukken met groote nauwkeurigheid moesten worden afgelezen, vereischte de verlichting vooral van de kwikmenisci in de halsjes m_0 , m_1 , m_2 enz. veel zorg. Daartoe werden een aantal gloeilampjes, één achter ieder halsje, in serie achter den volumemeter opgesteld. Deze lampjes konden door een in het bereik van den waarnemer zich bevindenden schakelaar gemakkelijk ontstoken worden.

Tusschen deze lampjes en den volumemetermantel is

een dubbel scherm met in elk der schermen een spleet beweegbaar aangebracht, welke dubbele spleet telkens zoo wordt ingesteld dat de af te lezen meniscus als schaduwbeeld verschijnt. Ter vermindering van valsche reflexen is deze dubbele spleet zoo geconstrueerd, dat slechts een door de op eenige centimeters zich van elkaar bevindende spleten, begrensde smalle vrijwel horizontale lichtbundel op de achterzijde van de menisci valt. Om te voorkomen dat de gloeidraad van de verlichtende lamp zelve of als reflex gezien wordt, is deze spleetinrichting bovendien bedekt met een stukje matglas.

Deze verlichting der menisci heeft mij steeds voldaan, schoon diffuus daglicht wellicht gewenschter ware. Ongeukkigwijls was dit nooit te gebruiken in verband met de opstelling van het apparaat en doordat het te duister was in de koperen kast, wat het gevolg was van de wijze waarop deze was geconstrueerd. Van de aflezing der menisci met behulp der beelden van daarin spiegelende voorwerpen, zooals die bv. door Schalkwijk werd toegepast, kon derhalve geen gebruik gemaakt worden.

§ 3. *Algemeene opmerkingen.*

Gelijk in § 1 sub 2^o vermeld werd is met den volumemeter vast verbonden een reservoir F_1 . Voor de onderhavige proeven was verder aangebracht een reservoir Z_1 . Dit diende ter berging van het gebruikte gas en kon wegens zijn groote afmetingen nog een aanzienlijke hoeveelheid gas in overschot bevatten, zoodat steeds voldoende hiervan aanwezig was om vóór de metingen met zuiver gas uit te spoelen. Gebruikt werd gedistilleerde waterstof. Bij het vullen werd het hiervoor gebruikte hulptoestel met behulp van een slijpstuk aan een tap aan k_8 gezet. Van eene beschrijving van dit hulptoestel kan hier worden afgezien, daar dit reeds ter anderer plaatse uitvoerig geschied is. (Zie Comm. n^o. 94e, § 2).

Vóór de vulling plaats greep, werd zorg gedragen het

gansche toestel, zooals dit in Fig. 1 schematisch afgebeeld staat, na sluiting van L_7 door de naar een Toeplerpomp voerende kraan k_{43} zorgvuldig te evacueeren.

Opgemerkt dient hierbij te worden dat het gansche apparaat van glas aan elkaar geblazen is. Slechts de kranen k_5 , k_6 en k_7 zijn stalen drukkransen. De van deze kranen voerende stalen capillairen zijn met overzetsdoppen door middel van een goed soort lak aan het glazen gedeelte van het toestel gekit. Over de verbinding van k_6 met het einde van den piezometersteel zal later gehandeld worden. De drie stalen kranen zijn voorzien van pakkingen bestaande uit goed uitgezochte en zorgvuldig gesneden Spaansche kurken. De pakkingen en punten der kranen werden op afsluiting onder water onderzocht. Gedurende een half uur aan eene spanning van 50 atmosfeer blootgesteld vertoonden zij geen spoor van lekken. Om het vacuum in het toestel zoo hoog mogelijk op te voeren, hetgeen met het oog op eene volkomen verwijdering der vocht- en luchtlaag van den glaswand wenschelijk is, werd de volgende kunstgreep gebruikt. Het kwik in den volumometer, manometer en in de reservoirs F_1 en Z_1 werd zoo hoog mogelijk opgevoerd, vervolgens vacuum gepompt, en daarna werden alle kwikmassa's in hun laagsten stand gebracht. Door deze in zekeren zin Babinetsche werkingswijze werd het vacuum zeer hard.

Ter beoordeeling van de afsluiting van het gansche apparaat tegen de atmosfeer diene, dat, nadat het toestel een 10-tal dagen luchtledig gestaan had, een bel ingelekt was van $\pm 30 \text{ mM}^3$ onder een druk van 1 cM. Dit geeft, het volume van het geheele toestel ten ruwste 3 L. stellend, eene spanning van 10^{-4} mM. Deze bel werd weggepompt, het toestel herhaaldelijk gespoeld met waterstof en luchtledig gemaakt en daarna definitief gevuld. Er werd zorg gedragen, dat het gas in het toestel gedurende de onderzoeksperiode steeds onder een kleinen overdruk tegen de atmosfeer stond.

Vatten wij den draad van het bovenbesprokene weder op en beschouwen wij het reservoir Z_1 . Zooals in Fig. 1 te zien is kan het gas vanuit dit reservoir naar het toestel stroomen langs den weg Zk_{10} , Zk_9 of door het met glaswol gevulde vat Zg naar Zk_9 . Het doel van deze inrichting is het gas te drogen en van mogelijke vetdampen bevrijden alvorens het, na gebruik door kraan k_9 en k_{10} in Z_1 opgeborgen zijnde, weer in het toestel toegelaten wordt. Zg wordt dan gedompeld in een Dewarsch vat met vloeibare lucht Vóór de experimenten aanvingen was de glaswol in Zg verzadigd met waterstof. Zg werd bij het evacueeren flink verwarmd met een Bunsenvlam. Bij het spoelen met waterstof stond Zg daarentegen in vloeibare lucht. Deze handelwijze werd eenige malen herhaald. Ik heb opgemerkt dat de glaswol zich bij verhitten met de Bunsenvlam violet kleurde. De redenen waarom dit geschiedt zijn mij niet duidelijk.

Vermelden wij ten slotte, dat tusschen het reservoir Z_1 en de kwikpeer ZQ een luchtvangter Zl aangebracht is.

Keeren we terug tot het reeds vermelde reservoir F_1 dat vast aan den volumemeter verbonden is. Dit is (evenals Z_1 ongeveer 2 L. groot) door kraan k_2 en k_1 met den volumemeter verbonden en dient in den regel om eene bepaalde hoeveelheid nader in den volumemeter gemeten of te meten gas tijdelijk te bergen, o. a. ook om gedurende de metingen de massa van het gas in volumemeter en piezometer f naar willekeur te vergrooten of te verkleinen, zonder dat men de contróle, die de meting van de totale hoeveelheid gas in volumemeter, piezometer en F_1 vóór en na de proef oplevert, behoeft prijs te geven. Het telkens veranderen van de bij de meting gebruikte gasmassa was eene noodzakelijkheid daar, wanneer bv. op denzelfden dag gemeten werd bij -255 graad C. en -258 graad C. ter voorkoming van condensatie bij de laagste temperatuur de massa van het gas noodzakelijkerwijs verkleind moest worden.

k_1 en k_3 werden dan gesloten, een zekere van tevoren ongeveer berekende hoeveelheid gas in den volumemeter afgemeten, k_3 geopend, het gas ten deele in F_1 gedreven, k_3 gesloten, en de resteerende hoeveelheid in den volumemeter nagemeten. Dergelijke veranderingen van normaalvolume kwamen herhaaldelijk voor. Toen Z_1 onder de proeven in het ongereede geraakte en bovendien de hulpcompressor die bij de proeven van Kamerlingh Onnes en Mathias dienst deed niet ter beschikking stond, werd van F_1 partij getrokken om al het voor de proeven gebruikte gas te bewaren, waardoor echter over F_1 bij de metingen minder vrij beschikt kon worden en veelal niet, zooals voor het snel bereiken van het druk-evenwicht anders het meest gewenscht is, op halsje m_1 kon worden ingesteld.

§ 4. *De drukmeting.*

Beschouwen wij nu het toestel in zijn geheel, na de vulling. Gesloten zijn de kranen k_7 , k_{43} , k_{42} en k_{43} . Ten dienste staan ter meting van den druk de manometer *Man.* en de barometer *Bar.* (Fig. 1). De barometer is met zorgvuldig uitgekookt kwik gevuld, een luchtvanger — niet op de tekening aangegeven — is aangebracht, eveneens een *U*-buis met stukjes kali gevuld. In Fig. 1 is links de ijspot *R* geteekend.

Het groote nut van deze kunstmatige atmosfeer en het voordeel boven een open barometer (zie Chappuis, *Nouv. recherc. sur les therm. à gaz*) is reeds herhaaldelijk beschreven (Comm. n^o. 60). Hier zij derhalve met deze vermelding volstaan.

De manometer *Man.* is door een watermantel omgeven *WM.* (Zie voor de afleescorrecties door dezen mantel en door den volumemetermantel Hoofdstuk III). De manometerbuiswijdte is tamelijk groot gekozen (19 mM.) zoodat de capillairecorrecties klein blijven. Pompt men via l_6 , k_{41} en k_{43} (na sluiting van l_7 en k_4) den manometer luchtledig, zoo kan

deze als barometer gebruikt worden. Dit is inderdaad vaak geschied. De lage drukken beneden $\frac{1}{2}$ atmosfeer zijn alle op deze wijze bepaald. Dat de kwikmenisci op de gebruikelijke wijze afgelezen werden, d.w.z. volumetermeniscus, manometermeniscus, barometermeniscus, onder, boven en weer terug gaf een tijdsbesparing van 4 aflezingen. Bovendien wordt de waarschijnlijke afleesfout $\frac{1}{2}$ -maal zoo klein.

Boven 1 atmosfeer werd de barometer gebruikt gecombineerd met den manometer; het is duidelijk dat dit ook bij kleinere drukken moet geschieden, wanneer het kwik in den volumeter in een der halsjes m_0 , m_1 , m_2 staat.

In het algemeen heeft door deze inrichting het systeem wat de keuze van het drukgebied betreft zeer aan „elasticiteit” gewonnen, eene elasticiteit die bij andere dergelijke toestellen (Leduc, Bestelmeyer en Valentin, Chappuis) in mindere mate aanwezig is en bij het apparaat van Rayleigh wegens den aard der bepalingen die daarmee beoogd worden geheel ontbreekt. Toch is eene dergelijke elasticiteit van groot gemak, daar men bij een niet te hoog toestel en derhalve niet te grooten kathetometer toch vrij groote drukken kan bereiken, terwijl tevens hinderlijke omstandigheden (bv. het stooten op elkaar van de vrij hooge T -stukken waar de kijkers van den kathetometer op rusten) geëlimineerd worden.

De aflezingen geschieden met een zeer goeden kathetometer van de Société Genevoise met drie kijkers, ieder voorzien van een micrometer en een nonius. Voor de waarneming met de oculairmicrometers dient een zeer nauwkeurig verdeelde schaal. (Zie Comm. n^o. 60 en verder Hoofdstuk VI).

Op eene bijzonderheid bij de drukmeting zij nog gewezen. Soms moesten zeer lage drukken gemeten worden. De laagste gemeten druk vorderde eene instelling op scherpje m_4 bij -257 graad C. De druk bedroeg 5 cM. kwik. Het is duidelijk dat bij dergelijke lage drukkingen een sterke disharmonie bestaat tusschen de nauwkeurigheid van de volumemeting in

de pv bepaling en de nauwkeurigheid waarmede men de p bepalen kan. Beschouwen we het geval nader. De fouten in de bepalingen der pv 's zijn ten deele procentische (calibratiefouten, uitzakkingsfouten, temperatuurfouten in het volume, temperatuurfouten in den kwikdruk en de meetstaaf, invloed van de zwaartekracht enz.) ten deele absolute fouten. Onder deze laatste versta ik fouten in het meniscusvolume, capillairdepressiefouten, fouten van den kathetometer, persoonlijke fouten van den waarnemer enz., in het algemeen die welke niet evenredig zijn aan het gemeten volume of de lengte van de kwikkolom. Men zal de grootste nauwkeurigheid bereiken, indien, de absolute fout waaronder men niet komt in druk en volume δ_1 en δ_2 noemend, $\frac{\delta_1}{p} = \frac{\delta_2}{v}$.

Dit is gemakkelijk in te zien, immers we verkrijgen uit onze waarnemingen

$$(p + \delta_1) (v + \delta_2).$$

Het is er om te doen $\frac{v\delta_1 + p\delta_2}{pv}$ tot een minimum te maken of daar $pv = C$

$$v\delta_1 + p\delta_2 = \text{min.}$$

Derhalve $\delta_1 dv + \delta_2 dp = 0$;

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\delta_2}{\delta_1}$$

maar daar $v dp + p dv = 0$,

$$\text{volgt } \frac{\delta_2}{v} = \frac{\delta_1}{p}.$$

Aan een voorbeeld toegelicht is nu als volgt te werk gegaan.

Bij het scherm m_4 werd een druk van 5 cM. afgelezen. k_1 , k_4 en k_7 zijn gesloten. k_3 , k_5 en k_6 geopend. Daarna wordt k_3 gesloten en het kwik in den volumemeter tot bijv. m_2 opgedreven. Druk en volume worden afgelezen en de druk p (ongeveer 5 cM.) bepaald uit $p = \frac{p_1 v_1}{v_2}$ (1). (Eenvoudigheidshalve is de wet van Boyle aangenomen,

in werkelijkheid werd de vergelijking van Schalkwijk gebruikt).

Wat de fouten betreft vindt men nu uit (1)

$$\frac{dp_1}{p_1} + \frac{dv_1}{v_1} - \frac{dv_2}{v_2} = \frac{dp}{p}.$$

De te verwachten middelbare fout wordt:

$$\sqrt{\left\{ \left(\frac{dp_1}{p_1} \right)^2 + \left(\frac{dv_1}{v_1} \right)^2 + \left(\frac{dv_2}{v_2} \right)^2 \right\}}.$$

Nu is het duidelijk dat $\left(\frac{dv_2}{v_2} \right)^2$ steeds te verwaarloozen is, en aangezien men voor $\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dv_1}{v_1}$ heeft $\frac{dp}{p} = \frac{dp_1}{p_1} \sqrt{2}$, is deze fout geheel van dezelfde orde van grootte als in de grootere experimenteel bepaalde waarde van den druk.

Deze methode kan wellicht ook uitbreiding vinden op het gebied der hooge druk isothermen. Slechts heeft men dan den omgekeerden gang te volgen en zou men het volume uit den druk moeten afleiden.

Ten overvloede zij hier, waar van drukk bepaling in het algemeen gesproken wordt, vermeld, dat op deze wijze alleen de nauwkeurigheid der bepaling van den druk van het gas in den volumemeter verhoogd kan worden, doch dat voor de bepaling van dien druk in den piezometer, die in evenwicht gesteld wordt met den volumemeter de mogelijke fout in het bereiken van het drukevenwicht van piezometer en volumemeter bewaard blijft.

§ 5. *De watercirculatie.*

De essentiele deelen van het gebruikte toestel werden door watermantels tegen temperatuurwisselingen van de omgevende lucht beschut. De temperatuur van het water werd door den in de volgende paragraaf beschreven thermostaat konstant gehouden. Het trad in bij W_1 (zie voor deze en de volgende letters Fig. 1) en stroomde allereerst door een wijde glazen buis welke hier bevestigd was

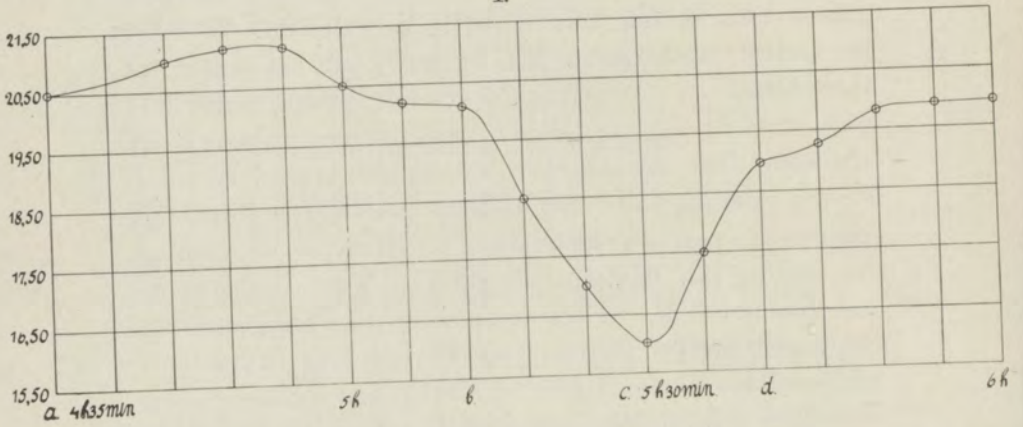
en waarin een in $1/10^\circ$ graad C verdeelde thermometer θB^1 een verificatie der temperatuur veroorloofde. Onder aan deze glazen buis is een afvoerbuis W_6 aangebracht. Vóór het in bedrijf stellen van het toestel werd het water uit thermostaat en toevoerpijp door deze afaat, welke wijd geconstrueerd was en derhalve eene geringe wrijving bezat, afgelaten. Door den hierdoor ontstaanden krachtigen waterstroom werden alle luchtbelllen (welke zeer hinderlijk kunnen zijn voor een regelmatigen watertoevoer) weggesleept. Na sluiting van W_6 neemt het water zijn weg door den manometermantel WM , verlaat dezen weer door een glazen buis W_2 waarin zich een thermometer θB^{11} , eveneens in $0,1$ graad C verdeeld, bevindt en treedt bij W_3 in den volumenometermantel. In den volumenometermantel wordt het water geroerd door een roerder Rt_1 , terwijl de temperatuur afgelezen wordt op een door de Reichsanstalt gecontrôleerden in $0,05$ graad C verdeelden en aan den roerder bevestigden thermometer θ_a . Terloops zij vermeld dat deze thermometer gemakkelijk op $0,025$ graad C afgelezen kon worden. Het boven uit den watermantel afvloeiende water werd langs W_5 en daar in een T -vormige vertakking gevoerd. Door deze T -vormige vertakking werden twee halfcilindervormige koperen buizen, welke een wijd opgeblazen glazen buis M_0 goed sluitend omgaven, met water van konstante temperatuur voorzien. Over het nut dezer inrichting, welke voor een ondubbeltzinnige bepaling van de temperatuur der kwikmassa's van belang bleek, wordt in Hoofdstuk III nader gesproken.

Het door WI_4 , WI_3 , M_1 , M_2 vloeiende water stroomde eindelijk door WI_1 , WI_2 en W_7 in de afaat weg.

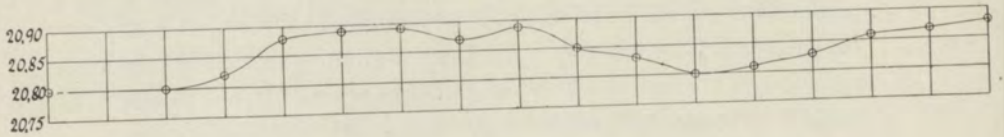
Nog dient opgemerkt te worden, dat behalve de essentiële deelen ook de andere deelen van het toestel, waar dit noodig is, tegen temperatuurwisseling beschut door in pakken met wol voldoende beschermd zijn ¹⁾.

¹⁾ Verschillende thermometers, die de temperaturen van deze deelen hadden aan te geven, waren samen er mede in de wol ingepakt.

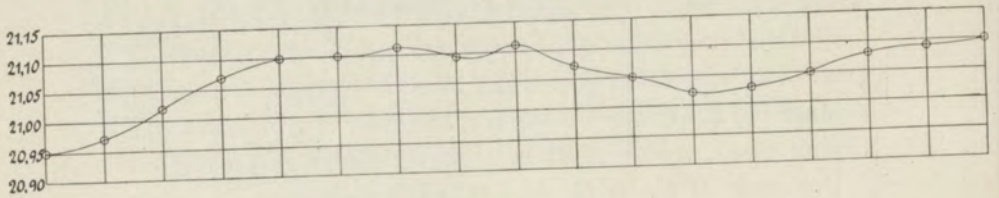
I.



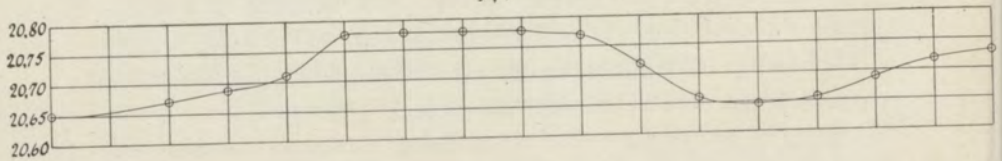
II.



III.



IV.



§ 6. *De kamertemperatuur.*

Zooals in Hoofdstuk III § 3 uiteengezet zal worden is het — wat de schadelijke volumina betreft — ruimschoots voldoende, dat de kamertemperatuur binnen één graad C konstant gehouden wordt. Nagegaan werd eveneens welken invloed eene wisseling der temperatuur op het waterbad van den 1250 cM³. grooten volumenometer had. De kamertemperatuur werd kunstmatig achtereenvolgens verlaagd en verhoogd. De bovenste kromme (aangegeven met I) in Fig. 2 geeft deze temperatuurschommeling aan. De ordinaten zijn op 10 maal kleiner schaal geteekend dan die der andere krommen. Bij *a* werd de kachel afgesloten, bij *b* het venster geopend, bij *a* de kachel weder aangesloten en bij *d* het venster weder gesloten. De krommen II, III en IV geven het temperatuurverloop respectievelijk van het water in den manometermantel bovenaan, onderaan en in den volumenometermantel. Zooals men ziet zijn de schommelingen in de kamertemperatuur in alle deze lijnen te volgen en worden kleiner van II naar IV, zooals natuurlijk te verwachten was.

De grootste schommeling van 5 graad C tusschen 5 en 6 uur weerspiegelt zich in de krommen IV, III en II als $\pm 0.1, 0.1, 0.15$ graad C. Bij een temperatuurwisseling van 1 graad C, en bij eene normale stroomsnelheid van den thermostaatwaterstroom (deze liep door het gedeeltelijk sluiten van een klemschroef bij de proef met halve kracht) was derhalve zeker geen wisseling van $1/40$ graad C in het volumenometerbad te vreezen.

Ook de thermostaat zelf gaf een waterstroom van zeer groote temperatuurregelmaticgheid. Deze werd gecontrôleerd door den thermometer θB^1 Fig. 1. Te voren was om eene ondubbelzinnige contrôle mogelijk te maken de compositie toevoerbuis van den thermostaat naar W_1 (Fig. 1), welke door het gansche vertrek liep, dik met schapenwol en vilt omgeven, en bovendien met een dubbele laag papier omplakt.

Eene korte beschrijving van den gebruikten thermostaat moge hieronder volgen.

§ 7. *De thermostaat.*

Als thermostaat bij mijne onderzoekingen werd die gekozen, welke in Comm. n^o. 70 beschreven wordt. Weliswaar heb ik ook een electricchen thermoregulateur beproefd, de noodzakelijkheid evenwel van het gebruik van een relais en het delicate apparaat welke eene electriche regeling (schoon zij evenzeer tot een groote volmaaktheid te brengen is, tevens ook wel kleiner geconstrueerd kan worden) medebrenge deden mij ten slotte aan den meer robusten, volkomen betrouwbaren temperatuurregelaar, in bovengenoemde mededeeling beschreven, de voorkeur geven. Eenige wijzigingen welke evenwel aangebracht zijn hadden ten doel:

1°. gedurende een langer tijdsverloop een regelmatige temperatuur te verkrijgen (zie hoofdstuk IV over den geruimen tijd, noodig voor het instellen van het evenwicht, gedurende welken tijd een temperatuurschommeling in den volumenometermantel uiterst onaangenaam zou geweest zijn),

2°. een gemakkelijker en minder toezicht eischende instelling van de juiste temperatuur.

De waterreservoirs (Fig. 3) zijn dezelfde gebleven als in Comm. n^o. 70. Achter het groote vat is een klein cilindrisch vat D_1 geplaatst. Het water stroomt hierin door een messingbuis D_3 en verlaat het door een buis D_2 . Het geheel is door een dikken mantel W_2 beschut tegen warmtewisseling met de omgeving. De bovenzijde is afgesloten door een caoutchoucstop K_1 waardoor de thermometerbuis steekt van een groot chloroformthermometervat. Chloroform als thermometrische vloeistof heeft het voordeel van kleine specifieke warmte, kleine compressibiliteit gepaard aan een groot uitzettingsvermogen (Zie Comm. n^o. 70 III § 3). Het thermometervat heeft door Sp_9 , den tap Sp_{5a}

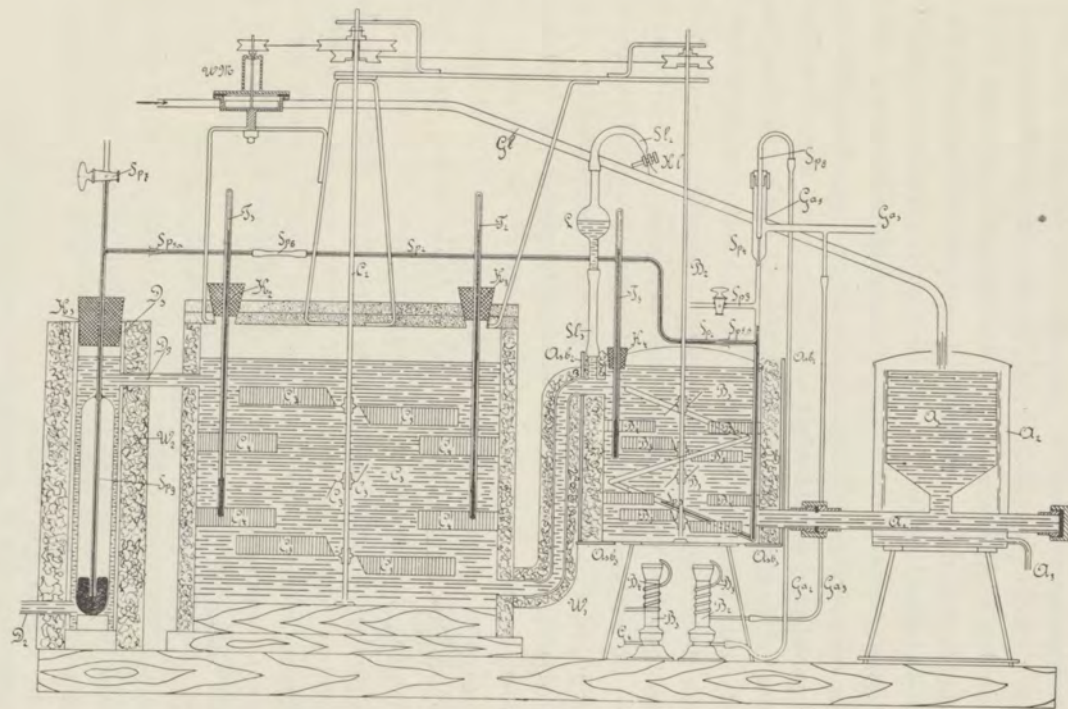


Fig. 8.

het caoutchouestuk Sp_6 , hetwelk aangebracht is om te verhinderen dat trillingen van den watermotor WM het toestel zouden schaden, de buis Sp_2 , den tap $Sp_{5\beta}$ gemeenschap met het vertikale gedeelte Sp_4 van de regelspiraal Sp_1 in het kleine vat. Deze spiraal loopt in een 3tal windingen van onder naar boven in het vat en heeft bij een kleinen inhoud (100 cM³.) een vrij groot oppervlak. Juist het omgekeerde is het geval bij het achtergeplaatste groote thermometervat. Temperatuurwisselingen worden derhalve snel gevolgd door het kleine, doch niet zoo snel door het groote, dat ongeveer 600 cM³. chloroform bevat. Daarentegen zal bij een konstant veranderen van de gemiddelde temperatuur de chloroform in het groote vat eene groote verdringing van kwikzilver veroorzaken door de verbindingsbuis naar de spiraal toe. Het gevolg zal zijn, dat de gastoevoer Ga_1 bij Sp_4 afgesloten en de regelvlam B_2 gedoofd wordt. Het water zal derhalve bij een lagere, door de spiraal geregelde, temperatuur in het groote vat instroomen en het oploopen der integraaltemperatuur neutraliseeren. Het is duidelijk dat door deze inrichting het opnemen van warmte door de wanden van het middelste groote vat geneutraliseerd wordt. Bij de plaatsing boven in een nevenvertrek was een dergelijke opname vroeger door het oploopen van de temperatuur door de verwarmde lucht van de branders B_3 en B_4 wel eens hinderlijk.

Nog eene kleine wijziging zij vermeld, nl. het aanbrengen van een luchtvanger L . Medegesleepte luchtballen werden zodoende opgevangen en een regelmatige waterstroom bevorderd. Door Sl_2 kon de opgevangen lucht weggezogen worden

Wat het 2e doel betreft, het gemakkelijker instellen van eene gewenschte temperatuur, zij het volgende concrete geval beschouwd: De totale massa kwikzilver zij op een temperatuur van 20 graad C ingesteld. De temperatuur van het instroomende water bedrage 13 graad C. Aangezien de chloro-

form in den grooten thermometer zesmaal zooveel inkrimpt als die in de spiraal, zal de aanwijzing van het kwik in de spiraal corresponderen met een zesmaal zoo groot tekort om tot afsluiting te komen. Beide vlammen onder het 1e vat zullen volop branden en het water aanmerkelijk hooger dan 20 graad C in het groote reservoir doen stroomen.

Den gedachtengang verder volgend zal de lezer gemakkelijk inzien, dat de thermostaat zich vanzelve instelt op een temperatuur, welke door de totale kwikmassa bepaald wordt. Door een voldoende snelle waterdoorstroming is zorg gedragen dat de chloroform in het 1e vat niet tot het kookpunt verwarmd kan worden.

Om een denkbeeld te geven van de werking van het toestel zijn de temperaturen van eenige meetdagen hieronder gegeven.

De temperatuur was opgenomen onmiddellijk vóór het water in den manometermantel vloeide.

θB^1 (Fig. 1.)

	12 u. 15	12 u. 45	2 u. 15	3 u. 5	4 u. 55	
22 Maart 1911	16.04	16.07	16.07	16.07	16.07	
	3 u. 40	3 u. 55	4 u. 20	4 u. 45	5 25	6 u.
30 Maart 1911	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	19.05

Hieruit blijkt, dat de temperatuur uren lang op meer dan 0.01 graad C konstant blijft.

In verband met het in de vorige § gezegde omtrent de kamertemperatuur blijkt, dat men de geleidelijke veranderingen in temperatuur van den volumemetermantel gewoonlijk zeker binnen 0.03 graad C per uur kan houden en bij de meeste proefnemingen binnen 0.02 graad C ¹⁾.

¹⁾ Voor de temperatuur der kwikkolommen in volumemeter en manometer is eene waarde welke 10maal grooter is meer dan voldoende.

HOOFDSTUK II.

De calibraties.

§ 1. *Calibratie van den volumenometer.*

De 5 groote bollen, I, II, III, IV, V van den volumenometer met de halsjes $m_0, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5$ (Pl. I, Comm. n^o. 117, $\varepsilon b_{81}, \varepsilon b_{81}, \varepsilon b_7, \varepsilon b_6, \varepsilon b_4, \varepsilon b_3$ Comm. n^o. 84, Pl. II, fig. 1) zijn in 1902 door Dr. Z a k r z e w s k i gecalibreerd.

Deze calibraties zijn door mij herhaald en aangevuld. De 5 vermelde groote bollen werden ieder 2 maal, de hulpbol I', εb_2 , (Comm. n^o. 84, Pl. I, Pl. II) en de verbindingshals $m_0, \varepsilon b_{82}$, 4 maal gecalibreerd. Deze herhaling verschafte een gewenschte contrôle, vooral gewenscht daar zekerheid moest verkregen worden of de schermpjes $\varepsilon g_1, \varepsilon g_2, \varepsilon g_3, \varepsilon g_4, \varepsilon g_5, \varepsilon g_6$ (Comm. n^o. 84), waarop de calibratiemerken staan, hun stand onveranderlijk hadden behouden. Dit is gebleken het geval te zijn, zoodat de methode der aangekleemde schermpjes vol vertrouwen blijkt te verdienen.

De calibraties zijn geschied met dubbel gedistilleerd kwik. Onder aan den luchtvangter εb_{01} (Comm. n^o. 84, Pl. I, Pl. II) werd een glazen punt aangeblazen, fijn uitgetrokken en van een capillairkraan voorzien. Kwik werd opgezogen tot aan de capillairkraan nadat deze matig en zorgvuldig gevet was. Tevens werd het boorgat van de capillairkraan met kwik gevuld. Daarna werd in den volumenometer een zeer hard vacuum gepompt. Dit om te voor-

komen dat in den luchtvanger εb_{01} (Comm. n^o 84, Pl. I, Pl. II) een luchtblaasje bleef staan. Gedurende de calibratie werd door middel van den later beschreven thermostaat (zie Hoofdst. I, § 7) de temperatuur op 1/40 graad C konstant gehouden. Eveneens werd de kamertemperatuur met veel zorg op 0.2 graad C konstant en gelijk aan de temperatuur van den watermantel gehouden. Een 5-tal in de buurt van het toestel gehangen thermometers gaven daartoe de gewenschte aanwijzingen. Deze gelijkmatige kamertemperatuur werd door mij verkregen door een aantal Bunsenbranders met metaalplaten afgedekt. Door dit hulpmiddel werden de convectie-warmtestroomingen in een meer homogene temperatuurstraling omgezet. Het doel dezer konstante kamertemperatuur was te zorgen dat het kwikzilver in εb_0 , εb_{02} , εb_{03} (Comm. n^o. 84) dezelfde temperatuur had als in het hulpbolletje εb_2 . Immers bij calibratie van dit hulpbolletje zou een fout te verwachten zijn, indien bij aftapping van het kwik, de tuit, welke van dezelfde orde van grootte is, niet nauwkeurig dezelfde temperatuur bezat als het hulpbolletje I' zelf. Ten gevolge dezer voorzorgen gelukte het dit bolletje op 1/5000 nauwkeurig te calibreeren. De getallen zijn:

1 ^e calibratie	25220	mM ³ .
2 ^e „	25233	„
3 ^e „	25226	„
4 ^e „	25236	„

Deze uitkomst mag bevredigend heeten, daar de halsjes εb_3 , εb_4 , εb_6 , εb_7 , εb_{81} , εb_{82} (Comm. n^o. 84, Pl. II) m_5 , m_4 , m_3 , m_2 , m_1 , m_0 (Fig. 1) resp. een doorsnede hebben van 174⁵, 171⁶, 165⁷, 188⁴, 163⁰, 166³ mM². en de correcties daarvoor en evenzeer die welke betrekking hebben op de inhouden der kwikzilvermenisci vrij groot zijn. De inhouden der menisci waren, evenals bij de calibratie der groote bollen ontleend aan Scheel en Heuse¹⁾.

1) Annalen der Physik 1910, n^o. 12, Band 33, pag. 291.

Ter beoordeeling der nauwkeurigheid der calibraties van de groote bollen diene volgende tabel.

TABEL I.

Volume tusschen de merken.

	Afzonderlijke bepalingen.	Ge-middelde	Afwijking van gemiddelde ¹⁾ .	Vorige calibratie (1902).	Onderlinge afwijking van beide calibraties
Bol εb_2					
1e calib.	25220	} 25229	1/5000		
2e "	25233				
3e "	25226				
4e "	25236				
Bol I.					
1e calib.	252584	} 252589	1/50000	252555	1/8000
2e "	252594				
Bol II.					
1e calib.	253565	} 253550	1/17000	253572	1/12000
2e "	253537				
Bol III en IV.					
1e calib.	505640	} 505640 ³⁾	1/2000000	505650	1/50000
2e "	505640 ⁶⁾				
Bol V.					
1e calib.	252854	} 252845	1/25000	²⁾ Niet te vergelijken.	
2e "	252837				

¹⁾ Deze calibraties zijn in 1902 niet verricht.

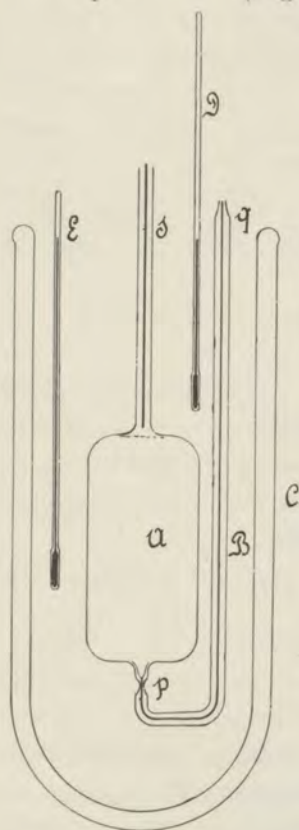
²⁾ Bij het reinigen van den volumemeter werd het scherpje εg_1 opnieuw aan het halsje bevestigd.

Zooals men ziet laten zich de volumina van iederen bol op zichzelf op 1/10000 zeker meten. Bij combinatie van meerdere bollen laat zich deze nauwkeurigheidsgrens niet onbelangrijk overschrijden.

§ 2. *De calibratie van den piezometer.*

In het kort wil ik de calibratie van piezometer en staalcapillair beschrijven, daar wegens het veelvuldige gebruik dezer onderdeelen bij gasthermometrie eene beschrijving der methode wellicht eenig belang biedt.

De piezometer (ongeveer 110 cM³. groot) met glazen capillair (doorsnede 0.1 mM².) werd uit Jenaglas geblazen. Nadat hij goed met salpeterzuur gereinigd was, geschiedde de calibratie aldus: (Fig. 4).



Het piezometer-reservoir *A* is voorzien van een capillair *B*, welke bij *p* vernauwd en bij *q* fijn uitgetrokken is. Het geheel wordt geplaatst in een Dewarsch vat gevuld met uitgekookt gedistilleerd water, zóó dat de punt *q* boven het water uitsteekt. Men wacht eenigen tijd totdat het vat de temperatuur van het water aangenomen heeft. Daarna dompelt men *q* onder water en zuigt met een waterstraalpomp, totdat het niveau in den piezometer tot aan de gestippelde lijn gerezen is en laat nu het laatste nog te vullen volume tengevolge der hydrostatische drukking vollopen. Het water zal dan tot

Fig. 4.
bv. *s* stijgen. Men wege vervolgens na zorgvuldig afdrogen

het gevulde vat. Het temperatuurverloop wordt gedurende het vullen genoteerd. Een thermometer *D* is geplaatst ongeveer bij de instroomopening, een andere *E* onderaan.

Het voordeel der methode is gelegen in de groote zekerheid van de temperatuur van het water dat den piezometer vult en in de snelheid waarmede de uitkomsten verkregen worden. Na afsmelting bij *p* wordt de hulpcapillair *B* met kwik gecalibreerd.

Hieronder volge een voorbeeld.

Calibratie.	piezom. reserv.	
th. <i>E</i>	th. <i>D</i>	tijd
15.52	15.56	10 u. 45
* 15.51	15.59	11 u.
** 15.52	15.59	11 u. 5

* Begonnen in te zuigen.

** Calibratie afgeloopen.

't Water is gestegen in de piezom. capill. 14.7, 14.3 cM. (2 metingen).

Temperatuur gemiddeld 1^e kolom 15.517.

„ „ 2^e „ 15.58.

Neemt men derhalve als goede temperatuur aan 15.54⁸ zoo maakt men — wat deze foutenbron betreft — daar de dichtheid van water bij 15 graad C. 0.999126 en bij 16 graad C. 0.998970 bedraagt, een fout welke kleiner is dan $0.03 \times 15^6 \times 10^{-5} = 1/200000$.

Volgens bovenstaande methode werd het reservoir driemaal gecalibreerd. Dit leverde op:

109258 mM³.

109257 „

109259 „

De grootste afwijking van het gemiddelde is alzoo 1/110000

Wat de calibratie van den piezometersteel aangaat, hieromtrent is niets bijzonders te vermelden. Zij geschiedde op de gewone wijze door een kwikdraad in de capillair te laten loopen en deze uit te wegen.

§ 3. *Calibratie van de staalcapillair.*

De staalcapillair wordt, alvorens gecalibreerd te worden, kersrood uitgegloeid door middel van een electrischen stroom; dit maakt dat zij week wordt en minder vatbaar voor knikken. Een laagje ingebrande olie vrijwaart haar verder tegen roesten. Zijn deze voorloopige werkzaamheden afgeloopen, zoo gaat men de capillair inwendig reinigen. Allereerst wordt lucht onder vrij hoogen druk doorgeblazen, vervolgens gedistilleerd kwikzilver doorgezogen. Deze reiniging is volkomen voldoende en neemt alle stof en metaaldeeltjes — welke gevaar voor verstopping voor de glascapillair zouden opleveren — weg.

De calibratie kan nu geschieden. Men gaat als volgt te werk: (Fig. 5).

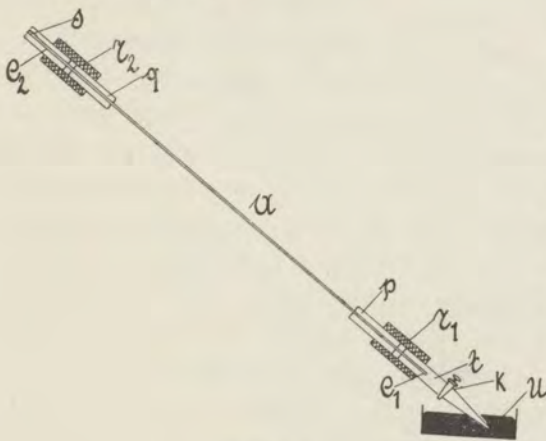


Fig. 5.

De capillair *A* wordt aan de einden voorzien van twee glazen buisjes *p* en *q*, welke aan de capillair luchtdicht aangelakt worden.

De einden *e*₁ en *e*₂ van de capillair steken buiten de

buisjes uit. Vervolgens worden goed sluitende caoutchoucstukken *r*₁ en *r*₂ opgeschoven en hierin de glazen buisjes *s* en *t* gestoken, waarvan het laatste een glazen kraan *k* bezit en aan het einde bij *u* in een nauwe spits uitgetrokken is. Kraan *k*, welke matig doch zorgvuldig geveit is, wordt, nadat men het kwikzilver uit een ondergesteld bakje tot *k* heeft opgezogen en het boorgat van de kraan met

kwik heeft gevuld, gesloten. Vervolgens wordt door middel van een luchtpomp welke met *s* verbonden is in de capillair een zoo hard mogelijk vacuum gepompt. Men late nu het kwikzilver langzaam

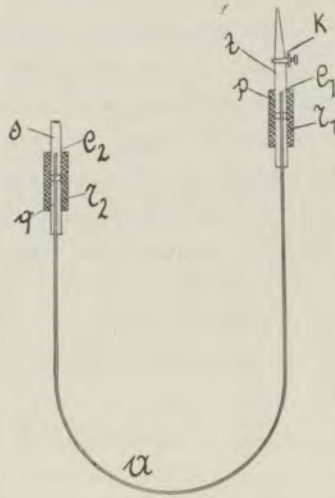


Fig. 6.

stijgen tot in *s* en sluite kraan *k*. Fig. 6 geeft den volgenden stand waarin men de capillair brengt aan, nadat deze van de luchtpomp genomen is. De glazen buisjes *p* en *q* zijn in statieven geklemd welke in een kwikbak staan. Het einde *e*₂ is ongeveer 1/2 cM. onder *e*₁ geplaatst. Met vermijding van trillingen snijdt men met een scherp mes het caoutchoucstuk *r*₂ door en schuift over het einde van de capillair een kurk welke axiaal doorboord is en welks boorgat aan 't einde door een microscoopdekglasje is afgesloten. Deze kurk moet een weinig klemmend over *e*₂ glijden. Is zoo het einde *e*₂ afgesloten door het dekglas, dan bringe men *e*₁ een weinig in de hoogte, zoodat het kwik tegen het glas bij *e*₂ aansluit, snijdt vervolgens *r*₁ door en schuift over *e*₁ een kurk met glazen reservoirtje ter opvang van het kwik uit de capillair. Nu laat men *e*₁ zakken, neemt de kurk in *e*₂ af en weegt het opgevangen kwik. Natuurlijk is naast de capillair een thermometer opgehangen. Deze methode geeft bij eenige oefening betrouwbare uitkomsten. Zie voor andere methoden C. B r a a k, diss. Leiden, 1908, pag. 41.

De uitkomsten voor de gebruikte staalcapillair bedragen :

	t.	mM ³ .
1 ^e calibratie	17°	319.4
2 ^e „	16.5°	319.1
3 ^e „	19.5°	319.8

Corrigeert men deze waarden op 19.5 graad C, zoo wordt de gemiddelde waarde 319.5 en de grootste fout 1/1000. Deze nauwkeurigheid is voor mijn doel meer dan groot genoeg. In het algemeen zal men geen grooter nauwkeurigheid kunnen verwachten, daar de inhoud van de capillair afhangt van de wijze waarop zij gebogen is.

§ 4. *Algemeene opmerkingen.*

Vermelden wij ten slotte nog dat de calibraties van de volumina tusschen het streepje (Fig. 1) m_0 en de kranen k_3 en k_4 volumienometrisch geschiedde met behulp van het hulpbolletje ϵb_2 (Comm. n^o. 84). Evenzoo geschiedde de calibratie van de ruimte $k_1 - k_4 - k_6$. Bij deze laatste calibratie was het aantal slagen geteld, welke kraan k_6 geopend was. Werd deze kraan om een of andere reden gesloten, dan werd na opening zorg gedragen dat zij steeds weer in denzelfden stand kwam te staan. Evenzeer werd bij de berekening der proeven erop gelet hoeveel slagen de stalen punt van kraan k_6 in het gas gedompeld was en hiervoor een correctie aangebracht.

Het boorgat van het kleine stalen kraantje k_6 werd uitgemeten. Evenzeer een zeer klein verwijd gedeelte van de glazen capillair van f_2 bovenaan

Vermelden wij in dit verband hoe de glazen en stalen capillair aan elkaar verbonden waren

De glazen capillair had aan zijn boveinde een ongeveer 1 mM diep, verwijd gedeelte. Het uiteinde van den steel was hier glad, eenigszins bolvormig, afgeslepen. Dit bolvormig afgeslepen deel stak ongeveer $\frac{1}{4}$ mM. uit boven een op het glas gesoldeerde schroefmoer. De tegenschroef was aan de stalen capillair gesoldeerd. Het geheel paste zoo in elkaar, dat het einde van de staalcapillair juist in de 1 mM diepe opening van den piezometersteel paste. Tusschen de schroefkoppeling werd een fiberringetje gelegd bestreken met piceine ¹⁾. Het piceine werd bij de

¹⁾ Wied. Ann. B. Walter, Band 18, 1905, pag. 860.

sterke aanschroefing half vloeibaar in de poriën geperst en gaf een volmaakt luchtdichte afsluiting ¹⁾).

¹⁾ Het piceine is een zeer geschikt materiaal voor dergelijke doeleinden, daar het weinig dampen afgeeft. In een zeer wijde, gesloten en sterk geëvacueerde *U*-buis waarvan het eene been in vloeibare lucht werd geplaatst en het andere — met de te onderzoeken substantie gevulde — een weinig werd verwarmd, werden door Dr. C. D o r s m a n in het Leidsche laboratorium eenige stoffen onderzocht. Van marine-lijm, zegellak en piceine gaf het laatste verreweg het minste distillaat.

HOOFDSTUK III.

Correcties en nauwkeurigheid.

§ 1. *Bepaling der optische konstanten van het toestel.*

Bij het telkenmale bepalen van druk en volumina moest o. a. met de volgende correcties rekening gehouden worden:

a. wat betreft de drukken:

1^o. Een correctie voor de capillairdepressie der kwikzilver-niveau's in manometer, volumemeter en barometer.

2^o. Een temperatuurcorrectie wegens het niet precies gelijk zijn der temperaturen in volumemeter en manometer. Deze correctie was gewoonlijk zeer klein. Zie § 4.

3^o. Een correctie volgens *Knudsen* voor de transpiratiedruk, ontstaande aan de uiteinden van een capillair waarin een temperatuurverval heerscht. Ook deze correctie is zeer klein.

4^o. Een optische correctie, het toestel als konstante eigen, wegens het aflezen der kwikniveau's door de watermantels van den volumemeter en manometer. Deze en de correcties wegens de capillairdepressie zijn de meest belangrijke.

5^o. Soms moest ook een correctie aangebracht worden voor den druk der luchtkolom tusschen het kwikzilver-niveau in den manometer en het onderste niveau van den barometer. Het verschil der drukkingen in den piezometer en aan het kwikniveau in den volumemeter mocht verwaarloosd worden.

6^o. Een correctie voor de gemeten hoogten der kwik-

zilverzuilen teneinde den druk in mM. kwik (te Leiden) uit te drukken. De standaardmeter *S* (zie Fig. 1) is namelijk niet nauwkeurig 1 M. lang, doch bij 0° 999.91 mM.

b. wat betreft de volumina :

1^o. Een temperatuurcorrectie wegens het niet samenvallen van calibratie- en waarnemingstemperatuur.

2^o. Een correctie wegens de uitzakking of inkrimping van een glazen vat indien in- en uitwendige druk niet dezelfde zijn.

3^o. Een correctie voor den inhoud der kwikzilvermenisci in den volumenometer.

4^o. Een correctie wegens het niet samenvallen der kwikzilverniveau's in den volumenometer met de middenstrepen der scherpjes waarop de volumenometer gecalibreerd is.

In Hoofdstuk I en VI zijn voorts nog eenige kleine correcties vermeld of besproken, welke bij de berekeningen in aanmerking komen.

De onder *a*, 4^o vermelde correctie maakte een afzonderlijk nauwgezet onderzoek naar grootte en aard gewenscht.

De optische afleesfout van de kwikzilvermenisci in den volumenometermantel ontstaat 1^o. door den prismatischen vorm der venstertjes (zie § 3); 2^o. door den niet vertikalen stand hunner voorvlakken.

De correctie, welke het laatst genoemd werd, kan worden opgevat als te bestaan uit twee correcties, 1^o. die tengevolge van de afwijking van 90° van de helling in het invalsvlak van de lengte-as van het toestel met den horizon; 2^o. die tengevolge van den hoek a_i die het voorvlak op eene door *i* aangegeven plaats maakt met de lengte-as van het toestel. Van deze wordt de eerste telkens bepaald met behulp van de afwijking van een bij inspelen aan de lengte-as parallel schietlood of van een waterpas dat op een loodrecht op de lengte-as angebracht vlak geplaatst is. Men kan bij voldoende zorgvuldige waarneming van het schietlood eene nauwkeurigheid van 0.01 mM. in de correctie aan de hoogteaflizing bereiken. Voor het geval dat men niet verder dan 0.05 mM. wil gaan, is een eenvoudiger

waarneming van het schietlood voldoende. De draad van het schietlood was gelaten door een fijn boorgat aangebracht in een koperen armpje, dat boven aan den volumenometermantel onwrikbaar gesoldeerd was. De fijn afgedraaide punt van het lood correspondeerde met een eveneens fijn afgedraaide naar boven geplaatste punt op een koperen armpje bevestigd, hetwelk onder aan den mantel gesoldeerd zat. In Fig. 1 is dit hulptoestel niet afgebeeld evenmin als het hieronder te vermelden waterpas om de figuur niet onnoodig te compliceeren.

Evenwel van het beschrevene schietlood heb ik slechts zelden gebruik gemaakt. Bij het instroomen van kwikzilver uit peer Q_1 in den volumenometer en manometer en uit peer Q_2 in het hulpreservoir veranderde de stand van het toestel en derhalve de helling der venstertjes ten opzichte van de vertikaal voortdurend. Het telkenmale met een loupe aflezen der schietloodspitsen en het telkenmale corrigeren bij de berekeningen was te tijdrovend. Daarom heb ik een, reeds boven vermeld, waterpas aangebracht aan den volumenometer. Dit waterpas stond op een goed afgedraaide messingcilinder welke onwrikbaar aan den volumenometer bevestigd was met zijn lengte-as loodrecht op de glazen venstertjes. Het waterpas bezat dezelfde gevoeligheid als die welke op de kijkers van den kathetometer van de Société Genevoise geplaatst waren. Het is nu gemakkelijk na te gaan welke standsvariaties der venstertjes, in verband met de nauwkeurigheid der aflezingen van den kathetometer op de standaardschaal S , nog te veroorloven zijn. Immers daar eene afwijking van 1 schaaldeel van de libel, op een kijker van den kathetometer gezet, ongeveer beantwoordt aan eene verplaatsing van 0.01 mM. op de standaardschaal S , zal, daar de afstand van den kathetometer tot de standaardschaal ongeveer 8-maal zoo groot is als de optische afstand van de voorvlakken der venstertjes tot de in den volumenometer af te lezen punten, eene afwijking van 8 schaaldeelen op het waterpas aan den

volumenometer aangebracht overeenkomen met een afleesfout van 0.01 mM. Het is derhalve voldoende gedurende de metingen zorg te dragen dat het volumenometerwaterpas ongeveer inspeelt. Dit doel werd bereikt met een eenvoudige hulpinrichting. Tusschen den band welke den kop van de volumenometerkast omvatte en dit bovenste gedeelte zelve (zie Comm. n^o. 84) kon een lange wigvormig gewalste messingstaaf heen en weer geschoven en een goede instelling gemakkelijk bereikt worden.

In één vasten stand werden de hoeken der voorvlakken van de venstertjes op de door i aangegeven plaatsen bepaald. De correctie aan de aflezingen ten gevolge van dezen hoek zijn op tweeërlei wijze bepaald :

§ 2. 1^e Methode.

De correctie bij het aflezen door een zuiver horizontalen lichtbundel aan te brengen, wanneer de lengte-as van het toestel zuiver vertikaal gesteld is, bedraagt bij kleinen invalshoek :

$$A \left(\theta - \frac{\theta}{n_{1,2}} \right),$$

waarin A de lengte van den weg, die het licht in water doorloopt van het merk waarop ingesteld is, tot de voorzijde der vensters (bij het gebruikte toestel 8 cM.), θ de hoek ¹⁾ van de normaal op de venstertjes met het horizontale vlak en $n_{1,2}$ de brekingsindex lucht, water. De hoek θ wordt met een aanslagwaterpas bepaald. Hierbij werd gebruik gemaakt van het waterpas van een kathetometer van de Société Genevoise (1 schaaldeel = 0',06). Het werd geplaatst op eene hulpinrichting (Fig. 7a), die bestaat uit een nauwkeurig cilindrisch afgedraaiden arm B , recht-

¹⁾ Men overtuigt zich gemakkelijk ervan, dat voor eene nauwkeurigheid tot op 0,01 mM. eene afwijking van den horizontalen stand van den kijker tot 1' (bij een afstand van kijker objectief tot merk waarop ingesteld wordt van ± 45 cM.) en de afwijking van het licht door het glas der halsjes, wanneer deze met zorg zijn vervaardigd, niet in aanmerking komt.

hoekig bevestigd op eene stevig koperen plaat *P*. Deze plaat kon met behulp van 3 verstelbare schroeven, *a*, *b* en *c*, tegen een nauwkeurig vertikaal gemaakt glazen vergelijkingsvlak zoodanig geplaatst worden, dat het op den arm *R* geplaatste niveau inspeelde. Werd vervolgens de aanslaghaak tegen de glazen venstertjes van den volumemeter gedrukt, dan kon men na het niveau weer te hebben laten inspelen uit het aantal omwentelingen van den verdeelden schroefkop van de schroef *c*, in verband met den van te voren bepaalden spoed en uitgemeten afstand van de punt van schroef *c* tot de lijn *a—b* den hoek θ bepalen.

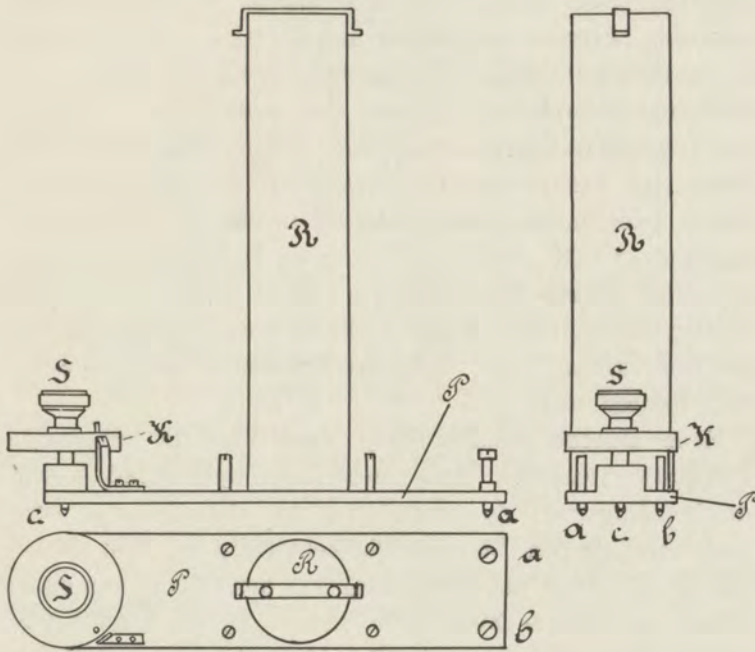


Fig. 7a.

Uit dezen volgt onmiddellijk met inachtneming van den brekenden hoek van het venstertje (de toepassing van het aanslagwaterpas onderstelt, dat de kromming verwaarloosd mag worden, hetgeen bij nauwkeurigheden tot op 0,05 mM. bij spiegelglas wel altijd het geval zal zijn) de afleesfout.

De uitkomsten zijn medegedeeld in Tab. III kolom II (p. 49).

De bij onze proeven gebruikte hulpinrichting voor het waterpas heeft nog niet toegelaten eene nauwkeurigheid grooter dan die welke overeenkomt met eene fout van ongeveer 0,3 (d. i. een correctie van 0,01 mM.) met voldoende zekerheid te verkrijgen.

§ 3. 2^e Methode.

Ter bepaling van de afleesfouten werden hierbij gemeten de hoogten der middelste strepen op de schermpjes wanneer geen water in den mantel aanwezig is en eveneens wanneer zulks wel het geval is. Deze meting is eenvoudigheidshalve teruggebracht tot de meting van de hoogteverandering bij een der strepen en de meting van de afstandsverandering der andere strepen tot deze ééne. Bij het meten der verschillen in hoogte van één streep toch moest telkenmale bij het in- en uitlaten der ongeveer 8 cM. dikke waterlaag de kathetometer in zijn geheel verplaatst worden om ingesteld te kunnen worden op den standaardmeter aan welks onveranderlijke opstelling en bescherming tegen temperatuurwisseling alle mogelijke zorg besteed was.

Eene absolute hoogtemeting wordt door dit telkenmale verplaatsen van den kathetometer zeer tijdroovend, terwijl de bepaling van de verandering der afstanden van twee middelste strepen betrekkelijk eenvoudig is. Wat de bepaling zelve van de verandering van den afstand van elken streep tot den fundamenteelen betreft, zij werd, ter betere verzekering van onveranderlijkheid in de op verschillende wijze waargenomen lengte, teruggebracht tot de meting van de veranderingen der onderlinge afstanden van telkens twee opvolgende middelste strepen.

De glazen vensters van den volumemeter worden in het volgende (ook indien de stukken gekromd zijn) als prisma's beschouwd en wel met dien verstande, dat ieder

der gedeelten (ook van eenzelfde glasplaat), waardoor men naar de scherpjes ziet, een eigen brekenden hoek heeft. Deze brekende hoeken α_1 , α_2 enz. (geprojecteerd in het vlak dat bij de hoogtemeting met het vertikale vlak door de as van den kijker zal samenvallen) werden te voren bepaald.

Onderstaande figuur stelt een ter bevordering van de

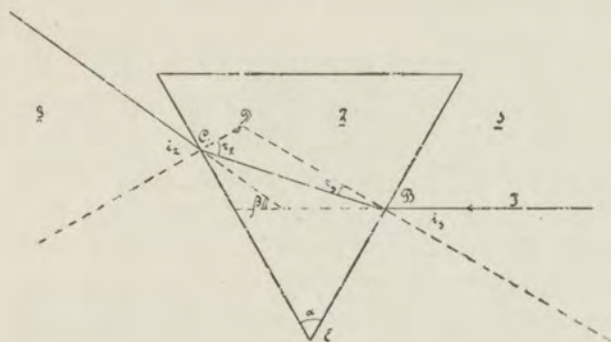


Fig. 8.

duidelijkheid der teekening (waarin de lichtstraal geprojecteerd is op het vertikale vlak door de as van den kijker) sterk overdreven prismatisch venster voor. De invallende straal die de horizontaal gestelde as van den kathetometerkijker doorloopt zij I . De middenstoffen zijn aangegeven door de indices 1, 2 en 3. De totale afwijking welke de straal ondergaat door de breking aan het grensvlak 1.2 en 2.3 zij β_0 voor het merk m_0 waarvoor bij de verdere ontwikkeling, zoolang er slechts van ééne plaats sprake is, eenvoudigheidshalve β geschreven zal worden.

Men heeft dan daar

$$\beta = i_1 + i_2 - \alpha,$$

$$\beta = (n_{1,2} - 1) \alpha + r_2 (n_{3,2} - n_{1,2}).$$

Is de volumemetermantel niet gevuld met water, dan volgt

$$\beta = (n_{12} - 1) \alpha.$$

Derhalve is de optische correctie aan te brengen aan een streepsaflezing op de scherpjes, wanneer A den afstand van het voorvlak der glazen vensters tot de scherpjes voorstelt,

$$A r_2 (n_{3.2} - n_{1.2}).$$

Dit verschil is bij één middelsten streep en wel die op het middelste scherpje vele malen gemeten; en wel bij het middelste scherpje om de afwijkingsfouten ten opzichte der andere strepen zoo klein mogelijk te maken. Bij deze metingen is rekening gehouden met het feit dat de volumemeter bij het inlaten van water in zijn geheel zakt. Deze dalingen zijn telkenmale gemeten door een tweeden kijker van den kathetometer op een merk van den volumemeter te viseeren.

Laten verder de indices l en v bij $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ enz. aangeven of deze hoeken bij leegen of vollen volumemetermantel bedoeld zijn en voor de verschillende r_1 en r_2 evenals voor de β geschreven worden r_{01}, r_{11} enz. en r_{02}, r_{12} , enz., dan geldt voor de gemeten afstanden bij leegen mantel b.v.

$$A (\beta_{1l} - \beta_{2l}) = A n_{1.2} \{ (r_{11} - r_{21}) + (r_{12} - r_{22}) \} - A (\alpha_1 - \alpha_2)$$

en voor gevulden mantel

$$A (\beta_{1v} - \beta_{2v}) = A n_{1.2} (r_{11} - r_{21}) + A n_{3.2} (r_{12} - r_{22}) - A (\alpha_1 - \alpha_2).$$

De telkenmale gemeten afstanden $A (\beta_{1l} - \beta_{2l})$ en $A (\beta_{1v} - \beta_{2v})$ twee aan twee van elkaar aftrekkend en het verschil V noemend vindt men de vergelijkingen

$$r_{02} = \frac{V_{01}}{A} \frac{1}{n_{3.2} - n_{1.2}} + r_{1.2}$$

$$r_{12} = \frac{V_{12}}{A} \frac{1}{n_{3.2} - n_{1.2}} + r_{2.2}$$

$$r_{22} = \frac{V_{23}}{A} \frac{1}{n_{3.2} - n_{1.2}} + r_{3.2}$$

$$r_{32} = \frac{V_{34}}{A} \frac{1}{n_{3.2} - n_{1.2}} + r_{4.2}$$

In deze vergelijking bv. de eene direct bij m_3 gemeten waarde $r_{3,2}$ substitueerend vindt men achtereenvolgens $r_{2,2}$ enz., waarna de optische afwijkingen berekend worden bv. voor m_1 uit

$$A(n_{1,2} - 1) \alpha_1 + Ar_{12}(n_{3,2} - n_{1,2}).$$

De zoo bepaalde getallen zijn medegedeeld in Tab. III kolom II (p. 49).

Zooals blijkt zijn de onderlinge verschillen gering. Toch werd het noodig geoordeeld een 3^e methode toe te passen, en wel eene methode welke tevens gelegenheid gaf — naast een verificatie der besprokene optische konstanten — na te gaan of er inderdaad temperatuurevenwicht tusschen de verschillende kwikmassa's bestond. Hieromtrent was twijfel gerezen. Immers schoon weliswaar de kamertemperatuur binnen 1 graad C konstant gehouden kon worden, moet men dit hier nauwkeurig nagaan, daar de essentieele deelen van het toestel over een zoo groote ruimte (ongeveer 1 M. hoog) verdeeld zijn. In deze ruimte hingen op verschillende plaatsen thermometers welke „de kamertemperatuur” aangaven. Bovendien werden de temperaturen der schadelijke volumina nog ieder afzonderlijk aangegeven door thermometers welke tegen deze glasbuizen aan in schapenwol gepakt aangedrukt waren. (Zie Fig. 1, waar θ_H bevestigd is tegen de T -vormige vertakking tusschen kranen k_3 , k_4 en merkstreep m_0 , evenzoo θ_K tegen de ruimte tusschen de kranen k_3 en k_5 .)

Bij kleinere schadelijke volumina, zooals bv. de staalcapillair g werd ermee volstaan een thermometer vrij ernaast te hangen. Overigens leveren de kleine onbekendheden der temperaturen van de schadelijke volumina geen gevaar voor de bepalingen op. Immers wanneer gemeten werd met de allerkleinste massa gas in het toestel, derhalve wanneer het kwikzilver in den volumemeter bij het merk m_0 stond, kwam een fout van 1 graad C in de schadelijke volumina (welke ongeveer 10 cM³. bedroegen, daar het gas in den 110 cM³. grooten piezometer bij de temperaturen waarover de proeven liepen een

12—20 maal grootere dichtheid bezat dan in het schadelijk volume) slechts als 1/30000 tot 1/70000 in het totale volume voor.

De invloed der kleine kamertemperatuurwisseling op de watermantels en de door deze beschutte volumina bleek eveneens niet te vreezen te zijn. (Zie Hoofdstuk I, § 6).

Anders evenwel was het geval met de temperatuurgradient welke in het vertrek steeds bestond en ongeveer $\frac{1}{2}$ —1 graad C bedroeg. Het kwikzilver in peer Q_1 stroomde, indien de druk in het toestel verhoogd moest worden, koud in het toestel in en schoon aangenomen moet worden, dat het in den volumemeter vrij snel de temperatuur van het waterbad aannam, was dit voor de manometerbuis in zijn ouden vorm (zonder mantel) niet het geval. Deze temperatuurstoringsen zouden voor de zeer lage drukkingen bij welke ik moest meten (tot 5 cM. toe), welke drukken verscheidene malen als verschillen van twee vrij lange kolommen kwikzilver moesten waargenomen worden, aan de metingen alle waarde ontnemen. Bij de vroegere onderzoekingen welke met den volumemeter verricht zijn (zie Hoofdstuk I, § 1) vielen deze kleine fouten wegens de hogere drukken waarbij gemeten kon worden buiten de nauwkeurigheidsgrens.

Om nu zekerheid te verkrijgen, dat hinderlijke convectiestroomen en geleidingsverschijnselen in het kwik geëlimineerd worden, is de in Hoofdstuk I, § 5 beschreven watercirculatie ingericht.

Zoals daar reeds werd vermeld, werd de geheele waterloop achter elkaar doorstroomd. Temperatuurschommelingen in het voedingswater geven derhalve in de kwikkolommen elkaar althans ten deele opheffende fouten, iets waar men bij onafhankelijke voeding of vertakking van den toevoer niet op rekenen kan. Het in het toestel stroomende kwik werd voorts voorgewarmd resp. afgekoeld door het in Fig. 1 afgebeelde groote glazen T -stuk met verticale stang (zie Hoofdstuk I, § 5, Fig. 1). De stang van deze T is wijd

opgeblazen ter verkrijging van een groot warmteuitwisselingsvlak. Zij is omgeven door de in Fig. 1 afgebeelde messingbuizen waarvan eene beschrijving overbodig mag zijn. De messingbuizen zelve zijn goed ingepakt met een laag schapenwol.

§ 4. 3^e Methode. Contrôlemetingen.

Nadat alle deze voorzorgen genomen waren kon tot de vóór eenige bladzijden vermelde 3^e methode worden overgegaan. Deze methode bestond uit contrôlemetingen betrekking hebbende op het hydrostatisch drukevenwicht van het kwik in de communicerende vaten volumometerbuis en manometerbuis. Daartoe werd het bovengedeelte van volumometerbuis en manometerbuis in verbinding gebracht k_3 , alzoo geopend, en telkenmale het kwik opgedreven zóó dat het niveau in een der halsjes van den volumometer stond, klem l_9 (Fig. 1, verg. Pl. I Comm. n^o. 117) gesloten ter vermindering van de door windstooten en beweging in het gebouw veroorzaakte schommelingen in de kwikmassa der kwikpeer Q_1 (verg. Pl. I Comm. n^o. 117). Steeds werd gezorgd voor een goed vacuum boven de twee corresponderende kwikniveau's. Dit ter vermindering van hinderlijke en zich niet snel genoeg uitwisselende gasuitzettingen in den volumometer en manometer. Daar bij de bovenste halsjes kwikkolommen van ongeveer 1 M. in hydrostatisch evenwicht moesten verkeereren, vereischte het temperatureevenwicht der kwikkolommen bijzondere zorg. De manometerbuis werd daartoe omgeven door een watermantel welke met een tweetal caoutchoucstoppen onwrikbaar aan de manometerbuis bevestigd werd. Om de optische correcties welke deze mantel overmijdelijk medebracht zoo klein mogelijk te houden werden de caoutchoucstoppen excentrisch doorboord, zóó dat de watermantel aan de zijde waardoorheen afgelezen moest worden het dunste was. Op de achterzijde van de manometerbuis werden ter bepaling der optische correcties

een 15-tal fijne streepjes geëetst. Deze streepjes werden weder kathetometrisch afgelezen met vollen en leegen manometermantel. Iedere bepaling werd een 16-tal malen herhaald. Daar de waterlaag resp. luchtlaag waardoor afgelezen werd slechts een 4-tal mM. bedroeg kon bij onveranderlijken stand van den kathetometerkijker door middel van een afleesoculair het verschil telkens direct gemeten worden. Parallaxe-fouten werden hierbij vermeden doordat de helft van het objectief van den kijker bedekt was door een glazen plaat, die optisch even dik was als de waterlaag van den manometermantel. Wanneer de mantel gevuld was, werden de aflezingen door de onbedekte helft van het objectief verricht en wanneer deze ledig was door het bedekte deel. De optische fout veroorzaakt door de glasplaat was onafhankelijk bepaald. Dit geschiedde op de volgende wijze: een juk hetwelk een paar scherpe spitsen droeg was Cardanisch op scherpe in pannen rustende messen opgehangen. Met een loopgewichtje konden deze punten in een horizontale lijn gebracht worden. Dit werd kathetometrisch gecontroleerd. Vervolgens werd het juk waarvan de Cardanische ophanging in zijn geheel om een verticale spil draaibaar was een weinig om deze spil gedraaid, zóó dat indien men den kathetometerkijker waarvan het objectief ten halve door de glazen plaat bedekt was op de horizontale punten richtte, de optische afstanden van het eene punt door de bedekte helft, en van het andere door de onbedekte helft bekeken, gelijk waren. De fout door de lichtbreking in de glazen plaat werd volgens deze methode gemakkelijk vastgesteld en gemeten.

Op de boven beschreven wijze werd de optische fout tengevolge van de breking in den manometermantel gemakkelijk bepaald met eene nauwkeurigheid van 0.005 mM. Uit deze resultaten vloeit voort dat het gebruik van een dergelijken mantel aanbeveling verdient, terwijl de optische correcties welke hier maximaal 0.03 mM. bedragen, een waarde welke in vele gevallen te verwaarloozen zal zijn, door

verdere excentriciteit in de plaatsing nog te verkleinen zijn.

De waarnemingen op de optische correcties van den manometermantel betrekking hebbend werden grafisch uitgezet. Het bleek dat zeer wel een vloeiende kromme door deze 15 punten kon getrokken worden en dat derhalve ook wijdere glazen buizen nog voldoende goed zijn en een calibratie van punt tot punt niet noodzakelijk is.

Keeren wij terug tot de vermelde metingen der communiceerende vaten. Vele aflezingen werden gedaan. (Vergelijk wat de inrichting daarvan betreft Hoofdstuk VI). De capillair-depressies zijn verkregen ten deele uit grafische constructies, volgens Kelvin, ten deele uit formules van Lohnstein. (Zie dit Hoofdst. § 5). Na aanbrenging van temperatuur- en capillaircorrecties werden de optische fouten het toestel eigen berekend als het resteerend drukverschil.

In Tabel II zijn de data vereenigd welke met behulp van de methode der communiceerende vaten geleid hebben tot de bepalingen der optische konstante voor het merk m_0 . De gemiddelden van al de metingen zijn gegeven in Tabel II kol. 4.

TABEL II.

Contrôlemeting bij merk m_0 (Pl. I, Comm. N^o. 117).

Hals merk m_0					Tijd 1 u. 45. temp. (onder 16.05 ⁵ volumenom. mantel (boven 16.07
	libel.	Kath. meter schaal.	Oculair- kop.	pijl men.	
Volumenom. top. men.	10	79.024	21.25	} 0.181	Tijd 1 u. 45 temp. (onder 16.02 manometermantel (boven 16.10
„ bas. „	10	78.843	21.25		
Manometer top. men.	10		21.20	} 0.188	
„ bas. „	10		26.37		
Volumenom. top men. (gemiddeld uit 7 af- lezingen).	10		21.25		
Manometer top. men. (gemiddeld uit 7 af- lezingen).	10		21.21		
Manometer top. men.	10		21.20	} 0.182	Tijd 2 u. 15. temp. (onder 16.13 volumenom. mantel (boven 16.13
„ bas. „	10		26.29		
Volumenom. top. men.	10	79.024	21.27	} 0.184	Tijd 2 u. 15. temp. (onder 16.13 manometermantel (boven 16.11
„ bas. „	10	78.840			

Capillair depr.

Volumenom. Manom.

1 u. 45 0.144 mM. 0.04⁵2 u. 45 0.148 0.04³Gemiddeld 0.146 0.04⁴Correctie ten gevolge van capill. depr. -0.10²Correctie ten gevolge van temp.versch.
comm. vaten.

1 u. 45 geene

2 u. 15 0.014

Gemiddeld -0.00⁷Optische correctie manom mantel -0.04⁰Werkelijk waargenomen hoogteverschil 0.01⁴Waaruit optische corr. volumemeter -0.12¹

Daar aan het bestaan van drukevenwicht niet getwijfeld kan worden, laat de vergelijking van de op deze wijze gevonden optische correcties met die volgens de methode van het aanslagwaterpas en het verwijderen van het water uit den mantel gevonden (kolom II en III van Tabel III), onmiddellijk oordeelen over de nauwkeurigheid der drukbepaling.

Deze blijkt, wanneer op al het vorige gelet wordt, tot op 0.02 mM. en in gunstige gevallen tot op 0.01 mM. gewaarborgd te zijn en het is dus mogelijk kwikdrukken van 10 cM. op 1/10000 zeker te meten.

TABEL III.
Vergelijking der verschillende metingen.

Hals	Methode I.	Methode II.	Controlebepalingen.
Eb_{82}	- 0.132 mM.	- 0.133	- 0.121
Eb_{81}	- 0.132	- 0.133	- 0.122
Eb_7	- 0.132	- 0.138	- 0.153
Eb_6	- 0.159	- 0.146	- 0.155
Eb_4	+ 0.035	+ 0.051	+ 0.041
Eb_3	+ 0.035)	+ 0.050

Ten slotte dient nog vermeld, dat de rand der menisci in den volumemeter aan de voorzijde afgelezen werd. Deze wijze van aflezen leverde, daar er betrekkelijk weinig licht in den volumemetermantel te brengen was, en daardoor de aflezingen aan de zijkanten van de volumeno-

) Methode II kon op dit scherpje niet toegepast worden. De methode veronderstelt zeer reine en droge scherpjes. Aan deze laatste voorwaarde kon hier niet worden voldaan daar bij het aftappen van water uit den mantel dit onderste scherpje vochtig gehouden werd door het water, dat terugbleef doordat het niveau van de aftapkraan slechts weinig onder het streepje op het scherpje gelegen was.

meterbuis bezwaarlijk waren, scherpe bepalingen, daar steeds door behoorlijke verlichting met een gloeilamp de rand van den meniscus te zien was als een scherpe lijn alwaar een aantal reflexen eindigden. Bij deze wijze van aflezen werd, daar de voorrand van den meniscus ongeveer 8 m.M. dicht bij het objectief van den kijker was dan de top van den meniscus, ter vermindering van parallaxefouten eenzelfde kunstgreep gebruikt als reeds boven aangeduid is bij de correctiebepalingen van de manometerbuis. Voor het objectief van den kijker en aan de kijkerbuis stevig bevestigd waren glaasjes aangebracht zooals in Fig. 7b aangegeven is. De optische verkorting van den weg der

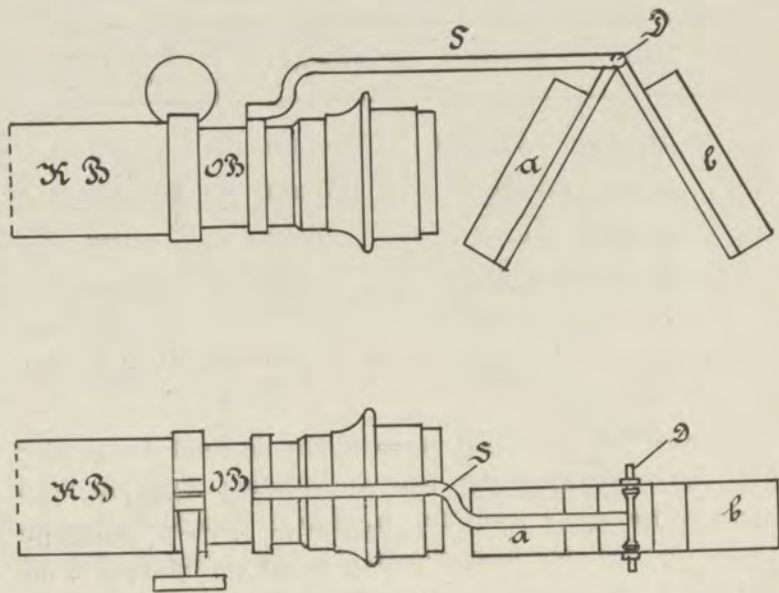


Fig. 7b.

lichtstralen bedroeg ongeveer 8 m.M. Door naar elkaar toe of van elkaar af draaien der glaasjes om de as kon de instelling nauwkeuriger parallaxevrij gemaakt worden. De top van den meniscus werd door de glazen afgelezen, de

rand door het onbedekte deel van het objectief. De optische afwijkingen door de glazen van dit toestel waren op analoge wijze bepaald als de boven bij de manometercorrecties besprokene. Overigens konden hier de optische afwijkingen in het systeem zeer klein gemaakt worden, daar de afwijkingen in a en b (Fig. 7b) tegengesteld zijn en door geschikte draaiingen nagenoeg tot opheffing gebracht kunnen worden.

§ 5. *Correctie voor de capillariteit.*

Een enkel woord moge nog volgen over eenige in den aanvang van dit hoofdstuk aangegeven correcties.

1^o. De capillairdepressies werden aanvankelijk bepaald met behulp van de grafische methode door Kelvin aangegeven. Wegens de vrij veel werk vereischende methode evenwel, heb ik later uit formules van Lohnstein¹⁾ capillairdepressies berekend en tabellarisch samengevat.

Gebruikt werd de formule van Lohnstein

$$h_0 = \frac{8\mu_1 h}{1 + \sqrt{1 - \frac{\mu_1 h^2}{2a^2}}} e^{-\frac{R\sqrt{2\mu_1}}{a} - 2 + 2\sqrt{1 - \frac{\mu_1 h^2}{2a^2}}}$$

waarin h_0 samenhangt met den hoofdkromtestraal in den top van den meniscus door de uitdrukking

$$\rho_0 h_0 = a^2.$$

Gemakkelijk was derhalve de capillairdepressie te berekenen. In bovenstaande formules zijn a en μ_1 getallenfactoren, resp. 2.5 en 0.8; R is de straal van de buis, h de pijl van den meniscus, ρ_0 de hoofdkromtestraal. Als capillairkonstante was aangenomen 42.5 mG./mM.

Niet slechts voor de buiswijdten der verschillende halsjes m_0 , m_1 , m_2 enz. en van den manometer, doch ook voor

¹⁾ Ann. der Physik. 1910, Band 33, p. 296.

eenige andere buiswijdten heb ik de depressies uitgerekend. Daar deze tabellen wellicht van eenig nut kunnen zijn mogen zij hieronder volgen.

TABEL IV.

Capillairdepressies berekend naar Loh nstein.

Pijl van den meniscus in mM.	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Diameter buis 14.6 mM. (m_0)	0.077	0.093	0.10 ⁹	0.12 ⁵	0.14 ⁴	0.16 ¹
14.4 (m_1)	0.081	0.097	0.11 ⁴	0.13 ²	0.15 ¹	0.17 ⁰
15.6 (m_2)	0.057	0.067	0.089	0.092	0.10 ⁵	0.11 ⁸
14.7 (m_3)	0.075	0.090	0.10 ⁶	0.12 ²	0.14 ⁰	0.15 ⁷
14.8 (m_4)	0.073	0.088	0.10 ³	0.11 ⁹	0.13 ⁶	0.15 ³
15.0 (m_5)	0.069	0.083	0.097	0.11 ²	0.12 ⁹	0.14 ⁵

TABEL V.

Capillairdepressies berekend naar Loh nstein.

Pijl van den meniscus in mM.	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Diameter buis 13 mM.	0.11 ⁵	0.13 ⁸	0.16 ⁴	0.18 ⁶	0.21 ⁵	0.23 ⁹
14 mM.	0.089	0.10 ⁷	0.12 ⁵	0.14 ⁵	0.16 ⁶	0.18 ⁶
15 mM.	0.069	0.083	0.097	0.11 ²	0.12 ⁹	0.14 ⁵
16 mM.	0.048	0.057	0.068	0.079	0.089	0.10 ⁰
19 mM.	0.022	0.027	0.032	0.036	0.042	0.047

Zooals men ziet is de berekening volvoerd tot eene buiswijdte van 13 mM. Dit is gedaan om eene aansluiting te verkrijgen aan de bekende tabel van Mendelejeff en Gutkowsky¹⁾. Het blijkt dat een vrij belangrijk verschil bestaat tusschen de boven berekende waarden en de experimenteele van Mendelejeff. Dit behoeft evenwel geene verwondering te baren, daar de capillairkonstante eene der minst standvastige onder de konstanten der physica is. De berekeningen werden uitgevoerd met een gemiddelde konstante.

De berekende depressies²⁾ bij eene buiswijdte van 13 mM. komen ongeveer overeen met die van Mendelejeff bij eene buiswijdte tusschen 11 en 12 mM. Ten opzichte van de bepalingen van Mendelejeff zij opgemerkt, dat in de verhandeling van Mendelejeff (Russisch) slechts de getallen vermeld staan en dat „een uitgebreide reeks waarnemingen met behulp van zuivere meetinstrumenten is verricht.”

Hoe dit zij, uit de door mij uitgevoerde contrôle-metingen (§ 4) blijkt dat destijds de aangenomen capillairkonstante ongeveer de juiste geweest moet zijn. Niettemin moet men de correcties veroorzaakt door de capillariteit wegens hunne oncontrôleerbare verandering tot de „gevaarlijke” correcties rekenen.

§ 6. *De overige drukcorrectie's.* De correcties a 2, 5 en 6 kunnen wij stilzwijgend voorbijgaan.

Slechts zij de correctie van Knudsen vermeld. Deze is van weinig belang.

M. Knudsen heeft theoretisch afgeleid en aan experimenteele bevestiging onderworpen, dat, wanneer er in

¹⁾ F. Kohlrausch. Lehrbuch der praktischen Physik. 11e Auflage p. 707.

²⁾ Zie eene samenstelling der capillairkonstanten bij Pockels Winkelmann. Handbuch der Physik. Bd. I, pag. 1165 en vlg.

een capillaire buis, welke 2 gesloten vaten verbindt, een temperatuursprong of geleidelijke temperatuurovergang plaats grijpt, de drukevenwichtsvoorwaarde tusschen de 2 vaten niet is $p_1 = p_2$, doch

$$p_1^2 - p_2^2 = c \frac{T_1^2 - T_2^2}{273^2},$$

$$\text{waarin } c = \frac{k}{0.30967} \left(\frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \right)^2 \frac{\nu_0^2}{\rho_0 R^2} \text{ 1)},$$

Hierin is C de konstante uit de Sutherland'sche wrijvingsformule, ν_0 de wrijvingscoëfficiënt, ρ_0 de dichtheid bij 0 graad C, R de straal van de buis en k een konstante, welke volgens Knudsen's afleiding 1 zou moeten bedragen, doch volgens experimenten, met Prytz te zamen uitgevoerd, de waarde 2.3 heeft.

We zullen bovenstaande vergelijking als een empirische correctievergelijking opvatten.

In hoofdstuk VI is onder de voorbeelden eene correctie aangebracht. Ter beoordeeling der grootte moge vermeld worden, dat in de slottabel serie II bv. deze correctie de 1e p van 0.10865 tot 0.10864 maakte, bij de andere p 's dezer tabel viel zij buiten de nauwkeurigheidsgrens.

Deze correctie van Knudsen treedt daar op, waar de snelheid van het gas ten gevolge van een temperatuurverval zich wijzigt, derhalve grootendeels boven in den steel.

De conclusiën van Hoofdstuk IV gelden ook hier. Dit zal hier niet nader worden aangetoond. De correctie is te klein 2) om lang bij stil te staan en is eigenlijk slechts ter sprake gebracht om er opmerkzaam op te maken, dat zij in mijn geval te verwaarloozen of bijna te verwaarloozen was. Bij zeer nauwe capillairen evenwel zou het niet aan-

1) M. Knudsen. *Annalen der Physik*. Band 33, pag. 1435.

2) In de capillairen van de waterstof- en heliumthermometers van Kamerlingh Onnes zou zij volgens diens berekening bij den laagsten druk juist in aanmerking komen.

brengen van deze correctie verraderlijke fouten kunnen veroorzaken.

§ 7. *De correcties der volumina.*

Wat b_1 de temperatuurcorrectie aan het piezometer-volume betreft, deze werd aangebracht met behulp van de formule:

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

waarin

$$k_1 = 23.43 \times 10^{-9}$$

$$k_2 = 0.0272 \times 10^{-6}.$$

(Zie Comm. n^o. 95^b § 1). De hierna overblijvende onzekerheid kan slechts gering zijn.

Aangaande b_4 valt niets op te merken.

De correctie wegens inkrimping van de glazen vaten door overdruk der atmosfeer werd voorgesteld overeenkomstig Comm. n^o. 88. (W. H. Keesom. Dissertatie, Amsterdam), door

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{3}{2} \frac{1 - \mu}{E} \frac{(p_i - p_u)}{d} R,$$

waarin $E = 6500$ K.G. / m.M², $\mu = \frac{1}{4}$, $R = 39$ mM., $d = 0.5$ mM. en p_i en p_u den in- en uitwendigen druk voorstellen in cM. kwikdruk.

De correctie b_3 werd aangebracht met behulp van de tabel van Scheel en Heuse. Een rechtlijnige interpolatie tusschen de waarden in deze tabel aangegeven was, de groote volumina gas in aanmerking genomen welke steeds gemeten werden, volkomen geoorloofd, zooals de lezer gemakkelijk zal kunnen verifieeren.

HOOFDSTUK IV.

Het drukevenwicht.

§ 1. *Inleiding.*

Bij voorloopige waarnemingen in Februari 1911 gedaan bleek een meerdere zekerheid omtrent het instellen van het drukevenwicht tusschen den volumemeter en den piezometer gewenscht. Weliswaar werd een zeer langzaam instellen van het drukevenwicht verwacht, doch contrôle waarbij berekening en meting hand in hand gingen was daarom noodzakelijk, wijl temperatuurschommelingen in het bad en daarmede gepaard gaande uitzettingen van het gas in den piezometer, welke wegens de daar bestaande groote dichtheden 12—20 maal vergroot overgaan, soms, wanneer het evenwicht bijna bereikt is, een schijnevenwicht voorspiegelen.

In den loop der definitieve proefnemingen was het herhaaldelijk noodig het kwik in den volumemeter in te stellen op een der lagere halsjes, (b. v. m_1 , m_2 of m_4 , verg. Comm. n^o. 117, Pl. I, Zitting Versl. Jan. 1911). De hoeveelheid gas in den volumemeter is dan nog wel altijd kleiner dan die in den 110 cM³. grooten piezometer op eene temperatuur van — 252 graad C tot — 258 graad C, waarbij het gas eene 12 tot 20 maal grootere dichtheid heeft dan in den volumemeter, maar toch niet vele malen. Aan beide zijden van de capillair, die wegens de constructie van den cryostaat lang en met het oog op de daarvoor aan te brengen onzekere volumecorrectie nauw moet zijn,

bevinden zich dan betrekkelijk aanzienlijke gasmassa's.

Hes drukevenwicht kan dus door de wrijving in de capillair slechts langzaam tot stand komen.

Om de noodige gegevens hiervoor te verkrijgen werd derhalve bij de definitieve proeven over de compressibiliteit van waterstof bij lage temperaturen (23 en 24 Juni en 8, 14 en 18 Juli 1911) telkenmale wanneer instelling op de halsjes m_1, m_2, m_3, m_4 plaats had — natuurlijk eerst nadat aan alle experimenteele voorwaarden om het evenwicht te kunnen bereiken voldaan was (de cryostaat en volumemeter-thermostaat geregeld waren, de kamertemperatuur konstant was gemaakt) — het drukverloop in

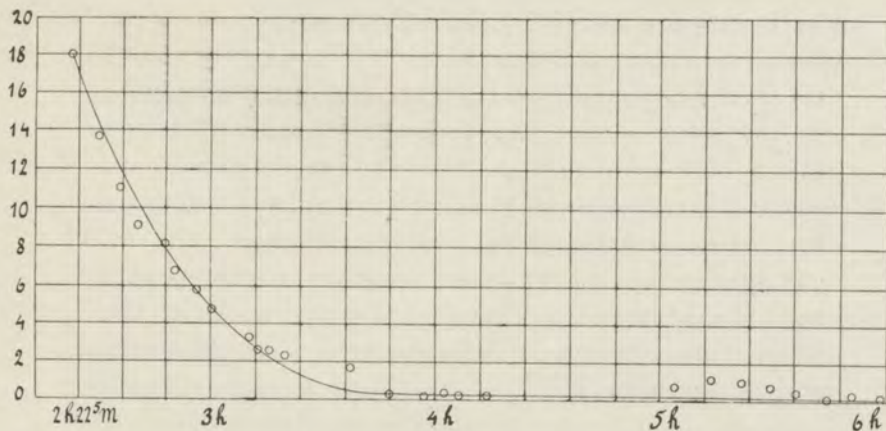


Fig. 9.

den volumemeter systematisch gevolgd. Telkens, in den regel om de 5 minuten, werd het verschil in kwikhoogte in manometer en volumemeter afgelezen en aan de hand van vooraf vervaardigde tabelletjes gereduceerd voor het veranderen gedurende de meting van de bij de correcties optredende grootheden (als temperatuurverandering van den volumemeter, den piezometer en de schadelijke ruimte, verandering der capillairdepressie enz.). Zoo was gedurende de bepaling voortdurend de werkelijke ver-

andering van het verschil van den druk met den evenwichtsdruck bekend.

Met dit drukverschil als ordinaat en den tijd als abscis werd onder de waarnemingen door een diagram geteekend. De waarneming werd als geeindigd beschouwd, zoodra de waargenomen punten om een aan de abcissen-as evenwijdige lijn gingen schommelen.

Fig. 9 (ordinaat in 0.1 mM. kwikdruk) is aan het bedoelde onderzoek ontleend en heeft betrekking op het instellen van het drukevenwicht op 18 Juli 1911, een geval waarin de omstandigheden bijzonder ongunstig waren. De waargenomen drukverschillen vermeerderd met eene standvastige grootheid zijn door \circ aangegeven. Wij komen op deze figuur aan het einde van § 4 terug

§ 2. *Berekening van het drukverloop uit de gegevens der proef.*

Het beloop van de kromme, welke in de figuur de drukwisseling tusschen de twee communiceerende vaten als functie van den tijd geeft, werd nu ook berekend uit de afmeting van het toestel en de gegevens omtrent de temperatuurverdeeling in de glazen capillair. De berekening komt, gelijk wij aan het eind van § 4 nog nader zullen aangeven, geheel met de waarneming overeen. Zij is dus geschikt om een oordeel te vormen omtrent het kleinste drukverschil, dat langs dezen weg in het geval van § 3 nog experimenteel bepaald kan worden.

Door de berekening in formules te vatten is verkregen, dat zij niet alleen dit bepaalde geval weergeeft, maar ook voor andere analoge verwante gevallen van proeven bij lage temperatuur, waarbij capillaire verbindingen voorkomen, voor de beoordeeling van het intreden van het drukevenwicht toepassing kan vinden.

Bij de berekening is afgezien van de werking van de zwaartekracht op het gas en van het op p. 54 besproken drukver-

schil dat volgens de onderzoeken van Knudsen zal ontstaan. De correctie voor beide kan zoo noodig aan den druk bij verkregen evenwicht aangebracht worden ¹⁾. Verder is afgezien van de glijding langs de wanden van de capillair en het volume van de capillair verwaarloosd tegenover dat van het reservoir en van de volumenometerruimte. Er is aangenomen dat de beweging gedurende een korten tijd als stationair mag worden beschouwd en dat zij met geringe snelheid (ver beneden de kritische) plaats heeft, verder dat voor de temperatuur T en de druk p in ieder punt van eenzelfde doorsnede dezelfde waarde mag worden genomen, zoodat, wanneer x als lengte, en y en z als twee loodrecht daarop staande richtingen genomen worden, p niet van y en z afhankelijk is en eindelijk dat de snelheden in de y en z richting $v = 0$ en $w = 0$ mogen worden gesteld.

Ondersteld wordt dus eene strooming, voor welke in eene buis met overal dezelfde temperatuur en een stof met van den druk onafhankelijke dichtheid de wet van Poiseuille zou gelden, en die geacht kan worden deze wet te volgen voor elk lengte-element dx van de capillair wanneer de daar ter plaatse geldende waarde van drukverval, dichtheid ρ en wrijvingscoëfficiënt η worden ingevoerd. Eene uitwerking der bewegingsvergelijkingen voor een capillair op gelijkmatige temperatuur voerde dan ook O. E. Meyer tot de wet van Poiseuille.

Ook hier blijft mutatis mutando de afleiding van Meyer van kracht.

We kunnen derhalve, m de massa van het gas in het reservoir noemende, voor de hoeveelheid gas per tijdseenheid doorstroomend schrijven:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi}{8} R^4 \frac{\rho}{\eta} \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

¹⁾ Beide correcties kunnen (zie wat die van Knudsen betreft p 54) trouwens in het algemeen verwaarloosd worden.

²⁾ Verg. O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127 p. 253, 353.

Wij stellen η onafhankelijk van den druk zoodat $\eta = f(T)$ en nemen voor $f(T)$ de formule van Sutherland:

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \sqrt{\frac{T}{273}},$$

waarin C eene konstante is; voor dampen kan bij benadering $p = a\rho + b\rho^2$ geschreven worden, waar a en b functies van T zijn. Zij worden evenals alle andere grootheden bij deze berekening in absolute maat (C. G. S. werd gekozen) uitgedrukt. Bij gegeven $T = f(x)$ kan de vergelijking (1) dan gemakkelijk geïntegreerd worden

Stellen we eerst wegens de geringe waarde van $b\rho^2$ ten opzichte van $a\rho$, $p = a\rho$. Later zullen we de afwijking van de wet van Boyle behandelen.

Merken we verder op, dat wij de capillair in 3 stukken kunnen verdeelen.

Het eerste deel steekt boven den cryostaat uit en heeft over de geheele lengte dezelfde temperatuur, die van de omgeving (kamertemperatuur); wij noemen den druk boven aan in dit deel p_4 en den druk beneden in dit deel p_3 . In het tweede deel verandert de temperatuur van de kamertemperatuur af tot die van het bad. De druk boven aan in dit deel is p_3 , die aan het benedeneinde noemen wij p_2 . Het derde deel eindelijk bevindt zich in het cryostaatbad en heeft over zijn geheele lengte de temperatuur daarvan. De druk aan het bovineinde is p_2 ; die aan het benedeneinde noemen wij p_1 .

Ten einde zooals boven gezegd niet enkel tot de berekening van het in § 4 beschouwde bijzondere geval te geraken, maar eenvoudige formules te verkrijgen, die ook voor analoge gevallen van toepassing kunnen zijn, heb ik nog een eenvoudigen vorm gezocht voor de functie die de temperatuur in het middenstuk in de lengte uitdrukt, en, om daarbij met vier termen te kunnen volstaan, een tempera-

tuursprong bij den overgang van het tweede in het derde stuk aangenomen, m. a. w. ondersteld dat de temperatuur daar snel verandert over een lengte, die wel groot is ten opzichte van de doorsnede van de capillair doch nog klein ten opzichte van hare lengte.

De berekening geschiedt dus met eene andere temperatuurverdeeling dan in werkelijkheid bestaat, maar voor de uitkomst is het verschil tusschen beide zooals blijken zal van geen beteekenis.

De temperatuurverdeeling kan dan over het stuk met veranderlijke temperatuur worden voorgesteld door

$$x = q + l_x T + m_x T^2 + n_x T^3. \quad (2)$$

Bij de proef die in § 3 nader behandeld wordt werkt men beneden bij overgang in het bad dan met een temperatuursprong van $T_2 = 26$ graad K op $T_1 = 15$ graad C. Met

$$a = a_1 T, k = \frac{1 + \frac{C}{273}}{\sqrt{273}} \quad \text{en} \quad A = \frac{8}{\pi R^4} \frac{dm}{dt}, \quad (3)$$

geeft (1) nu, daar $\rho = \frac{a}{p}$,

voor het 1^e stuk

$$A = \frac{1}{2 \lambda_4 \gamma_4 a_1 T_4} (p_4^2 - p_3^2), \quad (4)$$

voor het 3^e stuk

$$A = \frac{1}{2 \lambda_1 \gamma_1 a_1 T_1} (p_2^2 - p_1^2). \quad (5)$$

Stellen we verder $T = C \operatorname{tg}^2 \alpha$ waarin C de Sutherland'sche konstante voorstelt, dan vinden we voor het 2^e stuk

$$\frac{p}{a_1} dp = A 2 k \gamma_0 \frac{(l + 2 m C \operatorname{tg}^2 \alpha + 3 n C^2 \operatorname{tg}^4 \alpha) C^{3/2} \operatorname{tg}^6 \alpha}{\sec^2 \alpha \cos^2 \alpha} d\alpha$$

of geïntegreerd, afgezien van een integratiekonstante,

$$\begin{aligned}
 p^2 = 4 A a_1 k \gamma_0 C^{3/2} & \left[\frac{n C^2 \operatorname{tg}^9 \alpha}{3} + \frac{\operatorname{tg}^7 \alpha}{7} (2 m C - 3 n C^2) \right. \\
 & + \frac{\operatorname{tg}^5 \alpha}{5} (l - 2 m C + 3 n C^2) \\
 & + \frac{\operatorname{tg}^3 \alpha}{3} (-l + 2 m C - 3 n C^2) \\
 & + \operatorname{tg} \alpha (l - 2 m C + 3 n C^2) \\
 & \left. + \alpha (-l + 2 m C - 3 n C^2) \right].
 \end{aligned}$$

Nemen we deze uitdrukking tusschen de grenzen en schrijven we haar wat symmetrischer, zoo volgt

$$p_2^2 - p_3^2 = 4 A a_1 k \gamma_0 C^{3/2} [(F_T)_2 - (F_T)_3], \quad (7)$$

waar

$$\begin{aligned}
 F_T = \left[\frac{n C^2}{3} \operatorname{tg}^9 \alpha + \frac{C(2 m - 3 n C)}{7} \operatorname{tg}^7 \alpha + (l - 2 m C + 3 n C^2) \right. \\
 \left. \left(\frac{\operatorname{tg}^5 \alpha}{5} - \frac{\operatorname{tg}^3 \alpha}{3} + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{1} - \alpha \right) \right], \quad (8)
 \end{aligned}$$

zoodat p_2 en p_3 in p_1 en p_4 kunnen worden uitgedrukt. Voor een geval als het in § 3 behandelde, waar $T_1 = 15$ graad K en $T_4 = 295$ graad K, is het blijkens (4), (5), (7) duidelijk dat p_1 niet merkbaar van p_2 verschilt, zoodat het met de onderste grens van de integraal in (7) en (8) niet zoo nauw behoeft te worden genomen en de kleine temperatuursprong bij de te bereiken nauwkeurigheid niet in aanmerking komt, wat trouwens reeds in het oog valt, indien men bedenkt, dat het gas in het koude deel ongeveer 20 maal zoo langzaam stroomt als in het warmere deel, terwijl bovendien de wrijvingscoëfficiënt bijna evenveel maal kleiner is.

Met de thans gevonden temperatuursfunctie, die bij een gegeven temperatuurverdeeling de uitwisseling van den druk bij een gas met bekende C , γ_0 en a door de capillair van den straal R aangeeft, wordt

$$\frac{dm_2}{dt} = \frac{\pi R^4}{8 K a_1} (p_1^2 - p_4^2) \quad (9)$$

waarin $K = L\gamma_0 (F_{T_2} - F_{T_3}) + M\gamma_1\lambda_1 T_1 + N\gamma_4\lambda_4 T_4$ met getalwaarden L , M en N die uit (4), (5) en (7) onmiddellijk volgen, en m_2 de massa gas in den volumenometer. Het 1^{ste} stuk van de uitdrukking K heeft betrekking op het deel van de capillair, waarin het temperatuurverval optreedt, het 2^{de} en 3^{de} op de deelen waarin de temperatuur gelijkmatig is.

Stelt men verder

$$p_1 = a_1 T_1 \frac{m - m_2}{v_1}, \quad p_4 = a_1 T_4 \frac{m_2}{v_2} \quad (10)$$

waar v_1 het volume op lager temperatuur, v_2 dat op gewone is, en m de totale massa voorstelt, en integreert men (9) zoo komt, afgezien van eene integratieconstante,

$$\frac{v_1 v_2}{T_1 T_4 m} \log \frac{(m - m_2) + \frac{T_4 v_1}{T_1 v_2} m_2}{(m - m_2) - \frac{T_4 v_1}{T_1 v_2} m_2} = \frac{\pi R^4 a_1}{4 K} t. \quad (11)^1$$

Een voorbeeld van de door deze vergelijking gegeven kromme levert het in § 3 behandelde en in Fig. 9 geteekende geval.

¹⁾ Voor het eenvoudige geval, dat $p_1 + p_2$ als konstant is te beschouwen, en $T_1 = T_4$ is, volgt uit de substitutie van (10) in (11) en $m = v_1 d + v_2 d$, waarin d de in beide vaten gelijke dichtheid voorstelt,

$$\frac{v_1 v_2}{C_1 (v_1 + v_2)} \log \frac{C_2}{p_1 - p_2} = C_3 t$$

De index 4 is hier door 2 vervangen.

Dit is de formule van Rayleigh, *Scientif papers* IV pag. 53. Deze formule geldt b. v. niet voor het leegpompen van een vat met een capillair aan de pomp verbonden, waarin (11) kan worden toegepast, mits de drukking niet zoo klein wordt dat de weglengte der molekulen vergelijkbaar wordt met de doorsnede van de capillair.

§ 3. *Berekening met inachtneming der afwijking van de wet van Boyle.*

We zullen nu in het kort bespreken het geval waarin de afwijking van de wet van Boyle in aanmerking wordt genomen. In het kort, daar voor ons doel, de boven afgeleide formule meer dan voldoende was, terwijl eene toepassing van de hier te behandelen uitkomst nog al omslachtig rekenwerk zou vorderen. We willen dan ook slechts de mogelijkheid aangeven, onder deze restrictie, dat het drukverschil tusschen de einden der capillair klein zij.

We zullen analoog aan het bovenstaande dit geval afleiden.

Uit (1) $A = \frac{\rho}{\eta} \frac{p}{dx}$ volgt met

$$p = a\rho + b\rho^2$$

derhalve

$$\rho = \frac{1}{a} \left(p - b \frac{p^2}{a^2} \right)$$

$$A = \frac{1}{\eta a x} \left(\frac{p^2}{2} - b \frac{p^3}{3 a^2} \right).$$

Voor het 1e en 3e stuk van de capillair krijgen we derhalve resp.

$$A = \frac{1}{\lambda_4 \eta_4 a_4 T_4} \left[\left(\frac{p_4^2}{2} - \frac{b_4 p_4^3}{3 a_4^2 T_4^2} \right) - \left(\frac{p_3^2}{2} - \frac{b_4 p_3^3}{3 a_4^2 T_4^2} \right) \right] \quad (4')$$

$$A = \frac{1}{\lambda_1 \eta_1 a_1 T_1} \left[\left(\frac{p_2^2}{2} - \frac{b_1 p_2^3}{3 a_1^2 T_1^2} \right) - \left(\frac{p_1^2}{2} - \frac{b_1 p_1^3}{3 a_1^2 T_1^2} \right) \right]. \quad (5')$$

Voor het 2e stuk gaan wij als volgt te werk:

In (1) substitueeren we $\rho = \frac{1}{a} \left(p - b \frac{p^2}{a^2} \right)$,

$$\eta = \eta_0 k \frac{tg^3 \alpha \sqrt{C}}{\sec^2 \alpha}$$

We vinden

$$A = \frac{1}{\gamma_0 a_1 T} \left(p - b \frac{p^2}{a_1 T^2} \right) \frac{1 + \frac{C}{T}}{k \sqrt{1}} \frac{dp}{dx} \quad (6')$$

Hierin is b eene temperatuurfunctie. We nemen uit de reeks van Kamerlingh Onnes

$$b = b_1 T + b_2 + \frac{b_3}{T} + \frac{b_4}{T^2} + \frac{b_5}{T^3}.$$

Bedenken we nu dat de uitdrukking $\frac{b p^2}{a_1 T^2}$ klein is ten opzichte van p en dat we verondersteld hebben dat het drukverschil tusschen de einden der capillair gering is, zoo mogen we voor $\frac{b p^2}{a_1 T^2} dp$ schrijven $\frac{b f p}{a_1 T^2} dp$. Hierin is f eene konstante $= p$.

Bovendien is volgens een der voorgaande formules $p dp = 2 A a_1 k \gamma_0 (l + 2 m C tg^2 \alpha + 3 n C^2 tg^4 \alpha) C^{5/2} tg^6 \alpha dx$.

Substitueeren we deze uitdrukking in (6'), zoo volgt

$$\left[2 A \gamma_0 a_1 k C^{5/2} tg^6 \alpha (l + 2 m C tg^2 \alpha + 3 n C^2 tg^4 \alpha) + 2 A a_1 k \gamma_0 C^{5/2} f tg^2 \alpha (l + 2 m C tg^2 \alpha + 3 n C^2 tg^4 \alpha) \left(b_1 C tg^2 \alpha + b_2 + \frac{b_3}{C tg^2 \alpha} + \frac{b_4}{C^2 tg^4 \alpha} + \frac{b_5}{C^3 tg^6 \alpha} \right) \right] dx = p dp$$

Geïntegreerd

$$p_2^2 - p_3^2 = 2 A a_1 k \gamma_0 C^{5/2} [(F_T)_2 - (F_T)_3]. \quad (7')$$

Uit (4'), (5'), (7') kunnen we, in aanmerking nemend, dat

$$\frac{b_4}{3 a_1^2 T_4^2}, \frac{b_1}{3 a_1^2 T_1^2} \text{ konstanten zijn, en tevens voor (4') resp. (5')}$$

schrijvend:

$$A = \frac{1}{\lambda_4 \gamma_4 a_1 T_4} \left[\left(\frac{p_4^2}{2} - \frac{b_4 p_4^3}{3 a_1^2 T_4^2} \right) - \left(\frac{p_3^2}{2} - \frac{b_4 f p_3^2}{3 a_1^2 T_4^2} \right) \right]$$

gemakkelijk p_2 en p_3 elimineeren.

We worden gevoerd tot een vergelijking

$$\frac{dm_2}{dt} = \frac{\pi R^4}{8 K' a_1} \left[\left(\frac{p_1^2}{2} - \frac{b_1 p_1^3}{3 a_1^2 T_1^2} \right) - \left(\frac{p_4^2}{2} - \frac{b_4 p_4^3}{3 a_4^2 T_4^2} \right) \right]. \quad (9')$$

Hierin is K' eene gecompliceerde uitdrukking in T .

Vergelijking (9') nu is te integreeren. Immers, nemen we den term $\frac{p^2}{2} - \frac{b p^3}{3 a^2}$, zoo volgt door substitutie van

$$p = a \rho + b \rho^2$$

met verwaarloozing der termen waar b^2 in voorkomt

$$\frac{a^2 \rho^2}{2} + \frac{2 a b \rho^3}{3}$$

De algemeene uitdrukking voor (9') wordt, in aanmerking genomen, dat

$$\rho_1 = \frac{m - m_2}{v_1} \quad \text{en} \quad \rho_4 = \frac{m_2}{v_2}.$$

van den vorm:

$$\frac{dm_2}{dt} = p m_2^3 + q m_2^2 + r m_2 + s,$$

alzoo integreerbaar. Doch, zooals ik reeds in den beginne gezegd heb, heb ik geen numerieke berekening uitgevoerd, wegens de gecompliceerde berekeningen welke de moeite niet loonen en mijn doel, eene schatting over den tijd noodig voor het instellen van het evenwicht, voorbij zouden schieten.

§ 4. Toepassing op een bepaald geval. Gevolgtrekkingen.

Bij de proef van 18 Juli 1911 was de temperatuur volgens meting te stellen op

—258	graad C	voor 10 cM.	in het vloeistofbad
—228	„	„ 7 cM.	„ „ „
—115	„	„ 7 cM.	„ „ „
— 25	„	„ 14 cM.	„ „ „
Kamertemp. of + 22	„	„ 22 cM.	buiten den cryo- staat stekende.

De opgegeven temperatuur voor elk stuk wordt bij het berekenen van (2) geacht de temperatuur van het midden te zijn.

Derhalve is $\lambda_1 = 10$, $\lambda_4 = 11$, $T_1 = 15$, $T_4 = T_3 = 295$; van $x = 10$ tot $x = 49$ geldt (2) met

$q = 1,66$, $l_x = 0,389$, $m_x = -0,00278$, $n_x = 0,00000682$;

terwijl de temperatuursprong, die bij het vloeistofoppervlak wordt aangenomen, als boven gezegd, zonder beteekenis voor het resultaat is. Verder is

$$m = 0,017, v_1 = 110, v_2 = 1035.$$

Met deze gegevens is de getrokken lijn in Fig. 9 geconstrueerd. De door \circ aangeduide waargenomen drukkingen komen met de berekening overeen.

Tusschen $4\frac{1}{2}$ uur en 5 uur is de cryostaat bijgevuld. De aflezingen in den tijd gedurende welke de uitwisseling stilgezet werd door het sluiten van eene kraan zijn niet opgenomen in de figuur. Een kleine temperatuurschommeling, welke door het bijvullen ontstaan is, is duidelijk te zien. De kleine drukverhooging te $5^u5'$ verdwijnt tegen 6 uur geheel in overeenstemming met het verloop van de berekende kromme (Zie $3^u27'$. In het laatste punt was de temperatuur eveneens opgelopen).

Zooals men ziet duurt de vereffening van de laatste 1.8 mM. tot 0.2 mM. (de geheele druk bedroeg 5 cM.) meer dan 1 uur.

De berekening geeft aan, dat de temperatuurverdeeling van de capillair in hoofdzaak juist is aangenomen, eveneens dat de formule van Sutherland nog ongeveer gelden moet. Zij geeft eene welkome schatting van den tijd, die voor de laatste merkbare gasuitwisseling noodig is.

Ten einde bij dergelijke proeven een zoo snel mogelijke uitwisseling te verkrijgen zal men:

1^o zoo weinig mogelijk van de capillair boven den cryostaat moeten laten uitsteken en den steel in den cryostaat zooveel mogelijk koud moeten houden.

2° het bovendee! van de capillair wijder dan het benedendeel moeten nemen, gelijk dit bv. bij den helium-thermometer van Kamerlingh Onnes geschiedt, of nog beter de verbindingscapillair traspgewijs moeten vernauwen. (Verg. de buis in fig. 5 van Suppl. n°. 21, die bij de proeven van Kamerlingh Onnes, over het bereiken van de allerlaagste temperaturen, met zoo min mogelijk drukverval helium moest afvoeren, dat bij 0.2 mM. druk verdampde. Deze buis was volgens de beginselen van § 2 berekend).

HOOFDSTUK V.

De compressibiliteit van waterstof bij 20 graad C.

§ 1. *Inleiding.*

In hoofdstuk III werden verschillende correcties gediscussieerd (zie ook hoofdstuk I en II) en de te bereiken nauwkeurigheid voor zooverre de druk betreft aan eene serie contrôlemetingen onderworpen. (Zie § 4. Comm. n^o. 127 Zittg. Versl. 27 Mei 1911).

De bepaling der compressibiliteit van waterstof bij gewone temperaturen heeft nu verder eene gewenschte toetsing omtrent het voldoen aan de verschillende experimenteele voorwaarden in onderling verband mogelijk gemaakt.

Daarbij werd uitgegaan van de Leidsche metingen over de samendrukbaarheid van de waterstof tot 60 atmosfeeren. De door Kamerlingh Onnes voor dit onderzoek ingerichte nauwkeurigheidspiezometers (Comm. n^o 50) en gebroken open manometer (Comm. n^o. 44) hebben veroorloofd bij laatst genoemde metingen eene zeer groote nauwkeurigheid te bereiken. Op grond daarvan mogen wij dan ook wel de uitkomsten der metingen door Schalkwijk (Comm. n^o. 70) met deze toestellen bij 20 graad C verricht als vaststaande aannemen, en de kleine afwijking van zijne formule met die, welke uit de waarnemingen van Amagat kan worden afgeleid (Comm. n^o. 71) toeschrijven aan het minder nauwkeurige van een of andere der bepalingen van Amagat (misschien van die van het normaal volume, welke volgens de methode van Kamerlingh Onnes

scherper kan geschieden). Tot dit besluit voert ook de bevestiging van de formule door de metingen van Kamerlingh Onnes en Hyndman (Comm. n^o. 78). Wij stellen dus bij 20 graad C.

$$pv_A = 1.07258 + 0,000667 d_A + 0,00000099 d_A^2,$$

waar p de druk in normale atmosferen, v_A het volume uitgedrukt in het normaal volume en $d_A = v_A^{-1}$ is. Bij de bepalingen met den volumemeter kan de term met d_A^2 wegens de geringe dichtheden, waarbij gemeten wordt, (d_A hoogstens circa 1.1) verwaarloosd worden. De samen-drukbaarheid bij 20 graad C wordt dus gegeven door:

$$\left. \begin{array}{l} pv_A = A_A + B_A d_A \\ \text{met } \quad A_A = 1.07258 \\ \quad \quad B_A = 0.000667 \end{array} \right\} \dots \dots (I)$$

Van de termen rechts van het gelijkeeken speelt de tweede, wederom wegens de geringe dichtheden, voor welke de volumemeter is ingericht, een ondergeschikte rol. Hij varieert van $7 \cdot 10^{-4}$ der pv_A (dichtheid = 1.1) tot $1 \cdot 10^{-4}$ der pv_A (dichtheid = 0.15). Bij de beoogde toetsing kwam het er op aan of de waarden van pv_A bij compressibiliteitsbepalingen met den volumemeter tot op $2 \cdot 10^{-4}$ konden worden gevonden.

Blijkens de tabel aan het slot van § 3, waar de waargenomen pv_A en berekende d_A worden opgegeven, is de bereikte nauwkeurigheid bij de compressibiliteitsbepalingen in het algemeen iets grooter dan als eisch was gesteld (Zie Hoofdstuk I, III, Comm. n^o. 127 § 1). Om den aard van de overblijvende afwijkingen nog nader in het licht te stellen is verder in § 4 ook nog in de zooeven gegeven formule I de waarde van B_A uit de waarnemingen met den volumemeter zelf berekend, waarbij natuurlijk slechts met behulp van de bepalingen bij de grootste dichtheden eene voldoende benadering kan worden verkregen.

§ 2 Overzicht der bepalingen.

Om een zoo juist mogelijk oordeel over de betrouwbaarheid van de metingen met den volumenometer, welke de samendrukbaarheid bij de temperaturen van -252 graad C tot -259 graad C zouden leveren, te verkrijgen, werd de samendrukbaarheid bij gewone temperatuur binnen dezelfde hoogste en laagste grenzen van druk nagegaan als bij de lage temperaturen gekozen zouden worden of te verwachten waren. Gemeten werd derhalve met 2 verschillende hoeveelheden gedistilleerde waterstof. De eene maal werd tot uitgangspunt gekozen $p = 0.5$ atm. om te gaan tot 1.1 atm., de andere maal $p = 0.16$ atm. om op te klimmen tot 0.5 atm. Het vullen van het toestel geschiedt na herhaald evacueeren en spoelen met waterstof op de gebruikelijke wijze (Hoofdstuk VI, en Comm. n^o. 94f).

Bij de bepaling met den grooteren druk werd gemeten in hals m_3 (Zie Hoofdstuk I § 1 Comm. n^o 117, Pl. I) en de druk bepaald met behulp van den manometer *Man.* en barometer *Bar.* (Fig. 1). Hierbij werd op de gewone in het Leidsche Laboratorium gebruikelijke wijze (Zie Comm. n^o. 60 § 18) door middel van den ijspot *R* een kunstmatige standvastige druk, nagenoeg gelijk aan den barometerstand, onderhouden. De vier waar te nemen menisci werden om temperatuurinvloeden te elimineeren tweemaal in omgekeerde volgorde afgelezen. Vervolgens werden bepalingen verricht in de halsjes m_4 en m_5 (Pl. I l.c.). Daarbij werd kraan L_7 gesloten en bij gesloten k_4 door middel van k_{42} k_{43} , communicatie met een kwikluchtpomp gemaakt. Na zorgvuldige evacuëering werden de drukken der volumina gas bij hals m_4 en m_5 gemeten met behulp van den manometer als verklikker gebruikt. Bij deze laatste bepalingen werden twee der kijkers van den grooten kathetometer der Société Genevoise vast geviseerd op de menisci in den volumenometer en manometer en herhaaldelijk op den standaardmeter *S* afgelezen.

Op geheel dezelfde wijze als in de halsjes m_4 en m_5 werd met een kleinere hoeveelheid gas gemeten in de halsjes m_3 , m_4 en m_5 .

Alle deze metingen werden natuurlijk verricht bij gesloten k_3 en k_4 . De kamertemperatuur werd voorts binnen 1 graad C constant gehouden (Hoofdstuk I, § 6). De standaardmeter S was door een wollen wikkeling goed geschut.

De thermometers θ_D , θ_E , θ_F , θ_G , θ_H en θ_I werden herhaaldelijk afgelezen.

Zorg werd gedragen na iedere compressie of expansie van het gas in den volumemeter even te wachten met de meting, ter vermijding van door adiabatische compressiewarmte resp. afkoeling veroorzaakte storingen.

Geruimen tijd vóór de metingen was de thermostaat aangezet. Gewoonlijk gingen een paar uur circulatie van het thermostaatwater aan de proefnemingen vooraf. De gemiddelde kamertemperatuur werd zoo dicht mogelijk bij 20 graad C gebracht.

Een gedetailleerd overzicht eener bepaling zal hier niet gegeven worden. Het zij voldoende te verwijzen naar Hoofdstuk VI waar eene dergelijke bepaling bij lage temperatuur opgenomen is.

§ 3. *Berekening en waarden van $p v_A$.*

De einddichtheid van het gas bij ieder der beide series van waarnemingen, welke elk met een eigen hoeveelheid gas verricht zijn, werd met behulp van de formule uit § 1 berekend uit den waargenomen einddruk, nadat aan den druk voor het kleine verschil van de temperatuur, waarbij dit werd gemeten, met 20 graad C de noodige correctie was aangebracht. Daarbij werd gebruikt de spanningscoëfficiënt 0,0036627 (Comm. N^o. 60). Eene correctie voor de afhankelijkheid van dezen coëfficiënt van den druk behoefde wegens het zeer geringe temperatuursverschil, waarvoor gecorrigeerd moest worden, niet te worden aangebracht. Uit

v_A behoorende bij de einddichtheid en uit de verhouding der bij 20 graad C gemeten volumina in elke serie tot het eindvolume volgen de waargenomen volumina v_A voor elk der metingen. In tabel I zijn opgenomen de waargenomen pv_A en de uit p berekende d_A .

TABEL VI.
 H_2 . Waarden van pv_A .

No.	t	p	d_A ber.	pv_A waarg.	$W-B$
1	20° C.	0.46780	0.43603	1.07278	- 0.00009
2	"	0.58113	0.54162	1.07295	+ 0.00001
3	"	1.12867	1.05161	1.07328	
1	20° C.	0.16310	0.15205	1.07247	- 0.00021
2	"	0.20258	0.18885	1.07248	- 0.00022
3	"	0.39313	0.36645	1.07282	

Het blijkt dus, dat bij de bepalingen met de lagere drukkingen nog een nauwkeurigheid van 1/4000 tot 1/5000 bereikt is. Bij de serie met de hogere drukkingen is de bereikte nauwkeurigheid grooter dan tot op 1/10000.

§ 4. Berekening van B_A .

Uit de eerste der beide seriën van Tabel I (druk 1.1 tot 0.46) kan B_A nog berekend worden.

Men vindt daarvoor in plaats van $B_{A20} = 0,00067$

$$B_{A20} = 0,00074 \text{ dus } W-B = 0,00007,$$

waarbij alleen de 4^e decimaal van beteekenis is. In de tweede serie is de te verwachten fout in B_A te groot in verhouding tot B_A zelf om B_A te kunnen bepalen. Alleen in gunstiger gevallen kan men nl. op eene nauwkeurigheid van 1/10000 of meer in pv_A rekenen; bij geringe waarden van den druk wordt de fout in pv_A grooter, zij

gaat verder vier of vijfmaal vergroot op B_A over en de geheele term $B_A d_A$ is bij de geringe dichtheid in die serie slechts 0,00026 op zijn hoogst. Intusschen dient opgemerkt te worden, dat de positieve waarde, die men voor $W-B$ verkrijgen zou (+ 0,0013) naast de positieve waarde van $W-B$ uit de eerste serie op eene mogelijke systematische fout wijst, die bij lage drukkingen vooral tot uiting is gekomen ¹⁾.

Om de verrichte metingen te vergelijken met andere, voor welke de bepaling van de compressibiliteit bij gewone temperaturen zelf doel was, moeten wij omrekening te hulp nemen.

In de eerste plaats zijn door L e d u c ²⁾ bij 16 graad C tusschen drukkingen van 1 tot 1.5 atm. bepalingen verricht. Uit de getalwaarden, die hij na omrekening met andere gegevens daaruit voor de compressibiliteit bij 0 graad C afleidt, kunnen wij opmaken, dat met zijne bepaling overeenkomt

$$B_{A20^\circ} = 0,0007 \text{ dus } W-B = 0,0000.$$

Dit laatste getal behoeft niet te doen besluiten tot een geringere nauwkeurigheid van de bepalingen met den Leidschen volumemeter. De nauwkeurigheid van L e d u c's uitkomsten wordt aangewezen door het afbreken bij de 4e decimaal (voor CO_2 verschillen C h a p p u i s ³⁾ en L e d u c 0,0002). En de drukkingen, die L e d u c bij de zoeven genoemde en binnen 0,0001 nauwkeurige bepaling gebruikt, zijn gunstiger (de kleinste dichtheid is 2 maal grooter dan die in de eerste serie van Tabel I) dan die, welke bij de proeven bij waterstofftemperatuur voorkomen en op welke mijne metingen betrekking moesten hebben.

Verder kunnen ter vergelijking dienen de bepaling door

¹⁾ Mogelijk eene kleine konstante fout door verandering in de correctie voor de capillairdepressie na de contrôlemeting van Comm. N°. 127.

²⁾ A. L e d u c, Recherches sur les gaz. 1898.

³⁾ P. C h a p p u i s, Nouvelles études sur les thermomètres à gaz.

Chappuis¹⁾ en Rayleigh verricht met toestellen die beide op eene grootere nauwkeurigheid zijn ingericht dan de Leidsche volumenometer. Chappuis deed compressibiliteitsbepalingen tusschen 1.4 en 1.8 atm. bij 0 graad C. Zij geven $B_{A0^\circ} = 0,00058$ waaruit met de bepalingen van Kamerlingh Onnes en Braak²⁾ voor het verschil van B_{A100° en B_{A0° volgt

$$B_{A20^\circ} = 0,00064 \text{ en } W - B = -0,00003.$$

De waarden uit de twee enkele waarnemingen voor ongeveer het halve drukverschil afgeleid, waarin trouwens de fouten vergroot overgaan, loopen 0,00010 uiteen.

De bepalingen van lord Rayleigh³⁾ eindelijk werden verricht met een toestel opzettelijk ingericht om bijzonder nauwkeurig pv_A bij een halve atmosfeer met die bij den dubbelen druk te vergelijken. Zij geven $B_{A10,7^\circ} = 0,00054$, waaruit wederom met de zoeven aangehaalde bepalingen van Kamerlingh Onnes en Braak volgt

$$B_{A20^\circ} = 0,00057 \text{ en } W - B = -0,00010.$$

Ook bij vergelijking met deze verschillende onderzoeken blijken de verkregen uitkomsten bevredigend.

Bij de beoogde bepalingen van B_A bij waterstoftemperaturen verkeert men in veel gunstiger omstandigheden dan bij gewone temperatuur. $B_A d_A$ wordt dan bij dezelfde drukkingen 15 tot 20 maal grooter. Wij mogen de bepaling van B_A , wat de volumenometermetingen betreft, bij -252 graad C tot op 2% en die bij -259 graad C tot op 10% zeker achten.

¹⁾ P. Chappuis, Nouvelles études sur les thermomètres à gaz.

²⁾ Zitting Versl. Nov. 1907 Comm. n^o. 100b.

³⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 73 (1904) Ztsch. phys. Chem. 52 (1905).

HOOFDSTUK VI.

De compressibiliteit van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt.

§ 1. *Algemeene opmerkingen.*

Wanneer men de toestandsvergelijking van een gas wil bepalen, rijst in de eerste plaats de vraag of men daartoe isometrische dan wel isothermische metingen zal kiezen. In de omstandigheden, waaronder ik mij bij het onderzoek van de toestandsvergelijking van waterstofdamp bevond, moest de voorkeur gegeven worden aan de bepaling van isothermen boven die van isopyknen.

De onzekerheid bij het instellen van een cryostaatbad op een nauwkeurig bepaalde temperatuur en van het meten van die temperatuur is vele malen grooter dan die, met welke eene eenmaal aangenomen temperatuur standvastig kan worden gehouden. Daar nu onzekerheden in de bepaling van de temperatuur op de bepaling van B uit de waargenomen pv_A een grooten invloed hebben, werd om van thermometrische bepalingen zooveel mogelijk onafhankelijk te worden besloten tot het verrichten van bepalingen van isothermen. Een voordeel van gelijkblijvende temperatuur bij het vergelijken der pv_A bij verschillende drukkingen is verder, dat het mogelijk temperatuurverschil tusschen het gas in den piezometer en den thermometer in het bad daarbij onveranderd blijft. De voordeelen van isotherme bepalingen zouden voor ons dan ook grooter geweest zijn, wanneer wij niet genoodzaakt geweest waren dikwijls in-

plaats van een zelfde temperatuur te onderhouden op een zelfde aanwijzing van den weerstandsthermometer in te stellen.

Het onderzoek werd verricht bij 3 temperaturen, ongeveer — 252.6 graad C, — 255.5 graad C en — 257.3 graad C. Een lagere temperatuur dan — 257.3 graad C was niet gewenscht, daar bij deze temperatuur reeds de laagste te meten druk tot 5 cM. daalt en een verder voortgaan in deze richting andere toestellen zou vereischen.

De dichtheden werden bij iedere isotherme zoo gekozen, dat de uiterste dichtheden op iedere isotherme zich ongeveer verhielden als 2 : 1. Hierdoor werd verkregen, dat bij de oplossing van B_A uit telkens 2 vergelijkingen

$$pv_{A_1} = A_A + B_A d_{A_1} + C_A d_{A_1}^2$$

$$pv_{A_2} = A_A + B_A d_{A_2} + C_A d_{A_2}^2$$

de coëfficiënt van B_A in de oplossing ongeveer 1 werd. De C_A werd bij deze oplossing als correctieterm aangenomen uit de toestandsvergelijking VII H₂ 3 (form. 16 van Comm. n^o. 109a).

Ten slotte gold nog deze praktische eisch: zoover als mogelijk verwijderd te blijven van het condensatiegebied, daar een plotselinge temperatuurschommeling wellicht condensatie op de wanden (in het bijzonder van de capillair) van den piezometer zou veroorzaken, hetgeen met het oog op het uitermate langzame loslaten van vloeistof en damp van het glas de metingen waardeloos zou hebben gemaakt.

Wat de beschrijving der toestellen, de vulling met waterstof en de kamertemperatuur betreft, kunnen wij verwijzen naar Hoofdstuk I.

Bij de metingen bij de waterstoftemperaturen werd de piezometer geplaatst in den laatstelijk in Comm. n^o. 83 beschreven cryostaat.

De temperatuur in den cryostaat werd met de gebruikelijke regelinrichting (zie Comm. n^o. 83) zeer zorgvuldig konstant gehouden. Het zou te ver voeren hier de grafieken dezer temperatuurregeling mede te deelen. Als voorbeeld zij

vermeld, dat van de isotherme van $-255,5$ graad C gemeten op 24 Juni, 8 en 14 Juli 1911 voor 5 punten van de eerste bepaling de temperatuurafwijkingen bedroegen:

0.005, 0.012, 0.010, 0.000 graden C.

Hiermede komt overeen een onzekerheid in de beteekenis der pv_A van 0,00004.

De temperatuur van het bad wordt door de bepalingen zelve verschaft.

De gemeenschap tusschen volumenometer en piezometer werd verkregen door: de kraan k_3 , het glazen T -stuk (naar de andere zijde afgesloten door k_4), waarop een overpijpje gelakt is, een roodkoperen capillair g_2 (ter verkrijging van zekere elasticiteit in de verbinding), de stalen kranen k_5 , k_6 , een stalen capillair g_1 en een glazen capillair f_2 (zie Fig. 1).

Wat nu den loop der hoofdbewerkingen voor eene compressibiliteitsbepaling betreft, zoo werd de piezometer met de buizen, die hem met den volumenometer verbinden, tot k_3 luchtledig gepompt. Daarna werd bij gesloten kranen k_4 en k_3 (zie Fig. 1) in den volumenometer een hoeveelheid gas M_1 afgemeten (zie Tabel VII en X) en de kraan k_3 geopend. Men liet dan (zie Tabel VIII α) het drukevenwicht, met inachtneming van het in Hoofdstuk III behandelde, bij den gewenschten druk tot stand komen, waarna deze laatste (zie Tabel VIII β) en de in den volumenometer overgebleven hoeveelheid gas M_2 (zie Tabel VIII en XI) werd gemeten.

De aflezingen geschieden, gelijk reeds in Hoofdstuk I vermeld werd, met den kathetometer van de Société Genevoise. Over de in het Leidsche laboratorium gebruikelijke methode van aflezen en het voordeel van het gebruik van drie kijkers zie men Comm. n^o. 60. In deze methode kan men echter met voordeel eene vereenvoudiging aanbrengen:

Het hoogteverschil van top en rand van den meniscus en van den top van den meniscus in een der halsjes en

de middelste streep op een scherpje (verg. Comm. n^o. 84 Pl. II Ztg. Versl. Maart 1903) kan voldoende nauwkeurig en vlugger dan met behulp van den oculairmicrometer en de standaardschaal met den nonius worden afgelezen op de kathetometerschaal. Meestal zal het zelfs — wat nog eenvoudiger is — voldoende zijn deze hoogteverschillen op de standaardschaal overgebracht te schatten zonder den oculairmicrometer op de strepen van de standaardschaal in te stellen. Immers eene fout van 10^o/_o in de bepaling van de meniscushoogte geeft eene fout van 1^o/_o in de capillairdepressie. En eene fout in de schatting van de hoogte van de streep op het scherpje van 0,1 mM. geeft slechts eene fout van 16 à 17 mM.³ in het volume, wat niet meer dan $\frac{1}{60000}$ van het gewoonlijk gebruikte gasvolume uitmaakt.

Voor de aangebrachte correctie's kan verwezen worden naar Hoofdstuk III, voor de bereikte nauwkeurigheid in de bepaling van druk en volume naar pp. 49, 29 en 73.

§ 2. *Uitgewerkt voorbeeld.*

Hier volge het overzicht eener bepaling van een druk en de bijbehorende dichtheid van het gas in den piezometer.

TABEL VII.

Samendrukbaarheid van waterstofdamp bij ongeveer — 255.5 graad C.

SERIE II, No. 1. Bepaling van M_1 .									
Gemidd. temp. Vol. 23.00.					Temp. Man. Mantel } onder 23.20 boven 23.00				
Libel Vol. —3.									
8 Juli 1911. Kraan 1 en 3 gesloten. Zie Fig. 1	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
	11 u 30								
Men. top Vol.		513.32	1.5						
" rand "		511.72							
Middelstr. scherm		511.76							
Men. top Vol.					10.89	7			
" " Man.								21.99	8
Standaardmeter				478	11.97	1.5	805	24.22	3.5
				479	9.16	1.5	806	21.35	3.5
Men. top Vol.					10.85	6.5			
" " Man.								21.96	8
" rand "								26.85	
Men. top Vol.					10.87	6.5			
" " Man.								21.95	8.5
Standaardmeter				478	12 03	1			
				479	9.16	1			
							805	24.18	3.5
							806	21.33	3.5
Men. top Vol.		511.74	2						
" rand "		510.24							
Middelstr. scherm		510.34							
	11 u 55								
Gemidd. temp. Vol. 22.99					Temp. Man. Mantel } onder 23.25 boven 23.02				
Therm. H 24.4 F 24.0 K 25.6 D 25.1 G 24.5 I 24.2									

In kolom *a* is de tijd vermeld.

b bevat aflezingen op de kathetometerschaal (evenals de overige aflezingen in mM.).

c, *f* en *i* bevatten de aanwijzingen van de betrekkelijke libellen.

In de eerste kolom is aangeduid, waarop de cijfers in de overige kolommen betrekking hebben.

e en *h* bevatten aflezingen met den oculairmicrometer

d en *g* geven de deelstrepen van den standaardmeter aan, waarop ingesteld is.

Men ziet, dat alle meniscusaflezingen ingesloten zijn tusschen aflezingen op den standaardmeter, (vergl. Comm. n^o. 60 en Tab. I van Comm. n^o. 85e).

TABEL VIII.

Samendrukbaarheid van waterstofdamp bij ongeveer – 255.5 graad C.

SERIE II, N^o. 1. Bepaling van M_2 .

a) Instelling op den evenwichtsdruck.

Gemidd. temp. Vol. 23.00.

Temp. Man. Mantel.

{ onder 23.24
boven 23.02

8 Juli 1911. Kraan 1 gesloten. 3 geopend. Zie Fig. 1.	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Men. top. Vol.	1 u 7	190.8	7						
„ rand „		246.0						24.27	0
Standaardmeter	1 u 15			588	19.45	3	671	26.57	—2
				589	23.24	3	672	23.74	—2
Men top Vol. en Man.	1 u 18				22.27	7		24.70	6
	1 u 23				23.15	7		24.74	6
Standaardmeter				588	*	3	671	26.73	2
Men. top Man.							672	23.92	2
Men top Vol. en Man	1 u 28				23.15	8		24.69	6
Men. rand Man.								29.00	6

Gemidd. temp. Vol. 23.00.

Temp. Man. Mantel.

{ onder 23.24
boven 23.03

β) Meting bij-den evenwichtsdruck.

Temp.therm. I 24.4 G 24.5 H 24.5 K 26.

Men top Vol. en Man	1 u 34				23.29	8.5		24.46	4
	1 u 40				23.40	8.5		24.57	5
	1 u 45				23.34	8.—		24.54	5.5
Standaardmeter	1 u 50			589	25.96	3	671	26.78	1
				590	23.07		672	23.99	1
Men. top Vol.		177.4	8						
„ rand „		232.8	8					24.62	5
Men top Vol. en Man					23.25	8		24.58	6
Standaardmeter	1 u 55			589	23.10	2.5	671	26.83	1
				590	25.97	2.5	672	24.00	1
Men top. Vol.		177.2							
„ rand „		232.2							
Middenstr.scherm.		285.7							
		286.0							
Standaardmeter				589	23.13	2			
				590	25.91	2			
	2 u 5								

Gemidd. temp. Vol. 23.00.

Temp. Man. Mantel.

{ onder 23.24
boven 23.03

Therm. G 25 H 24.5 K 26 I 24.5 D 25.5 F 24.5

Voor de beteekenis der kolommen kan naar Tab. VII verwezen worden.

Bij de met * gemerkte waarneming viel de kruisdraad nauwkeurig op streep 588.

Ten opzichte van kolom *e* kan vermeld worden, dat de kijker welke op de volumemeter-menisci gevisieerd was omgekeerd ten opzichte van den gewonen stand in de tappen rustte. Deze maatregel was noodzakelijk daar in verband met den hoogen uitbouw der oculairschroeven deze bij het aflezen van lage drukkingen tegen den volgende kijker stootten.

Uit de tabel blijkt hoe betrekkelijk langzaam zich het evenwicht instelt, (in 35 min. is de druk 1 mM. geringer geworden).

Het was niet noodig de hoogte van de manometer-menisci meer dan één maal af te lezen. De capillairdepressie verandert in deze 19 mM. wijde buis zeer weinig met de hoogte. Zoo verandert zij van een meniscushoogte 1.4 tot 1.8 mM. van 0.03^2 tot 0.04^2 mM. Bij den volumemeter-meniscus is dit eenigszins meer het geval. Daarom werd bv. in bovenstaand voorbeeld de hoogte van den volumemeter-meniscus driemaal afgelezen.

Uit deze waarnemingstabellen werden nu eenige hulp-tabellen afgeleid, zoo bv. uit Tabel VII Tabel IX ter bepaling van V , het volume tot aan den merkstreep m_0 (zie Fig. 1).

TABEL IX.

Samendrukbaarheid van waterstofdamp bij ongeveer -255 graad C.

SERIE II, No. 1. Bepaling van V .		a''	b''	c''	d''	e''	f''
1. Hoogte Men. Vol.	1.60)	1.55					
2. " " "	1.50)						
1. Afstand streep op schermpje tot rand menisc.	0.04)	0.07					
2 Id. id.	0.10)						
Volume V		537566	537578	537409	537367	537407	

De beteekenis van kolom a'' is uit het bijschrift duidelijk. Kolom b'' bevat de grootte van het volume ¹⁾ van het betreffende merkstreepje op het schermpje εb tot m_0 zonder eenige correctie, derhalve op de calibratietemperatuur 20 graad C. In c'' staat hetzelfde volume na gecorrigeerd te zijn voor het niet samenvallen van den rand van den meniscus met het betreffende merkstreepje.

Vervolgens is in d'' het volume gecorrigeerd voor den inhoud van den meniscus, in e'' voor de inkrimping wegens een overdruk der atmosfeer boven de waterstof en ten slotte is in f'' de temperatuurcorrectie aangebracht.

Volgens bovenstaande schema's zijn alle drukkingen en volumina berekend.

Uit deze tabel en een dergelijke, die dient om p_1 te bepalen, kunnen wij nu verder afleiden een tabel X.

¹⁾ De volumina zullen steeds in mM^3 uitgedrukt worden.

TABEL X.

		t	d_{At}	$m^1)$
²⁾ p_1	0.429347			
V (Tab. IX)	537406	22.99	0.39615'	212894
v_1	6198	23.8	0.395°	2448

Totale massa M_1 215342

In kolom t zijn de gecorrigeerde temperaturen der gas-massa's opgegeven. Bij de bepaalde p_1 uit Tabel X werd de bijbehorende d_A uitgerekend volgens de formule

$$pv_A = 1.07258 + 0.000667 d_A.$$

(Zie Hoofdstuk V, § 1).

Daartoe werd de p (Zie hoofdstuk V, en Comm. n°. 127a) door middel van den spanningscoëfficiënt 0.0036627 (Comm. n°. 60) omgerekend op p_{20° . Van de verandering van den spanningscoëfficiënt met den druk kon weer wegens de kleinheid der afwijkingen van 20° worden afgezien. De kleine v_1 duidt het schadelijk volume aan tusschen de kranen k_3 en k_4 en merkstreep m_0 .

Onder het hoofd m zijn de massa's voorgesteld, uit de

¹⁾ Als eenheid van massa wordt gebruikt de massa van 1 mM³ waterstof bij 0° C. en 1 normale atmosfeer.

²⁾ Deze p_1 volgt uit Tabel VII na aanbrengring van de correctie's voor de libellen op de kathetometerkijkers, voor de optische afwijkingen in de mantels, voor de capillairdepressie's, voor het temperatuurverschil in de communicerende vaten vulumenometer en manometer en voor de afwijking in lengte van 1 M. van den standaardmeter (de lengte hiervan bedraagt bij 0 graad C slechts 999.91 mM. Bovendien werd de druk in normale atmosferen uitgedrukt (1 norm. atm. = 759.467 mM. te Leiden).

berekende d_A 's afgeleid, en ten slotte is onder aan de tabel de totale massa M_1 gegeven.

Omtrent v_1 zij nog opgemerkt dat eene correctie voor de afwijking der temperaturen van de calibratietemperatuur en de daardoor veroorzaakte uitzetting of inkrimping zonder merkbare fout kon worden achterwege gelaten; immers eene afwijking van 5° van de calibratietemperatuur der schadelijke volumina, welke in het geheel $\pm 10 \text{ cM}^3$ bedroegen, geeft 2 of 3 mM^3 fout. Dit is geheel te verwaarloozen.

Hetzelfde geldt van eene correctie voor de inkrimping van het glas door een overdruk (zie Hoofdstuk III § 6).

Aangezien ten slotte v_1 90 maal kleiner is dan V behoefde de bijbehorende d_A niet voor beide gevallen met dezelfde nauwkeurigheid berekend te worden. Dit komt in de daarop betrekking hebbende kolom tot uitdrukking.

Geheel op dezelfde wijze als wij uit Tabel VII de tabellen IX en X hebben afgeleid ter berekening van de totale gasmassa M_1 , kunnen wij uit Tabel VIII getallen afleiden, welke ons voeren tot de gasmassa M_2 , die na opening van k_3 gebleven is in den volumemeter tot aan k_3 en k_4 (zie Fig. 1). Zoo vinden wij dan:

TABEL XI.

p	0.10865
M_2	30774
$M_1 - M_2$	184568

Hierin is dus $M_1 - M_2$ de gasmassa, die zich bij de meting bij lage temperatuur bevindt in den piezometer f en de capillair g tot aan k_3 .

Tabel XII bevat de gegevens over het deel van het toestel tusschen k_3 en een vast punt van den piezometersteel zéér dicht bij het reservoir, dat geacht kan worden zich steeds op de temperatuur van den piezometer te bevinden. Bij dit punt rekent men, dat de piezometer begint.

TABEL XII.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
v_2	4.661	23.5 ^o	0.099	462
v_3	0.0087	23.5 ^o		
v_4	0.0067	-20 ^o	0.12	8
v_5	0.0067	-110 ^o	0.18	12
v_6	0.0134	-225 ^o	0.61	82

In deze tabel beteekent v_2 het schadelijk volume van de kraan k_3 tot bovenaan den steel van den piezometer f_2 , v_3 , v_4 , v_5 , v_6 zijn de deelen waarin deze steel op de in het Leidsche laboratorium gebruikelijke wijze verdeeld was. (Zie Hoofdstuk IV).

Onder *a* is de grootte dezer volumina vermeld, onder *b* de temperaturen, onder *c* de bijbehorende berekende gasdichtheden en onder *d* eindelijk de massa's. De totale massa M_3 , welke zich in v_2 , v_3 , v_4 , v_5 , v_6 bevindt, is in Tabel XIII opgenomen.

TABEL XIII.

		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
M_3	564			
$M_1 - M_2 - M_3$	184004			
<i>p</i>	0.10865	0.00001	0.000002	0.10864

Het is duidelijk, dat $M_1 - M_2 - M_3$ de gasmassa is, welke zich bij de lage temperatuur in den piezometer bevindt (zie de opmerking boven Tabel XII).

Kolom *a* geeft de correctie van Knudsen.

De correctie onder *b* aangegeven, welke het gewicht der gaskolom in den piezometersteel voorstelt, is slechts

vermeld om te laten zien dat zij geheel verwaarloosd kan worden. In kolom *c* vindt men de gecorrigeerde waarde van *p*.

Aan Tabel XIII hebben wij slechts de waarden $M_1 - M_2 - M_3$ te ontleenen en deze door het volume van den piezometer te deelen om te geraken tot de waarde d_A , die in Tabel XIV opgenomen is.

§ 3. *Berekening der temperaturen en uitkomsten.*

De berekeningen voor de overige serieën van waarnemingen geschieden alle op de in de vorige § beschreven wijze.

De temperatuur van het gas in den piezometer wordt voor elke serie ontleend aan de pv_A voor deze serie zelf. In

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

wordt te dien einde C_A in rekening gebracht met de waarde, die daarvoor met de (eerst benaderde) temperatuur volgt uit de bovengenoemde, in Comm. N^o. 109a form. 16 aangehaalde, speciale gereduceerde toestandsvergelijking voor waterstof VII H₂ 3, welke uit de metingen van Kamerlingh Onnes en Braak is afgeleid en daarbij tot -217° C is aangesloten. Uit de waarnemingen volgen dan A_A en B_A en verder pv_A bij dezelfde temperatuur voor de dichtheid van het gas in den waterstofthermometer met 1090 mM. nulpuntsdruk, die bij mijne proeven diende. Uit deze eindelijk met

$$(pv_A)_{t_s} = (pv_A)_0 (1 - 0.0036627 t_s)$$

de temperatuur op dezen waterstofthermometer.

De op deze wijze gevonden temperaturen leveren eene calibratie volgens de waterstofschaal van den weerstandsthermometer, naar de aanwijzingen van welken de temperatuur van het bad konstant gehouden werd. Ook onafhankelijk hiervan was hij bij den waterstofthermometer aangesloten. Deze calibraties stemmen niet geheel overeen. Het ophelderen der kleine verschillen zou een afzonderlijk onderzoek hebben gevorderd. Daarom werd vastgehouden

aan de boven besproken waarden voor de temperaturen van den piezometer, welke uit de waarnemingen zelf konden worden afgeleid.

Zoo werd gevonden (t_s = temperatuur op den boven vermelden waterstofthermometer):

TABEL XIV.

H_2 . Waarden van pv_A .

Serie ¹⁾	Nr.	t_s	p	d_A	pv_A	$W-B$
I. 23 en 29 Juni 1911	1	-252°.60	0.34786	4.7568	0.07312 ¹⁾	
	2		0.60358	8.4597	0.071348	
II 24 Juni 8 en 14 Juli 1911	1	-255°.46	0.10864	1.6918	0.064216	
	2		0.20672	3.2560	0.063489	0.000051
	3		0.27759	4.4133	0.062898	0.000012
	4		0.31318	5.0026	0.062603	0.000008
	5		0.31294	4.9992	0.062598	
III 14 en 18 Juli 1911	1	-257°.26	0.06698	1.1582	0.057834	
	2		0.13153	2.3031	0.057104	

De 2e serie werd voorgesteld door de uit N^o. 1 en 5 afgeleide

$$pv_A = 0,065043 - 0,00489 d_A + C_A d_A^2$$

met C_A als voren en geeft dan de in kolom $W-B$ opgegeven afwijkingen. Zij zijn geringer dan overeen zou komen met de waargenomen temperatuurschommelingen van het

¹⁾ De volgorden der serieën en nummers komen niet overeen met de volgorde der waarnemingsdagen.

bad, wat overeenstemt met de onderstelling, dat de gemiddelde temperatuur van het bad als de temperatuur van het gas in den piezometer moet worden aangenomen. Ook rechtvaardigt deze serie het gebruik van de aangenomen C_A . De serieën I en III, die de contrôle, welke serie II in zich zelf bezit, missen, zijn minder betrouwbaar. Bijzondere omstandigheden hebben gemaakt, dat wij onze proeven vooreerst moesten afbreken en wij dus voor de temperaturen van I en III niet zulke uitvoerige reeksen hebben kunnen geven als voor II.

Uit Tabel XIV volgt eindelijk:

TABEL XV.

H_2 . Individueele viriaalcoëfficiënten B_A voor waterstofdamp

t_s	B_{At}
— 252°.60	— 0.000481
— 255°.46	— 0.000489
— 257°.26	— 0.000638

§ 4. *Berekening van de correcties van den internationalen waterstofthermometer op de absolute schaal.*

Vereffening van B.

Op dezelfde wijze als boven de temperatuur t_s op den waterstofthermometer met 1090 mM. nulpuntsdruk verkregen werd door $(pv_A)_{1090 \text{ mM. } 0^\circ \text{ C}} t_s$ te bepalen, wat neerkomt op het zoeken van het snijpunt der kromme

$$(pv_A)_{t_s} = A_{At_s} + B_{At_s} d_{At_s} + C_{At_s} d_{At_s}^2$$

met de rechte lijn

$$d_A = d_{A1090 \text{ mM. } 0^\circ \text{ C}}$$

in een pv_A, d_A diagram, kon ook de correctie van den internationalen waterstofthermometer tot de absolute schaal

worden gevonden. Wij hebben daartoe in de bovengenoemde vergelijking te substitueeren

$$d_A = d_{A\ 1000\ \text{mM. } 0^\circ\ \text{C.}}$$

daar voor den internationalen waterstofthermometer van konstant volume 1000 mM. normale kwikdruk als nulpuntsdruk is gekozen.

De spanningscoëfficiënt op dien thermometer wordt uit den spanningscoëfficiënt 0.0036627 voor den thermometer met 1090 mM. nulpuntsdruk, daar C_A verwaarloosd mag worden, aldus afgeleid.

Uit
$$pv = A + Bd$$

volgt
$$\frac{d(pv)}{dd} = \frac{dA}{dt} + d \frac{dB}{dt}$$

en, als men naar de dichtheid d differentieert

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{d(pv)}{dt} \right] = \frac{dB}{dt}$$

daar A alleen een temperatuurfunctie is.

Integreeren we naar d tusschen de grenzen $d_{A\ 1090}$ $d_{A\ 1000}$, zoo volgt

$$\frac{d(pv)}{dt} = \frac{dB}{dt} \frac{90}{760}.$$

Daar bij definitie

$$(pv)_{100^\circ d_{A1090}} = (pv)_{0^\circ d_{A1090}} (1 + 0.0036627 \times 100),$$

volgt gemakkelijk tusschen 0° en 100°

$$(pv)_{0^\circ d_{A1090}} 0.36627 = (pv)_{0^\circ d_{A1000}} \alpha_x = (B_{A100^\circ} - B_{A0^\circ}) \frac{90}{760}.$$

We krijgen voor den spanningscoëfficiënt bij d_{A1000} 0.00366262. Voor $A_{.10}$ is bij deze berekeningen aangenomen 0.99939.

Stellen wij

$$T - T_{0^\circ\text{C}} = t, \text{ (verg. Comm. n}^\circ\text{. 97b.)}$$

terwijl

$$t_i = \frac{(pv)_T - (pv)_0}{(pv)_0 \alpha_i},$$

waar α_i de zooeven afgeleide spanningscoëfficiënt voor den

internationalen waterstofthermometer is, zoo wordt de correctie van dezen tot de absolute schaal

$$\Delta t_i = \theta - t$$

met voldoende benadering gegeven door:

$$3,59 t_i (B_{A100^\circ C} - B_{A0^\circ C}) - 359 (B_{At_i} - B_{A0^\circ C}).$$

Met

$$B_{A100^\circ C} = 0,863.10^{-3} \text{ en } B_{A0^\circ C} = 0,580.10^{-3},$$

bepaald door Kamerlingh Onnes en Braak wordt dus in graden Celsius

$$\Delta t_i = 0.001016 t_i + 0.208 - 359 B_{At_i},$$

waar voor t_i in het rechtsche lid ook zonder bezwaar t_s mag worden geschreven, de temperatuur, die op onzen waterstofthermometer afgelezen is.

Voor het vaststellen van de correctie op de absolute schaal is het wenschelijk de gevonden individueele coëfficiënten B_A te vereffenen. B_A mag bij de laagste temperatuur, zooals aan het slot van Hoofdstuk III gezegd is tot op niet meer dan 10% nauwkeurig worden gesteld. De onzekerheid der temperatuurbepaling doet ook betwijfelen, of bij B_A $-252^\circ C$ wel de vijfmaal grootere nauwkeurigheid, die wij op grond der volumenetrische bepaling daaraan toegeschreven hebben, bereikt is. Er is dus veel te zeggen voor eene vereffening als in de volgende tabel gegeven.

TABEL XVI.

H_2 . Vereffende viriaalcoëfficiënten B_A voor waterstofdamp.

t_i	B_{At}
- 252.59	- 0.00047
- 255.45	- 0.00049
- 257.26	- 0.00055

Wij voegen hierbij Fig. 10, die het verloop van de grootheid B_A als functie der temperatuur aangeeft.

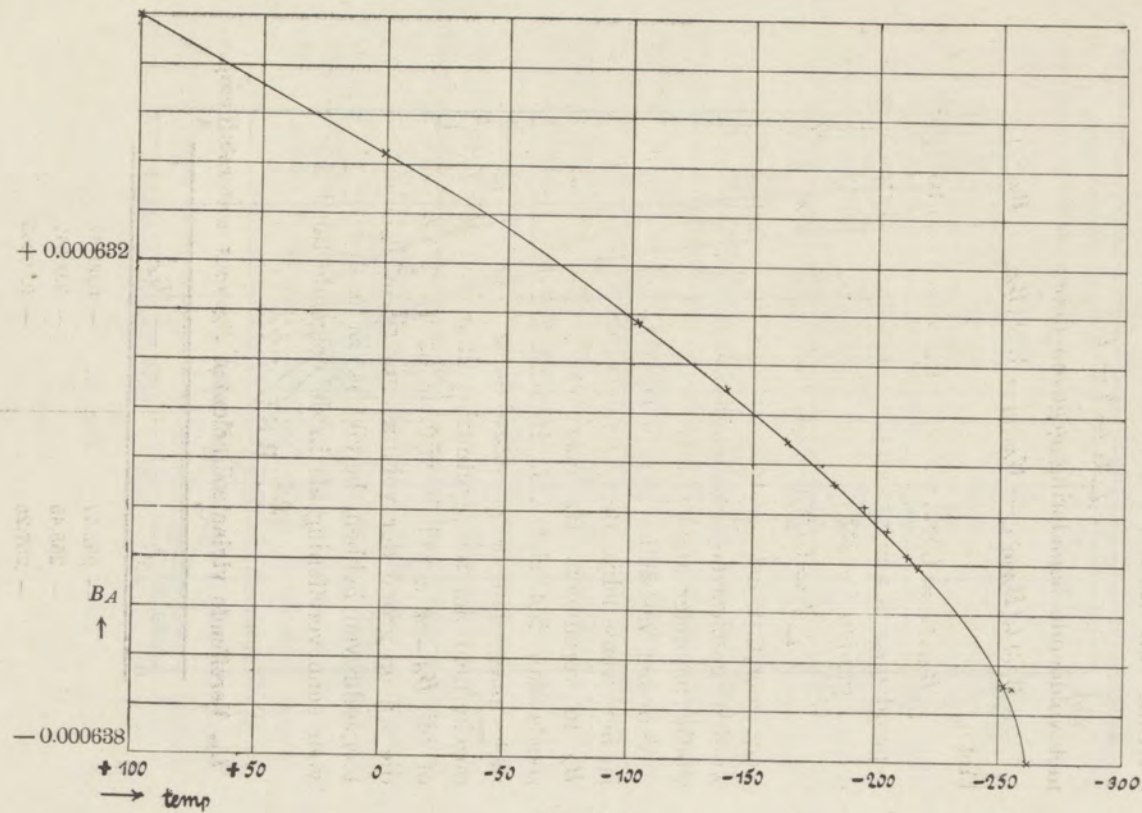


Fig. 10.

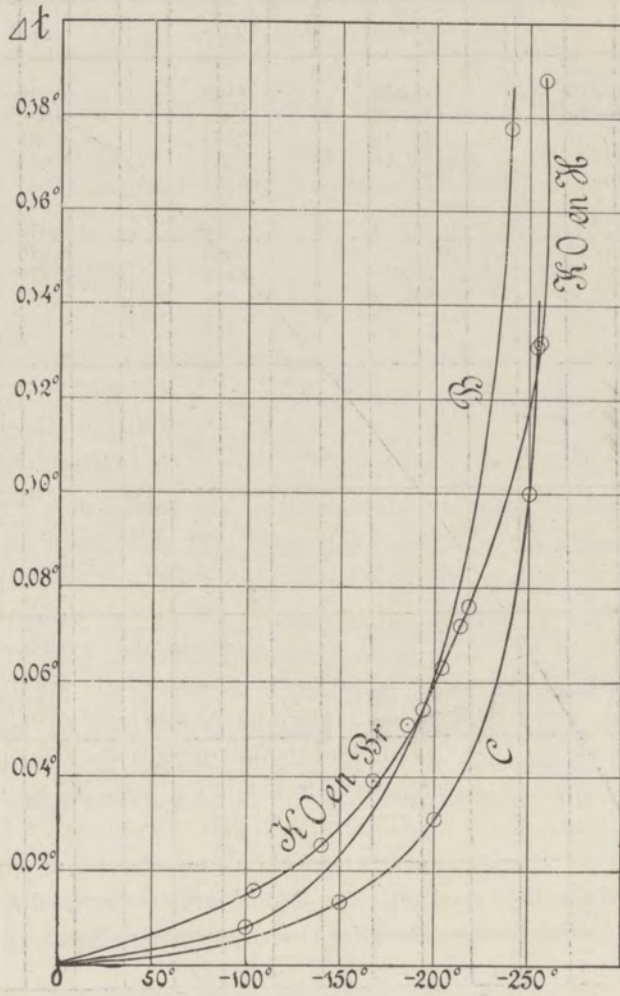


Fig. 11.

TABEL XVII.

Correcties op de absolute schaal.

t_s	θ	Δt_s	Δt
-103,57	-103,55	0,017	0,016
-139,88	-139,85	0,029	0,026
-164,14	-164,10	0,043	0,039
-182,81	-182,76	0,056	0,051
-195,27	-195,21	0,059	0,054
-204,70	-204,63	0,069	0,063
-212,82	-212,74	0,079	0,072
-217,41	-217,33	0,083	0,076
-252,60	-252,47	0,130	0,118
-255,46	-255,32	0,137	0,125
-257,26	-257,10	0,158	0,144

Keeren wij nu terug tot de bepaling van de correctie's voor den internationalen waterstofthermometer. Volgens Comm. n^o. 99 kan de nauwkeurigheid van bepalingen met onzen waterstofthermometer niet grooter dan $\frac{1}{50}$ graad C. gesteld worden, wat met een verschil van 0.050 in B_A overeenkomt. Die nauwkeurigheid moest waarschijnlijk zelfs iets kleiner gesteld worden. Voorshands schijnt dus de gezochte correctie van den internationalen waterstofthermometer de absolute schaal met niet minder zekerheid dan die van de temperatuurbepaling zelve bekend. In Tabel XVII zijn de uit Tabel XVI volgende correctie's voor de laagste temperaturen met de door Kamerlingh Onnes en Braak bepaalde (Comm. n^o. 101b) vereenigd, terwijl in Fig. 11 de lijn gemerkt met KO en B en KO en H de grafische voorstelling der experimenteel bepaalde correctie's naast die der door Callendar en door Berthelot theoretisch afgeleide geeft.

TABLE VII

Summary of results

Year	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
...

The following table shows the results of the investigation into the causes of the accident. It is divided into two main sections: the first section deals with the human factors, and the second section deals with the technical factors. The human factors section is further divided into three sub-sections: the first sub-section deals with the pilot's actions, the second sub-section deals with the crew's actions, and the third sub-section deals with the passengers' actions. The technical factors section is further divided into two sub-sections: the first sub-section deals with the aircraft's performance, and the second sub-section deals with the aircraft's maintenance. The results of the investigation are summarized in the following table:

STELLINGEN.

STRELLINGER

STRELLINGER

STRELLINGER

STRELLINGER

STRELLINGER

STRELLINGER

STRELLINGER

STELLINGEN.

I

De waarden der capillairdepressies in de tabel van Mendelejeff en Gutkowsky zijn waarschijnlijk te klein ¹⁾).

II.

De platinaweerstandsthermometer is een in het gebied der zeer lage temperaturen ongeschikt instrument.

III.

Bij proefnemingen met gassen bij zeer lage temperaturen, waarbij een capillair de verbinding vormt tusschen deelen van het toestel op lage en gewone temperatuur, verdient het aanbeveling deze capillair trapsgewijze te vernauwen.

IV.

De theorie van Langevin, voor zooverre het diamagnetisme betreft, is als eene eerste benadering op te vatten.

¹⁾ Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

V.

Een onderzoek naar de door Weiss onderstelde spontane magnetisatie van ferromagnetische lichamen is gewenscht en mogelijk.

VI.

De proeven van Ehrenhaft¹⁾ bewijzen niet afdoende het bestaan van een halve elementaire lading.

VII.

De onlangs door Regener²⁾ voor de telling der α - en kathodestraaldeeltjes voorgestelde methode verdient de voorkeur boven de scintillatiemethode.

VIII.

Proeven omtrent een relaxatietijd bij magnetisatie van gassen zijn gewenscht.

IX.

Het hoofdstuk van Schuster³⁾ betreffende de voortplanting van golffronten met variable amplitudines laat aan duidelijkheid te wenschen over.

¹⁾ Phys. Z. S. Juli 15, 1910.

²⁾ Ber. d. D. Phys. Ges., n^o. 7, 1912.

³⁾ Einführung in die theoretische Optik, Kap. XI.

X.

De berekeningen van Houston ¹⁾ over magnetostrictie zijn onjuist.

XI.

Bij de bepaling der absolute susceptibiliteit van water is door verschillende onderzoekers waarschijnlijk niet genoeg acht geslagen op den invloed van het magneetveld op den meniscus.

XII.

Het in het Bosscha-laboratorium te Berlijn gebruikelijke „decimaal-systeem” verdient aanbeveling.

XIII.

De vergelijking

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + x^2 = a^2 + 2\lambda t,$$

waardoor Borel de geleidelijke toe- of afname wil voorstellen, die de energie van een trillend stelsel met één graad van vrijheid door uitwendige oorzaken kan ondergaan, is op werkelijk voorkomende gevallen niet van toepassing ²⁾.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 30, 1910.

²⁾ Soc. Franc. de Phys. n^o. 29, 1912.

The following are the names of the persons who have been

and

It is believed that the persons mentioned in this

list were the only persons who were present at the

meeting held on the 15th day of August, 1900.

The following are the names of the persons who have been

and

It is believed that the persons mentioned in this

list were the only persons who were present at the

meeting held on the 15th day of August, 1900.

The following are the names of the persons who have been

and

It is believed that the persons mentioned in this

list were the only persons who were present at the

meeting held on the 15th day of August, 1900.

The following are the names of the persons who have been

and

It is believed that the persons mentioned in this

list were the only persons who were present at the

meeting held on the 15th day of August, 1900.

