



Optische bepaling van diffusiecoëfficiënten

<https://hdl.handle.net/1874/346468>

1940

**OPTISCHE BEPALING VAN
DIFFUSIECOËFFICIËNTEN**

J. L. SPIER

Qu.
2

A. qu.

192

OPTISCHE BEPALING VAN DIFFUSIE-
COËFFICIËNTEN

A. qu. 192, 1940

OPTISCHE BEPALING VAN DIFFUSIECOËFFICIËNTEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS DR. F. H. QUIX, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 27 MEI 1940, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOSEPH LEVIE SPIER

GEBOREN TE ZUTPHEN



1940

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT

UNIVERSITEIT UTRECHT
BIBLIOTHEEK



Aan mijn Ouders.

De beëindiging van dit proefschrift stelt mij in de gelegenheid allen, die tot mijn vorming bijdroegen, mijn oprechten dank te betuigen.

U, Hoogleraren, Oud-Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, ben ik zeer erkentelijk voor het genoten onderricht.

Hooggeleerde Ornstein, Hooggeachte Promotor, dat ik onder Uw beproefde leiding mijn eerste schreden op het pad der wetenschap heb mogen zetten, gevoel ik als een groot voorrecht. Met Uw groot optimisme heeft U mij immer gesteund. Daardoor heeft U den tijd, welke ik in het Utrechtsche Laboratorium mocht doorbrengen, tot een van de mooiste periodes van mijn leven gemaakt.

Hooggeleerde Uhlenbeck, Uw colleges heb ik met groote bewondering gevolgd.

Hooggeleerde Barrau, met veel genoegen zal ik steeds terugdenken aan Uw colleges, waarbij U zoo menigmaal met een enkel woord nieuwe perspectieven wist te ontsluiten.

Hooggeleerde Wolff, Uwe lessen hebben mij de bekoring leeren kennen, die uitgaat van de logische redeneeringen, welke aan de Wiskunde ten grondslag liggen.

Zeergeleerde Van der Held, Uw welwillende raadgevingen hebben mij in alle gevallen een betrouwbaren leidraad in handen gegeven.

Beste Smit, voor de groote medewerking, welke ik van jou steeds, en vooral tijdens de bewerking van dit proefschrift mocht ondervinden, dank ik je ten zeerste.

Van Wely en Gerber, jullie dank ik voor de hulp en aangename samenwerking bij een gedeelte der metingen.

HOOFDSTUK I.

§ 1. Inleiding.

Het denkbeeld om de verandering in de concentratie van een stof in haar verloop te volgen door het door die stof uitgezonden licht waar te nemen, kwam reeds een twintigtal jaren geleden naar voren.

In 1920 gebruikte Wien ⁽¹⁾ *) deze methode om den levensduur van aangeslagen atomen in een bundel kanaalstralen na te gaan.

In het Physisch Laboratorium te Utrecht werd de methode geschikt gemaakt voor het nauwgezet meten van veranderingen in de concentratie van een component in een mengsel. Zoo onderzocht Koopmans ⁽²⁾ op deze wijze het massatransport van metaaldeeltjes in een boog.

Verder werden in 1933 door Ginsel ⁽³⁾ in dit laboratorium een aantal experimenten verricht aangaande het massatransport van alkali-atomen in vlammen. Hij slaagde erin de relatieve concentraties dezer atomen in de vlam langs dezen optischen weg behoorlijk te meten; tevens wist hij de theorie van de lichtverdeling over de vlam uit te werken.

Zijn resultaten deden het wenschelijk voorkomen om soortgelijke metingen ook bij lagere temperaturen uit te voeren.

Hiertoe werd door Van der Held de in dit proefschrift beschreven apparatuur en de ter discussie van de resultaten benodigde theorie aangegeven.

*) Deze getallen verwijzen naar de literatuurlijst achterin.

Met de aldus ontworpen opstelling wisten Van der Held en Miesowicz (⁴) *) bovendien den diffusiecoëfficiënt van natriumdamp in stikstof te bepalen.

Het werd van belang geacht deze methode ook op combinaties van andere metaaldampen en gassen toe te passen om aldus een denkbeeld te krijgen, of deze optische methode om diffusiecoëfficiënten bij kamertemperatuur te meten algemeen bruikbaar is, en hoe het met de bereikbare resultaten staat.

De hiervoor verrichte proefnemingen worden in dit proefschrift beschreven.

§ 2. Beschrijving van de gebruikte methode.

In een verticaal geplaatste cylinder werd een laminaire gasstrooming tot stand gebracht, waarbij het gas van boven naar onder stroomde. Uit een zijbuis, welke ter halve hoogte in den cylinder uitmondde, trad de damp van een metaal den cylinder binnen. Deze metaaldamp verspreidde zich door diffusie in het gas over den cylinder. Ten gevolge van de in den cylinder aanwezige gasstrooming zal de metaaldamp in de bovenste helft van den cylinder minder ver doordringen dan in de onderste helft; onder invloed van het diffusieproces en de gasstrooming werd in de bovenste helft van den cylinder een toestand bereikt, waarbij de concentratie van den metaaldamp van onder naar boven afnam.

Werd vervolgens de metaaldamp in den cylinder door middel van een electriche ontlading lichtgevend gemaakt, dan bleek het door dezen damp uitgezonden licht in de bovenste helft van den cylinder van onder naar boven in intensiteit af te nemen. De cylinder was vervaardigd van een licht-doorlatend materiaal. Het licht van den metaaldamp kon dus buiten den cylinder opgevangen worden; dit licht werd vervolgens in zijn spectrale bestanddeelen ontleed en het tot stand gekomen spectrum werd langs photographischen weg vastgelegd. De gephoto-

*) Naar deze publicatie zal verderop verwezen worden met (◇).

grapheerde spectraallijnen van het metaal vertoonden dan een zwartheidsverloop in verticale richting.

Uit het photographisch vastgelegde zwartheidsverloop werd vervolgens, onder gebruikmaking van de door ijking gevonden gegevens van de photographische plaat, besloten tot het intensiteitsverloop met de hoogte van het uit de bovenste helft van den cylinder uitgetreden licht.

Indien het door den damp uitgezonden licht niet reeds binnen den cylinder geabsorbeerd werd (indien dus de z.g. „zelfabsorptie” verwaarloosd mocht worden), was het verloop in de concentratie van den damp gelijk aan het bepaalde intensiteitsverloop.

Bij bekendheid van dit concentratieverloop en van de gemiddelde snelheid van de gasstrooming kon dan door berekening den diffusiecoëfficiënt van den metaaldamp uit deze gegevens bepaald worden.

§ 3. Beschrijving van de gebruikte toestellen.

Bij de eerste proefnemingen (beschreven in Hoofdstuk IV. § 1), werd als cylinder, waarin het gas stroomde, een glazen buis gebruikt. Deze buis was 50 cm lang. De inwendige diameter bedroeg 3,74 cm *). De buis werd door middel van glazen slijpstukken aan de onderzijde aangesloten op een oliepomp, en aan de bovenzijde verbonden met de toevoering van het gebezigde gas. In deze cilindrische buis mondden drie glazen zijbuizen uit, welke door slijpstukken afgesloten werden. Eén zijbuis kwam ter halver hoogte in de buis uit; hierin bevond zich een metalen kroesje, waaromheen een spiraal van wolframdraad aangebracht was, die electricisch verwarmd kon worden. Het in het kroesje gebrachte metaal kon op deze manier tot verdamping gebracht worden. De twee overige zijbuizen dienden om de beide electroden, waar-

*) Deze buis werd reeds gebezigd door Van der Held en Miesowicz bij hun metingen. Zij gaven ook een afbeelding (◇).

tusschen de electriche ontlading moest plaats vinden, binnen de buis te brengen.

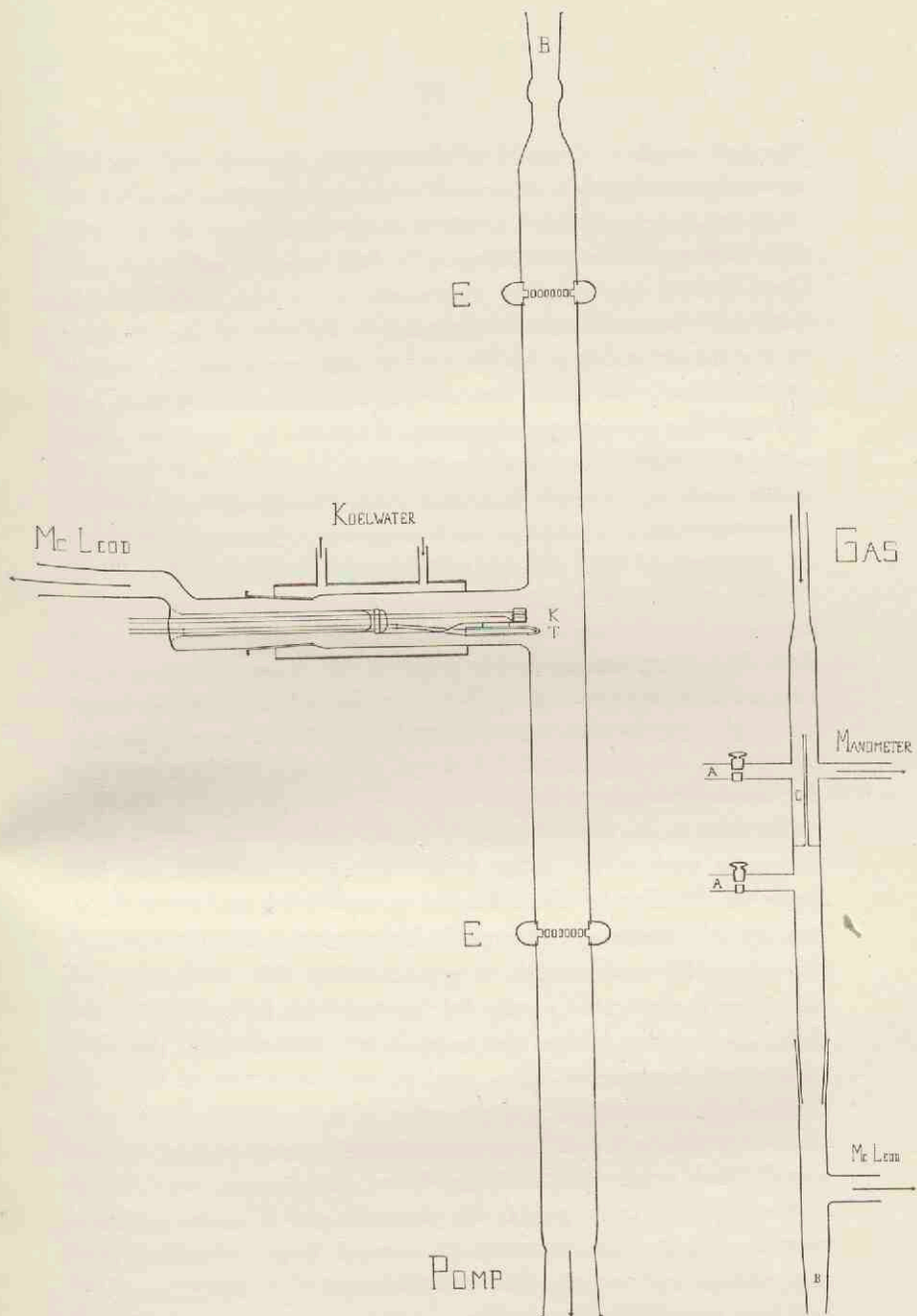
Deze electroden bestonden uit cirkelvormige schijfjes van messing, waarin gaatjes geboord waren. Deze gaatjes waren aangebracht om den weerstand van de electroden tegen de gasstreaming te verminderen. De electriche geleidingen werden door de slijpstukken, welke de beide zijbuizen afsloten, naar buiten gevoerd.

Bij de latere proefnemingen werd als cylinder een buis gebruikt, welke van kwarts en glas vervaardigd was. (Vergelijk figuur 1.)*) Er was maar één zijbuis aanwezig, welke weer ter halver hoogte in de buis uitmondde. De andere zijbuizen werden weggelaten, ten einde de laminaire gasstreaming in de buis zoo min mogelijk te storen. Alleen het deel van de buis, hetwelk zich tusschen de electroden bevond, werd van kwarts vervaardigd; de zijbuis en de overige deelen van de buis waren van glas. De zijbuis was aan de buis vastgesmolten. De electroden, welke bij de eerste proefnemingen bestonden uit doorboorde messingschijfjes, waren met behulp van piceïne op de kwartsbuis gekit. Op hun beurt waren weer de glazen uiteinden van de buis met piceïne aan de electroden bevestigd. Deze constructie spaarde weliswaar twee kostbare overgangsstukken kwarts-glas uit, maar vertoonde daartegenover als nadeelen,

- a. dat de mechanische stevigheid van de buis gering was;
- b. dat het moeilijk was om de buis schoon te maken zonder dat de electroden aangetast werden;
- c. dat, vooral indien de wand van de buis verwarmd werd, de afdichting met piceïne wel eens te wenschen overliet.

De zijbuis werd weer afgesloten door een slijpstuk, waardoor de toevoerdraden van de gloeispiraal om het kroesje

*) Op deze plaats wil ik den glasblazer, den heer H. van der Leij, dank zeggen voor zijn welwillende en deskundige hulp bij het vervaardigen van buis en slijpstukken.



Figuur 1.

De linkershelf van de figuur stelt de ont-ladingsbuis voor.
De rechterhelft van de figuur toont den kop van de buis met het capillair.

Verklaring van de letters:

- A. Kranen, welke tijdens de proef ge-sloten waren.
- B. Het slijpstuk boven in de buis.
- C. Het capillair.
- E. De elektroden.
- K. Het kroesje.
- T. Thermo-element.

gevoerd werden. Bovendien voerde dit slijpstuk zelf nog een slijpstuk, waarop een manometer aangesloten kan worden.

Zooals al opgemerkt werd, was de buis aan de bovenzijde verbonden met de toevoerleiding van het gebruikte gas. Deze leiding liep van het voorraadsvat, — bij welhaast alle metingen bestond dit voorraadsvat uit een in den handel verkrijgbaren stalen cylinder, waarin het gas onder overdruk aanwezig was —, naar een aantal waschfleschjes, waarin het gas aan een reiniging onderworpen werd, en vandaar naar een groot glazen vat (met een volume van 6 liter), hetwelk onder meer diende om fluctuaties van den druk van het gas in de toevoerleiding onschadelijk te maken. Onmiddellijk voor dit vat bevond zich een kraan in de leiding. Een eindje achter dit vat was in de leiding een glazen capillair aangebracht, hetwelk diende om de hoeveelheid gas, welke per seconde door de leiding stroomde, te regelen. De toevoerleiding was onmiddellijk achter het capillair aan de buis verbonden. Deze toevoerleiding bestond uit rubber slangen. De reiniging van het gas in de waschfleschjes wordt later bij de beschrijving der metingen behandeld.

De buis was aan de onderzijde met een korte leiding aan de pomp verbonden. Deze pomp was een oliepomp van de firma A. Pfeiffer te Wetzlar; de pomp werd gedreven door een op de rotatie-as gekoppelde elektrische gelijkstroommotor ($\frac{1}{8}$ p.k.; 500 omwentelingen per minuut). De snelheid van de pomp bedroeg ongeveer 4 cc per seconde bij atmosferendruk. De snelheid van de pomp varieerde tijdens de opnamen ten hoogste 5 0/0.

De druk in de buis werd gemeten met behulp van een verkorten MacLeod-manometer, welke aangebracht was in een slijpstuk achter het capillair. Deze manometer werd door uitweging met kwik geijkt. Bij de metingen in de kwartsbuis werd bovendien een tweede manometer van hetzelfde type aangesloten op het slijpstuk aan het eind van de zijbuis. Dit had het voordeel, dat men er nu zeker van was, dat men den druk van het gas tusschen de electroden mat. Het

drukverschil, hetwelk door de bovenste electrode veroorzaakt werd, bleek maximaal 6% te bedragen. De aflezingen van den eersten manometer, gecorrigeerd voor dit drukverschil, en de aflezingen van den tweeden manometer werden tenslotte gemiddeld.

In de zijbuis bevond zich, gelijk reeds is opgemerkt, het metalen kroesje, waarin het te verdampen metaal gebracht kon worden. Om dit kroesje was een dunne laag isoleerend materiaal (glas of mica) aangebracht, waarop de gloeispiraal gewonden werd. Bij de eerste proefnemingen werd deze spiraal verhit met den stroom van een accumulator (klemspanning 6 Volt); de stroom kon geregeld worden; de stroomsterkte werd afgelezen op een ampèremeter.

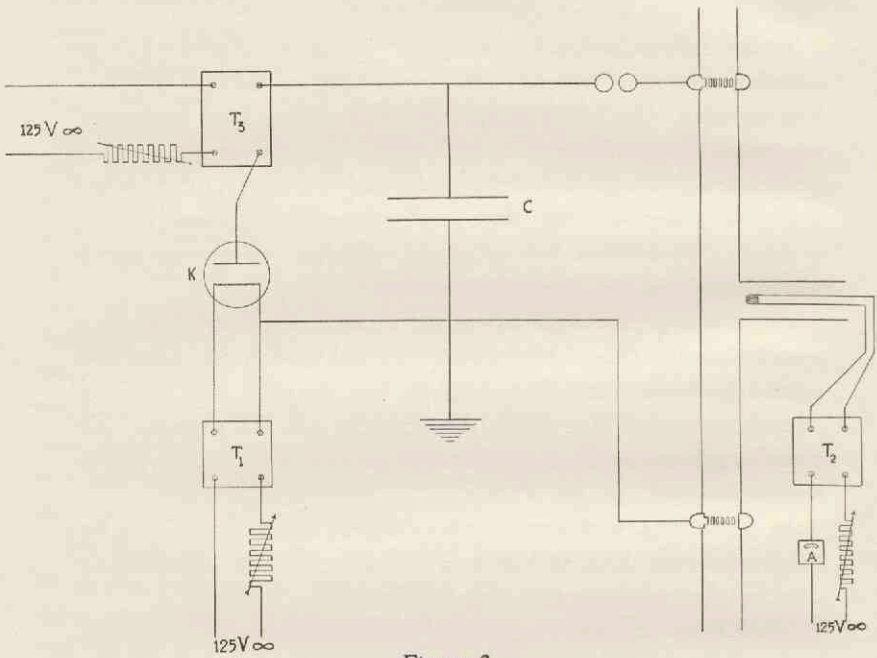
Bij sommige metalen moest het kroesje sterk verhit worden, voordat een merkbare hoeveelheid metaal verdampte. Daardoor werd de wand van de zijbuis en het slijpstuk aan het eind eveneens warm. Het bleek dan noodig om dit slijpstuk met stroomend water te koelen, waartoe een koelleiding geconstrueerd werd.

In de zijbuis was een thermo-element aangebracht, met behulp waarvan beoordeeld kon worden, of de temperatuur van het kroesje constant bleef.

Men mag onderstellen, dat in de buis onder alle omstandigheden kamertemperatuur heerscht. Immers, de snelheid van het gas was zoo groot, dat ook bij sterke verhitting van het kroesje geen verwarming te verwachten viel. Ten einde dit feit te controleeren, werden op een aantal plaatsen gaatjes geboord in den wand van de buis, waardoor thermo-elementen van verschillende draaddikten ingebracht werden. (Bij deze proeven, welke aan het einde van alle metingen geschieden, werden de gaatjes met piceïne gedicht.)

Het bleek, dat bij een paar van de onderzochte combinaties chemische reacties in het gasmengsel optraden, welke afhankelijk bleken van de electriche ontlading. Om den invloed van de electriche ontladingen daarbij zoo klein mogelijk te maken, werd gewerkt met een gecondenseerde ontlading. Door het

in de onderste helft van de buis uitgezonden licht waar te nemen, werd nagegaan, bij welken duur van de vonk de ontlading geen invloed meer uitoefende. Tijdens de aldus gekozen ontladingsduur, welke van de orde van 10^{-5} seconde



Figuur 2.

Schema van de elektrische schakeling.

T₁ en T₂ zijn gloeistroomtransformatoren.

T₃ is den transformator, welke de hoogspanning levert.

C beduidt de Leidsche flesschen.

K is den gelijkrichter.

A is den ampère-meter.

was, zullen de gasdeeltjes niet in merkbare hoeveelheid met elkaar reageren; bovendien werd de tusschentijd tusschen twee opeenvolgende ontladingen zoo bemeten, dat elke volgende ontlading een versch gasmengsel in de buis aantreft. Op deze wijze zal de invloed van de ontlading op de chemische reactie te verwaarloozen zijn.

Meestentijds werd dus op de electroden van de buis een pulseerende gelijkspanning gebracht. Deze werd verkregen door den gelijkgerichten stroom van de secundaire keten van een transformator (125—10000 V) een achttal Leidsche flesschen met een totale capaciteit van 18000 cm te laten opladen; indien de spanning van deze condensatoren groot genoeg was geworden, werden deze over een vonkenbrug en de daarmee in serie geschakelde buis ontladen. (Vergelijk figuur 2.)

Met een statischen kilovoltmeter werd de lengte van de vonkenbaan zoo geregeld, dat deze overbrugd werd bij een spanning van 10000 Volt. Het was niet mogelijk de momentane stroomsterkte tijdens een ontlading te bepalen. Per ontlading vloeide een hoeveelheid electriciteit van de orde van 10^{-4} coulomb door de buis. Het tempo van de ontladingen werd geregeld door den gloeistroom van den gelijkrichter te variëeren.

Uit de gegevens omtrent het meer of minder sterk optreden atoomlijnen en molecuulbanden ^(5, 6, 7) kon worden besloten, dat de gemiddelde snelheid van de electronen in de ontlading beneden 10 e-Volt lag.

De buis werd met een positieve lens afgebeeld op de verticaal geplaatste spleet van een prisma-spectrograaf. Tijdens de metingen aan de glasbuis werd als spectrograaf een apparaat met glasoptiek gebruikt. (Spleethoogte 1,5 cm; dispersie 60 Å/mm bij 4800 Å.) Na de constructie van de kwartsbuis werd een spectrograaf met kwartsoptiek gebruikt. (Spleethoogte 2 cm; dispersie 6 Å/mm bij 2000 Å tot 70 Å/mm bij 6000 Å.)

Bij de proefnemingen, waarbij waterstof als gas werd gebruikt, moest de buis sterk verkleind op de spleet van de spectrograaf afgebeeld worden. In het geval van stikstof kon de buis op ware grootte afgebeeld worden.

Als photographisch materiaal werden Ilford platen gebruikt, en wel panchromatische, orthochromatische, en violetgevoelige (Q-platen).

HOOFDSTUK II.

DE UITWERKING VAN DE DIFFUSIE- VERGELIJKING.

§ 1. De afleiding van de differentiaal-vergelijking.

De strooming van het gas in de buis was laminair. Immers het getal R_e van Reynolds, hetwelk gegeven wordt door

$$R_e = \frac{\bar{v} 2 R}{\eta} \rho$$

waarin \bar{v} de gemiddelde snelheid (in cm/sec) van den stroom van het gas beduidt; $2R$ den diameter van de buis (in cm); η den viscositeitscoëfficiënt (in Poises) en ρ de dichtheid van het gas (in gram/cc) voorstellen,

bleek bij de tijdens de proeven in de buis heerschende omstandigheden te liggen tusschen de waarden 2 en 3.

Aangezien turbulenties pas kunnen blijven bestaan, indien R_e waarden in de buurt van 1000 aanneemt, mocht men wel besluiten, dat in de beschreven gevallen geen turbulenties kunnen optreden.

De diffusie van den metaaldamp in de bovenste helft van de buis wordt beschreven door de vergelijking:

$$D \Delta c = v \frac{\delta c}{\delta x}$$

Na transformatie op cylindercoördinaten wordt deze:

$$D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta c}{\delta r} + \frac{1}{r^2} \frac{\delta^2 c}{\delta \varphi^2} \right) = v \frac{\delta c}{\delta x} \quad (1)$$

Hierin beduidt D den diffusiecoëfficiënt van den damp in het gas; x duidt den afstand in de richting van den stroom van het gas aan; r duidt den afstand aan vanaf de as van de buis; φ duidt den hoek aan tusschen een vlak door de as van de buis en het vlak door de as van de buis en het kroesje;

$c(x, r, \varphi)$ beduidt de concentratie van den metaaldamp;
 $v(r)$ beduidt de snelheid van het gasmengsel in de buis.
 D, x, r, c en v worden gemeten in c.g.s.-eenheden.
 Als randvoorwaarden onderstelt men te gelden:

$$c(0, 0, 0) = c_0, \quad c(-\infty, r, \varphi) = 0, \quad \left(\frac{\delta c}{\delta r}\right)_{r=R} = 0 \quad (2)$$

R beduidt den inwendigen straal van de buis.

Aangezien de verdeling van c over het vlak $x=0$ niet volledig voorgeschreven is, zijn ook de oplossingen van c niet volledig bepaald.

Noteert men de gemiddelde snelheid van het gas met \bar{v} , dan vindt men voor het geval van laminaire strooming het volgende verband tusschen v en \bar{v} :

$$v = 2\bar{v}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (3)$$

De snelheid is maximaal in de as van de buis; aan den wand is de snelheid nul.

Men kan nu probeeren, of de oplossing voor $c(x, r, \varphi)$ den volgende vorm kan aannemen:

$$c = c_0 e^{\frac{a_1 x}{R}} f\left(\frac{r^2}{R^2}\right) r^n \cos n \varphi \quad n = 0; 1; 2; \dots$$

Hierin beduidt $f\left(\frac{r^2}{R^2}\right)$ een voorloopig nog onbekende functie

van de variabele $\frac{r^2}{R^2}$ en de parameters $\alpha_1; \bar{v}; R; D$. Ter verkorting wordt in het verdere $\frac{r^2}{R^2} = y$ genoteerd.

Substitutie van dezen vorm voor c in vergelijking (1) levert, indien tevens met formule (3) rekening wordt gehouden, als vergelijking, waaraan $f(y)$ moet voldoen:

$$y f'' + (n+1) f' + \left(\frac{\alpha_1^2}{4} - \frac{\alpha_1 \bar{v} R}{2 D} + \frac{\alpha_1 \bar{v} R}{2 D} y \right) f = 0 \quad (4)$$

Uit de eerste randvoorwaarde volgt, dat $f(0) = 1$ moet zijn. Uit de tweede randvoorwaarde volgt, dat alleen $\alpha_1 \geq 0$ bruikbaar is. Uit de derde randvoorwaarde volgt na substitutie van den gekozen vorm voor c de formule:

$$(2 f' + n f)_{y=1} = 0 \quad (5)$$

Gezocht worden die oplossingen van c , en dus voor f , welke in het beschouwde gebied eindig blijven. Men kan daarom probeeren $f(y)$ in het interval $0 \leq y \leq 1$ voor te stellen door de machtreeks

$$f = \sum_0^{\infty} a_k y^k \quad k = 0; 1; 2; \dots$$

Hierin zijn de coëfficiënten a_k onbekenden, welke alleen van de parameters $\alpha_1; \bar{v}; R; D$ afhangen.

Substitueert men deze machtreeks in vergelijking (4), dan vindt men de volgende recurrente betrekkingen voor de coëfficiënten a_k :

$$a_1 = \left(\frac{\alpha_1 \bar{v} R}{2 D} - \frac{\alpha_1^2}{4} \right) \frac{a_0}{1+n} \text{ en } a_m = \left(\frac{\alpha_1 \bar{v} R}{2 D} - \frac{\alpha_1^2}{4} \right) \frac{a_{m-1}}{m(m+n)} - \frac{\alpha_1 \bar{v} R}{2 D} \frac{a_{m-2}}{m(m+n)} \quad m = 2; 3; 4; \dots \quad (6)$$

Waar uit de eerste randvoorwaarde volgt, dat $a_0 = 1$ moet zijn, zoo leveren de vergelijkingen (6) de coëfficiënten a_k als bekende functies van de parameters.

Substitutie van de machtreeks voor f in formule (5) levert de relatie:

$$\sum_0^{\infty} \left(\frac{n}{2} + p \right) a_p = 0 \quad p = 0; 1; 2; \dots \quad (7)$$

Door de uitdrukking (7) wordt dus impliciet een verband gelegd tusschen de in (6) optredende parameters.

Worden $\frac{\bar{v}R}{D}$ en n vastgelegd, dan leveren de betrekkingen (6) en (7) een voorwaarde, waaraan a_1 voldoen moet. Uit deze voorwaarde vindt men een reeks discrete waarden voor a_1 . Elke van deze waarden van a_1 levert na substitutie in (6) een bepaald stel waarden voor de coëfficiënten a_k , dus ook een bepaalde realisatie voor $f(y)$. Men kan dan ook elk van de discrete reeks waarden van a_1 karakteriseeren door het aantal l der nulpunten van de gerealiseerde functies $f(y)$ op het interval $0 \leq y \leq 1$.

Omgekeerd is $(a_1)_{n,l}$ bij gefixeerde waarden van n en l volgens (6) en (7) slechts een functie van $\frac{\bar{v}R}{D}$. (Vergelijk de tabellen 1, 2 en 3 en figuur 3.)

TABEL 1.
 $n=0, l=0.$

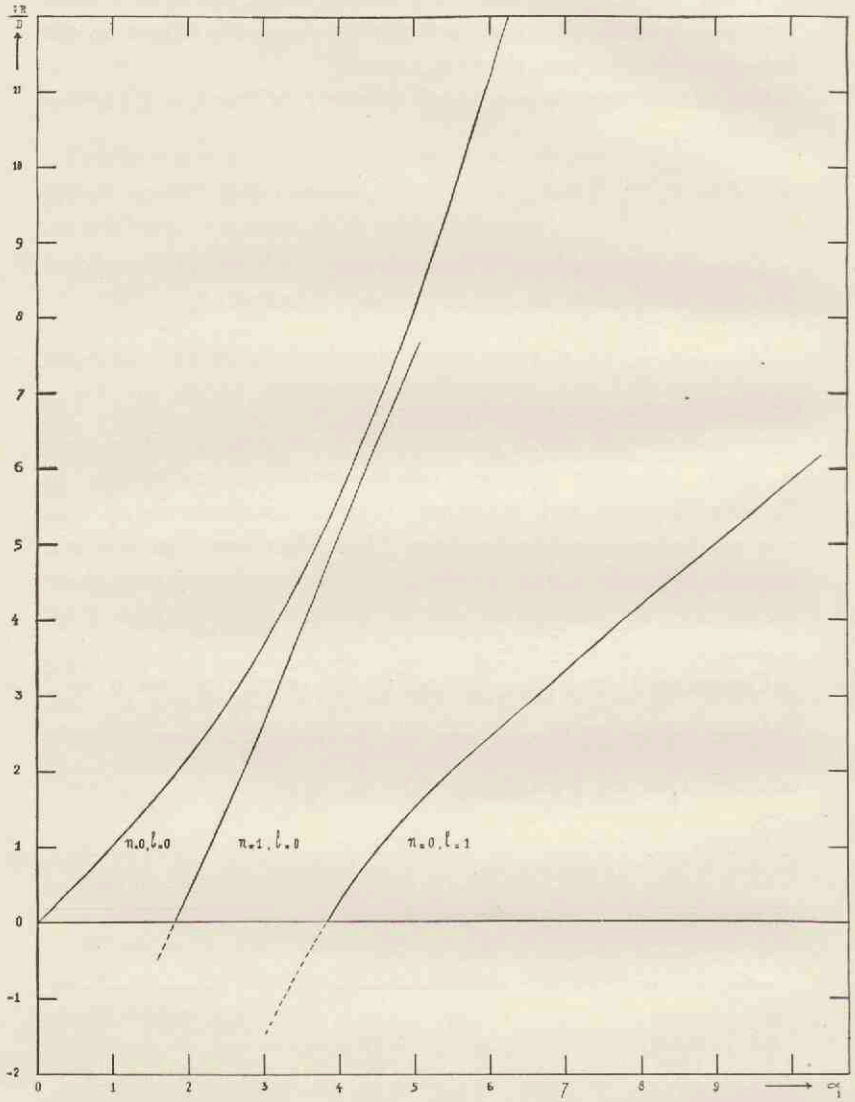
a_1	$\frac{\bar{v}R}{D}$
0	0,000
0,5	0,502 ₆
1	1,021 ₈
2	2,181 ₅
3	3,658 ₆
4	5,607
5	8,065
6	11,18

TABEL 2.
 $n=0, l=1.$

a_1	$\frac{\bar{v}R}{D}$
3,83	0,00
4	0,27
5	1,48
6	2,44
10	5,85

TABEL 3.
 $n=1, l=0.$

a_1	$\frac{\bar{v}R}{D}$
2	0,40
3	2,62
4	4,88
5	7,47



Figur 3.

Onder al deze oplossingen voor c komen slechts twee typen voor, waarbij c overal in een helft van de buis hetzelfde teeken behoudt, en wel

- a. de oplossing $c = c_0 = \text{constant}$,
- b. de oplossing, waarbij $n = l = 0$ is.

Beide typen worden hoofdoplossingen genoemd. Aangezien de werkelijk in de buis optredende c overal positief moet zijn, moet altijd één der beide hoofdoplossingen aanwezig zijn. De som van de overige oplossingen mag c nergens nul maken.

Hoe grooter n en l worden, des te grooter wordt bij vaste $\frac{\bar{v}R}{D}$ de waarde van $(\alpha_1)_{nl}$, d.w.z. de invloed van zulke oplossingen neemt snel af. Alle oplossingen, waarvoor $l > 0$ geldt, bezitten een zoo groote waarde van $(\alpha_1)_{nl}$, dat hun invloed zich slechts onmiddellijk boven de zijbuis doet gevoelen; deze oplossingen mogen dus bij de uitwerking van de metingen, welke niet zoo direct boven de zijbuis plaats vonden, verwaarloosd worden.

Bovendien hebben alle oplossingen met $n = 1$ de eigenschap, dat c op gelijke afstanden langs den radiusvector, gerekend vanaf de as van de buis, in tegengestelde richting ook het tegengestelde teeken bezit. Concentreert men dus alleen het licht, dat uitgezonden wordt in een vlak, gaande door de as van de buis en de spleet, op de spleet van de spectrograaf, dan heffen de bijdragen van deze oplossingen elkaar op. Deze oplossingen mogen dus buiten beschouwing gelaten worden.

De werkelijk in de buis optredende concentratie-verdeeling over het vlak $x = 0$ zal symmetrisch zijn ten opzichte van de middellijn gaande door het kroesje. Bovendien zal deze verdeeling niet cylinder-symmetrisch zijn; in dit vlak zal de concentratie in de omgeving van de zijbuis het grootst zijn.

Aangezien door lineaire combinatie van hoofd- en nevenoplossingen met geschikte n en l , welke oplossingen alle van

het bij de berekening onderstelde type zijn, elke werkelijk optredende verdeling van c over het vlak $x = 0$ weergegeven kan worden, beschrijft dit type oplossingen ook het diffusieverschijnsel in de buis.

Bij de metingen is derhalve alleen de hoofdoplossing van invloed. Daar c voor alle waarden van r hetzelfde verloop met x vertoont, is het geen bezwaar, dat bij de photographische opnamen het licht, dat op plaatsen met verschillende waarden van r uitgezonden wordt, samenwerkt.

De concentratie van den metaaldamp in de bovenste helft van de buis wordt dus beschreven door een exponentieel verloop met x .

Op geheel analoge wijze kan men het verloop in de concentratie c in de onderste helft van de buis bepalen.

Kiest men ook daar de x -as in de richting van de strooming van het gas, dan vindt men voor de diffusievergelijking weer vergelijking (1). Het ligt voor de hand om te probeeren, of de oplossing voor c hier in den vorm

$$c = c_0 e^{-\frac{\alpha_2 x}{R}} f\left(\frac{r^2}{R^2}\right) r^n \cos n \varphi \quad n = 0; 1; 2; \dots$$

gegoten kan worden.

De randvoorwaarden luiden in dit geval:

$$c(0, 0, 0) = c_0, \quad c(+\infty, r, \varphi) = \text{eindig}, \quad \left(\frac{\delta c}{\delta r}\right)_{r=R} = 0.$$

Hieruit volgt onder meer, dat α_2 niet negatief mag zijn.

Rekent men op dezelfde manier als in de bovenste helft van de buis, dan blijkt als eenig physisch bruikbare oplossing over te blijven:

$$c = c_0.$$

Men verwacht dus, dat het in de onderste helft van de buis uitgezonden licht geen verloop vertoont.

Bij de metingen bleek in een aantal gevallen toch een verloop op te treden. De bij de berekening gebruikte hypothesen moeten dan herzien worden. Dit is a priori op meerdere manieren mogelijk. Bij deze gevallen bleek alleen de hypothese, dat het metaal in de buis een homogene reactie, welke onafhankelijk is van de elektrische ontlading, met het gas aangaat, bruikbaar te zijn.

§ 2. De differentiaalvergelijking in het geval van een homogene chemische reactie.

Onderstelt men, dat de afname per seconde van de concentratie ten gevolge van deze chemische reactie voorgesteld wordt door

$$-\frac{\delta c}{\delta t} = \beta c$$

waarin β een karakteristieke constante is, dan wordt in dit geval de diffusievergelijking in de bovenste helft van de buis gegeven door:

$$D \Delta c = v \frac{\delta c}{\delta x} + \beta c$$

Wegens de laminariteit van den stroom geldt weer

$$v = 2 \bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$

De randvoorwaarden blijven ook dezelfde.

Tracht men voor c een oplossing te vinden van den vorm

$$c = c_0 e^{\frac{\alpha_1 x}{R}} f\left(\frac{r^2}{R^2}\right) r^n \cos n \varphi \quad n = 0; 1; 2; \dots$$

dan levert de substitutie als vergelijking voor $f\left(\frac{r^2}{R^2}\right)$:

$$y f'' + (n+1) f' + \left\{ \frac{\alpha_1^{*2}}{4} - \frac{\alpha_1^* (\bar{v}R)}{2(D)_1} + \frac{\alpha_1^* (\bar{v}R)}{2(D)_1} y \right\} f = 0$$

$$\text{met } \alpha_1^{*2} = \alpha_1^2 - \frac{\beta R^2}{D} \text{ en } \alpha_1^* \left(\frac{\bar{v}R}{D} \right)_1 = \alpha_1 \frac{\bar{v}R}{D}$$

Ter verkorting werd $\frac{r^2}{R^2}$ weer met y aangeduid. Tusschen α_1^* en $\left(\frac{\bar{v}R}{D} \right)_1$ bestaat dus nu hetzelfde verband, hetwelk vroeger tusschen α_1 en $\frac{\bar{v}R}{D}$ gevonden werd. (Vergelijk figuur 3.)

Aangezien behalve D nu ook β onbekend is, kan men in dit geval niet volstaan met een meting van het in de bovenste helft van de buis uitgezonden licht. Waar in het geval van een chemische reactie ook in de onderste helft van de buis een verloop in de concentratie waargenomen werd, ligt het voor de hand de metingen in de bovenste helft van de buis te combineeren met metingen in de onderste helft.

Als diffusievergelijking geldt daar:

$$D \Delta c = v \frac{\delta c}{\delta x} + \beta c$$

Op analoge wijze schrijft men de oplossing voor c in den vorm:

$$c = c_0 e^{-\frac{\alpha_2 x}{R}} f(y) r^n \cos n \varphi \quad n = 0; 1; 2; \dots$$

Substitutie levert nu als vergelijking voor $f(y)$:

$$y f'' + (n+1) f' - \left\{ \frac{\alpha_2^{*2}}{4} - \frac{\alpha_2^* (\bar{v}R)}{2(D)_2} + \frac{\alpha_2^* (\bar{v}R)}{2(D)_2} y \right\} f = 0$$

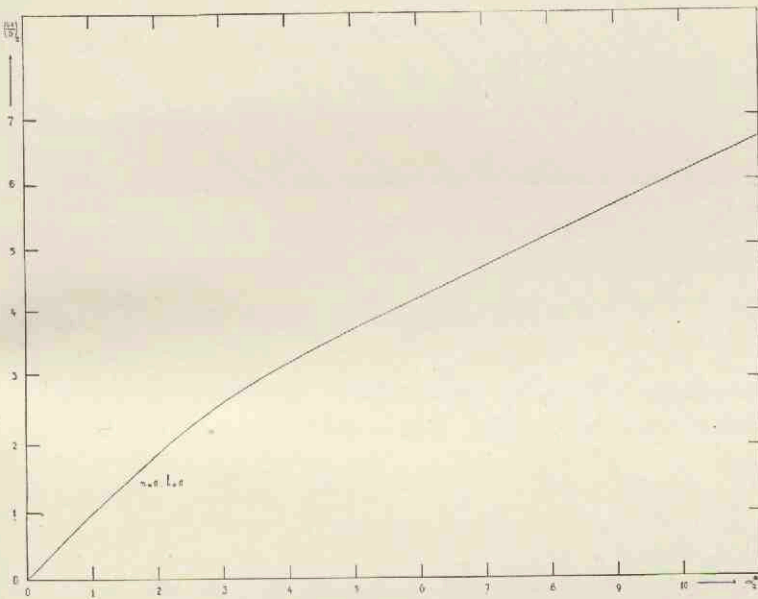
$$\text{met } -\alpha_2^{*2} = \alpha_2^2 - \frac{\beta R^2}{D} \text{ en } \alpha_2^* \left(\frac{\bar{v}R}{D} \right)_2 = \alpha_2 \frac{\bar{v}R}{D}$$

Men moet hier onderscheid maken tusschen het geval

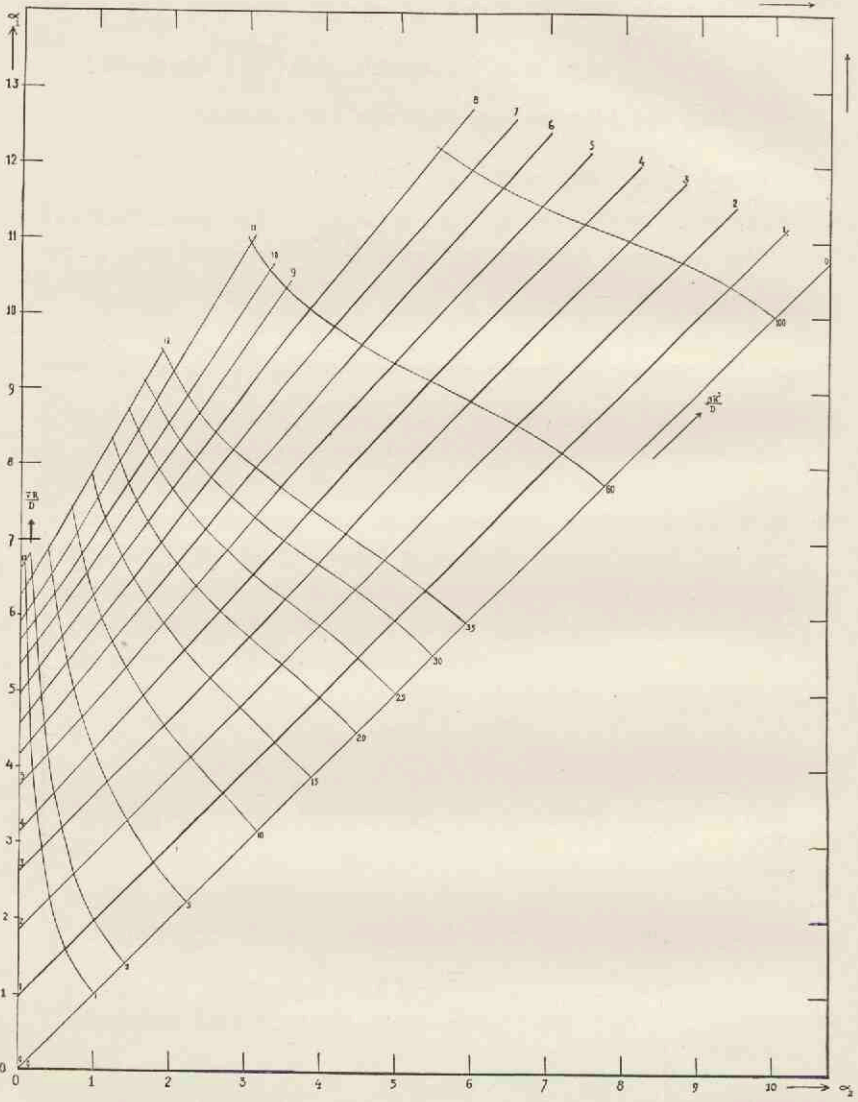
a. $a_2^2 > \frac{\beta R^2}{D}$ dan is a_2^* imaginair, dus $\left(\frac{vR}{D}\right)_2$ imaginair;
deze oplossingen van $f(y)$ zijn onbruikbaar;

b. $a_2^2 \leq \frac{\beta R^2}{D}$ dan wordt $a_2^* \geq 0$.

Het verband tusschen a_2^* en $\left(\frac{vR}{D}\right)_2$, berekend voor $n=0$ en $l=0$ is weergegeven in tabel 4 en figuur 4.



Figuur 4.



Figuur 5.

TABEL 4.

 $n=0$ $l=0$

α_2^*	$\left(\frac{vR}{D}\right)_2$
0	0,000
0,5	0,497 ₄
1	0,982
2	1,85
3	2,57
4	3,15
5	3,67
10	6,09 ₆

Door graphisch het verband tusschen α_1^* en $\left(\frac{vR}{D}\right)_1$ en α_2^* en $\left(\frac{vR}{D}\right)_2$ te combineeren, zooals dit in figuur 5 en tabel 5 voor $n=0$ en $l=0$ uitgevoerd is, is het mogelijk uit de door meting te vinden waarden voor α_1 en α_2 de waarden van $\frac{vR}{D}$ en $\frac{\beta R^2}{D}$ uit de figuur af te lezen.

De bij bovenstaande berekeningen gebezigde randvoorwaarden zijn niet vanzelfsprekend. Immers de voorwaarde

$$\left(\frac{\delta c}{\delta r}\right)_{r=R} = 0$$

beteekent, dat er geen metaal op den wand van de buis kan neerslaan; of ook, de concentratie bereikt bij vaste x aan den wand haar maximum waarde. In werkelijkheid trad in de bovenste helft van de buis een licht neerslag op. Dit neerslag werd naar beneden geleidelijk dikker, tot het in de onderste helft van de buis een maximale dikte bereikte. Nog meer naar beneden nam de dikte weer af.

Men kan daarom het transport van den metaaldamp als volgt schematiseeren. Uit de zijbuis treedt een zekere hoe-

TABEL 5.

 $n=0 \quad l=0$

$\frac{vR}{D} / \frac{\beta R^2}{D}$	0	1	2	5	10	15	20	25	30	35	60	100	
0	0	1,00	1,41	2,23	3,16	3,87	4,47	5,00	5,48	5,92	7,75	10,00	α_1
	0	1,00	1,41	2,23	3,16	3,87	4,47	5,00	5,48	5,92	7,75	10,00	α_2
1	0,97	1,58	1,95	2,73	3,64	4,35	4,96	5,47	5,96	6,39	8,18	10,42	α_1
	0	0,62	1,00	1,77	2,69	3,40	3,99	4,50	4,98	5,40	7,18	9,41	α_2
2	1,85	2,28	2,60	3,31	4,16	4,81	5,36	5,88	6,34	6,75	8,54	10,74	α_1
	0	0,42	0,73	1,46	2,27	2,93	3,46	3,97	4,42	4,83	6,56	8,76	α_2
3	2,62	2,92	3,19	3,76	4,54	5,17	5,70	6,21	6,67	7,10	8,86	11,02	α_1
	0	0,31	0,56	1,18	1,91	2,50	3,03	3,50	3,91	4,30	5,95	8,05	α_2
4	3,14	3,41	3,66	4,20	4,96	5,56	6,07	6,57	7,00	7,41	9,13	11,26	α_1
	0	0,23	0,45	0,99	1,63	2,16	2,64	3,07	3,47	3,84	5,42	7,48	α_2
5	3,74	3,95	4,15	4,63	5,32	5,90	6,41	6,87	7,29	7,69	9,38	11,51	α_1
	0	0,19	0,38	0,82	1,40	1,90	2,33	2,72	3,10	3,44	4,95	6,95	α_2
6	4,16	4,36	4,53	5,01	5,67	6,20	6,71	7,16	7,58	7,96	9,60	11,71	α_1
	0	0,15	0,31	0,72	1,23	1,68	2,06	2,44	2,79	3,10	4,50	6,35	α_2
7	4,56	4,75	4,90	5,35	5,96	6,50	6,99	7,43	7,82	8,20	9,84	11,94	α_1
	0	0,12	0,26	0,62	1,08	1,49	1,85	2,18	2,50	2,81	4,13	5,96	α_2
8	4,97	5,15	5,27	5,67	6,26	6,76	7,25	7,67	8,05	8,43	10,07	12,22	α_1
	0	0,12	0,24	0,56	0,96	1,35	1,67	2,00	2,26	2,56	3,81	5,53	α_2
9	5,36	5,51	5,63	6,02	6,57	7,05	7,50	7,94	8,33	8,68			α_1
	0	0,11	0,23	0,50	0,87	1,21	1,52	1,81	2,09	2,35	3,51	5,17	α_2
10	5,66	5,81	5,91	6,27	6,80	7,29	7,77	8,17	8,56	8,91			α_1
	0	0,10	0,21	0,45	0,80	1,11	1,39	1,66	1,93	2,19	3,29	4,85	α_2
11	5,91	6,04	6,17	6,54	7,08	7,57	8,02						α_1
	0	0,08	0,18	0,41	0,72	1,01	1,30	1,54	1,78	2,01	3,04	4,54	α_2
12	6,24	6,36	6,49	6,89	7,40								α_1
	0	0,06	0,13	0,36	0,67	0,94	1,18	1,42	1,65	1,87	2,86	4,27	α_2

veelheid metaaldamp; deze diffundeert naar boven; op haar weg wordt deze hoeveelheid damp gedecimeerd door de tegengesteld gerichte strooming van het gas. Aangezien de snelheid van het gas in het midden van de buis het grootst is, zal de in het midden opstijgende hoeveelheid metaal spoediger gedecimeerd worden dan dit bij den wand het geval zal zijn. De metaaldamp dringt dus voornamelijk in de

buurt van den wand naar boven. Deze naar boven gerichte „streaming aan den wand” lijdt nu verliezen, eenerzijds, doordat voortdurend metaaldeeltjes door het stroomende gas meegevoerd worden, anderzijds, doordat metaaldeeltjes op den wand terecht komen. Dit kan echter alleen op die gedeelten van den wand plaats vinden, waar de concentratie van den damp aan den wand grooter is dan de concentratie, welke overeenkomt met de verzadigingsdrukking van den damp ter plaatse.

In het kader van deze beschouwingen zou men eigenlijk als derde randvoorwaarde dienen in te voeren:

$$a. \left(\frac{\delta c}{\delta r}\right)_{r=R} = 0 \quad \text{voor } c_{r \rightarrow R} \leq c_{\text{verzadiging}}(x; R; \varphi)$$

$$b. c_{r=R} = c_{\text{verzadiging}} \quad \text{voor } \left(\frac{\delta c}{\delta r}\right)_{r \rightarrow R} < 0.$$

Het is in dit geval onmogelijk de oplossing voor c weer te geven in den vorm

$$c = c_0 e^{\frac{a_1 x}{R}} f(y) r^n \cos n \varphi \quad n = 0; 1; 2; \dots$$

Het uit deze formule volgende exponentieele verloop van c met x is dus slechts een benadering van het werkelijk optredende verloop.

Aan den anderen kant werd steeds op een hoogte in de buis gemeten, waar nagenoeg geen neerslagvorming optrad. De storende werking van het neerslag, hetwelk op lager gelegen plaatsen in de buis optrad, op het exponentieele verloop van c met x zal daarom klein zijn. Dit wordt bevestigd door het feit, dat binnen de meetfouten geen verschil gevonden werd in de waarde van a_1 , indien de concentratie op de hoogte, waar gemeten werd, een factor 10 gevarieerd werd. Daarom werd bij de verdere beschouwingen de invloed van de neerslagvorming verwaarloosd.

HOOFDSTUK III.

§ 1. De beschrijving van het verloop der proefnemingen.

Elke proefneming werd begonnen met het in werking stellen van de oliepomp en het regelen van den toevoer van het gas. Dit laatste geschiedde door het reduceerventiel van den voorraadschylinder zoover te openen, totdat de druk in de toevoerleiding vóór het capillair eenige centimeters Hg boven den barometerstand bedroeg. Deze overdruk werd afgelezen op een open kwikmanometer.

Nadat de pomp „op toeren” gekomen was, werd het metaal in het kroesje langzaam verhit; gebeurde dit te snel, dan trad ten gevolge van kookpuntsvertraging een plotselinge heftige verdamping op, waarbij het grootste deel van den inhoud van het kroesje de buis in gespoten werd en op den wand neersloeg.

Ondertusschen werd de koeling in werking gesteld en de elektrische ontlading in gang gezet. Wanneer het metaal begon te verdampen, hetgeen veelal beoordeeld kon worden aan het optreden van metaallijnen achter in de spectrograaf, werd de elektrische stroom van de gloeischijf zoo goed mogelijk constant gehouden. Hierop werd controle uitgeoefend door de aanwijzing van het thermo-element in het oog te houden.

Nadat eenigen tijd gewacht was tot de stationnaire toestand zich had ingesteld, werden de benodigde temperatuur en drukkingen afgelezen. Het licht werd dan toegelaten tot de fotografische plaat, welke achter in de spectrograaf was

geplaatst. De belichtingstijden waren van de orde van een uur.

Na afloop van de belichting werden weer temperatuur en druk afgelezen. Naast een aantal opnamen van de buis in dezen toestand, werd op de plaat ook een opname aangebracht, welke diende om de plaat te ijken, en bovendien een contrôle-opname van de buis in niet verwarmden toestand van het kroesje. Tenslotte werden nog „stroomingsmetingen” verricht ter bepaling van de gemiddelde snelheid van het gas in de buis (vergelijk § 3).

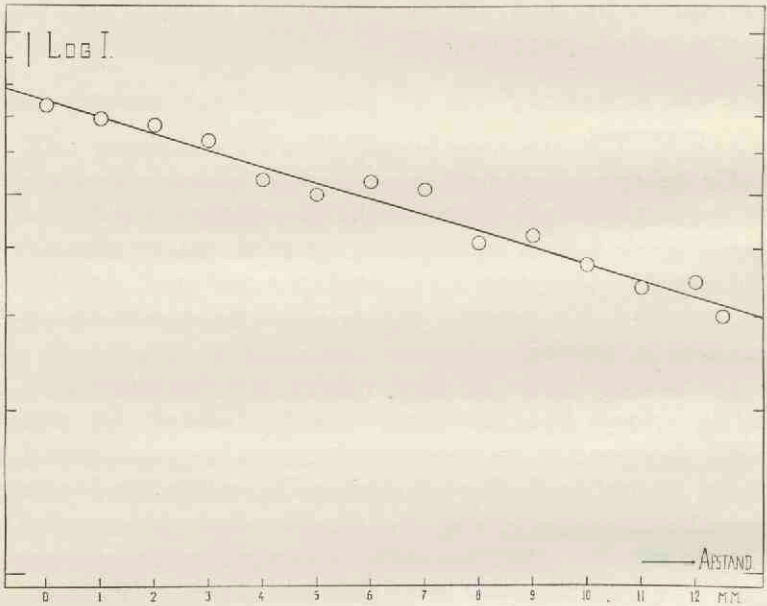
§ 2. De uitwerking van de photographisch vastgelegde gegevens.

De belichte plaat werd in verband met de lange expositietijden, waardoor een extra verschil in zwartheid tusschen de eerste en de laatste opname kon optreden, pas na geruimen tijd ontwikkeld (gedurende 6 minuten in metolborax), gefixeerd en gespoeld. Na droging was de plaat dan gereed om uitgemeten te worden.

De zwarthyden op de plaat werden met den microphotometer (volgens Moll, beschreven in ⁽⁸⁾) gemeten. De plaat werd doorgemeten op verschillende punten langs de spectraallijnen, en wel in de dispersierichting. De ter ijking op de plaat aangebrachte opname werd op dezelfde wijze doorgemeten. Uit de met den microphotometer verkregen registrogrammen van deze laatste opname, werd hierna de „zwarthedskromme” van de plaat bij de gebruikte golflengten opgemaakt. Deze krommen geven het verband weer tusschen de intensiteit van het oorspronkelijk op de plaat ingevallen licht en de door dit licht op de plaat veroorzaakte zwartheid. Uit de registrogrammen van de eigenlijke opnamen werden vervolgens de geregistreeerde zwarthyden met behulp van de geconstrueerde zwarthedskrommen op het apparaat van Wouda ⁽⁹⁾ omgezet in intensiteiten.

Na deze bewerking was dus het intensiteitsprofiel in de dispersierichting op verschillende punten langs de spectraallijn bekend.

De contrôle-opname werd op gelijke wijze uitgemeten. Vaak bleek, dat de metaallijn over een (stikstof-)band heen lag; dan was het profiel van de „lijn” uit de eigenlijke opnamen een superpositie van het werkelijke profiel van de lijn plus het intensiteitsprofiel van den band, zooals dit uit de contrôle-opname gevonden werd. Om het werkelijke profiel van de



Figuur 6.

lijn te krijgen, werden daarom in dat geval de met het apparaat van Wouda verkregen profielen van de eigenlijke opnamen op (enkelvoudig) logaritmisch papier uitgezet. Dit geschiedde eveneens met de profielen van den band uit de contrôle-opname. Door inpassing werden beide profielen van elkaar afgetrokken. Men hield aldus het profiel van de lijn alleen over. Nadat dit werkelijke profiel op millimeterpapier was uitgezet, werd tenslotte het oppervlak door planimetreeren bepaald. Uit de profielen, bepaald op verschillende punten

langs de lijn, kreeg men aldus de „oppervlakte-intensiteiten”. Waar de theorie leerde, dat deze getallen een exponentieel verband met x moesten leveren, werden de waarden van deze oppervlakte-intensiteiten logaritmisch uitgezet tegen x ; door deze punten werd de passende rechte getrokken en de helling van deze rechte werd afgelezen. Men vindt op deze wijze een waarde voor α .

Ter illustratie is in figuur 6 een meetreeks afgebeeld.

§ 3. De bepaling van de gemiddelde snelheid van het gas.

Zooals reeds in hoofdstuk I, § 3 aangestipt werd, doorliep het gas op zijn weg naar het capillair een groot glazen vat W . Indien de toevoer van het gas in vat W stopgezet werd door de kraan te sluiten, zoog de pomp den inhoud van vat W naar buiten. Daarbij daalde de druk P in de buis maar een paar procent, indien de druk in W 10% daalde; de druk p_e aan het eind (lage druk gedeelte) van het capillair bleef dus eveneens nagenoeg constant.

Dit vond zijn oorzaak in het feit, dat de snelheid van het gas in het capillair begrensd wordt door de geluidssnelheid in het gas. Omgekeerd, als het drukverschil $p_b - p_e$ (p_b duidt den druk van het gas in cm Hg aan het begin van het capillair) voldoende groot was, dan kon men er zeker van zijn, dat het gas aan het eind van het capillair met geluidssnelheid stroomde. De doorstroomende hoeveelheid was dan maximaal; vandaar dat de druk p_e bij deze stroomingsproeven, waarbij inderdaad $p_b - p_e$ voldoende groot bleek, nagenoeg constant bleef.

De overdruk in vat W daalde dus voortdurend. Deze daling werd afgelezen op den open kwikmanometer.

Noteert men den druk, welke gemiddeld per seconde heerscht aan het begin van het capillair, met p_b , de per seconde waargenomen niveau-verandering in één been van den open manometer met $\frac{dh}{dt}$ (gemeten in cm Hg/sec.), dan

vindt men voor het volume $\left(\frac{d w}{d t}\right)_{p_b}$, hetwelk per seconde het capillair binnenvloeit, indien de druk aan het begin van het capillair p_b bedraagt, de uitdrukking:

$$\left(\frac{d w}{d t}\right)_{p_b} = \frac{2 W d h}{p_b d t}$$

Hierin beduidt W nog het volume (in cc) van vat W + het volume van de gasleiding vanaf vat W tot het capillair.

Aldus werd bij de stroomingsmetingen het verband tusschen $\left(\frac{d w}{d t}\right)_{p_b}$ en p_b bepaald. Indien daarbij p_b over een voldoende groot gebied gevarieerd werd, kon naderhand uit deze kromme het volume per seconde $\left(\frac{d W}{d t}\right)_{p'_b}$ bepaald worden, hetwelk bij de eigenlijke opnamen, waarbij de druk aan het begin van het capillair p'_b had bedragen, door de buis was gestroomd.

Voor de gezochte gemiddelde snelheid van het gas in de buis vindt men tenslotte de uitdrukking:

$$\bar{v} = \frac{p'_b}{P} \frac{1}{\pi R^2} \left(\frac{d w}{d t}\right)_{p'_b}$$

De stroomingsmetingen gingen dus als volgt in hun werk. Men ging uit van den toestand, welke tijdens de eigenlijke opnamen in de buis aanwezig was. Vervolgens werd de druk in vat W verhoogd door meer gas toe te voeren. Na eenigen tijd werd opnieuw een stationnaire toestand bereikt. Nu werd de niveaustand van het kwik in beide beenen van den open manometer afgelezen, waarna de toevoer in vat W stopgezet werd. Periodiek werd dan de niveaustand van het kwik in het stijgende been van den manometer afgelezen. Met de aflezing werd voortgegaan, tot de druk in vat W ongeveer 74 cm Hg bedroeg, waarna de proef beëindigd werd.

HOOFDSTUK IV.

DE PROEFNEMINGEN MET ZINK IN WATERSTOF.

§ 1. De proefnemingen met behulp van de triplet-lijn 4811 Å.

Het eerst werd de combinatie van zinkdamp en waterstof onderzocht. De bij deze proeven gebruikte glazen buis werd reeds in hoofdstuk I, § 3 beschreven.

De waterstof werd van sporen zuurstof gezuiverd door het gas te leiden door een alkalische pyrogallol-oplossing; (recept van Hempel: 5 gram pyrogallol oplossen in 15 gram water; kort voor het gebruik 120 gram kaliumhydroxyde, opgelost in 80 gram water, toevoegen); ter droging werd de waterstof over chloorcalcium gevoerd,

Om het zink te verdampen moest de stroom door de gloei-spiraal flink opgevoerd worden (tot 6 Ampère). Bij deze proeven werd voor de stroomlevering een zes-volts auto-accu gebruikt; de zijbuis werd nog niet gekoeld.

Het gas in de buis werd tot lichten gebracht door middel van de beschreven gecondenseerde ontlading.

Bij de oriënteerende metingen aan de triplet-lijnen 4811, 4722 en 4680 Å bleek, dat de gradient van de concentratie van den zinkdamp in het bovenste deel van de buis klein was, hetgeen te verwachten viel.

Het was daarom noodig een groot gedeelte, ongeveer 7 cm, van dit deel van de buis verkleind af te beelden op de spleet van de gebruikte spectrograaf, (fabr. Fluess; glasoptiek; spleethoogte 1,5 cm; dispersie 60 Å/mm bij 4800 Å). Om er

zeker van te zijn, dat onder deze omstandigheden alleen het midden van de buis tot de emissie kon bijdragen, hetgeen uit symmetrieoverwegingen gewenscht was, werd een diafragma op de buis bevestigd, dat alleen het licht uit het midden doorliet.

Uit waarnemingen aan de onderste helft van de buis bleek, dat de concentratie naar onderen toe afnam. Daaruit werd de gevolgtrekking gemaakt, dat in de buis een chemische reactie optrad. Zooals in hoofdstuk II uiteengezet werd, kon men in dit geval niet volstaan met metingen van het in de bovenste helft van de buis uitgezonden licht, maar moesten die metingen gecombineerd worden met de gegevens omtrent de lichtemissie, welke men in het benedengedeelte van de buis kon bepalen.

In het spectraalgebied van de triplet-lijnen was het waterstof-spectrum (aanwezig was een gedeelte van het veellijnen-spectrum en het continue spectrum), sterk genoeg om tijdens de ijkingsopname als lichtbron dienst te doen. Alleen bleek dit waterstof-licht, waarschijnlijk omdat zoo'n groot gedeelte van de buis op de plaat afgebeeld werd, over dit gedeelte niet overal even intensief te zijn; de intensiteit nam van boven — aan de bovenzijde bevond zich de kathode — naar beneden af.

§ 2. De ijking van de photographische plaat.

Om de photographische plaat te kunnen ijken, d.w.z. om het verband tusschen de intensiteit van het op de plaat vallende licht en de door dit licht in de plaat veroorzaakte zwarteheid te kunnen bepalen, moet men in het algemeen beschikken over een (hulp-) lichtbron, welke tijdens de ijkingsopname in het beschouwde spectraalgebied een constante intensiteit bezit. Bovendien moet men eischen, dat de intensiteit van het door deze lichtbron uitgezonden licht in bekende mate gevarieerd kan worden; tevens moeten de overige proefomstandigheden, als daar zijn: belichtingstijd, lichtbundelbe-

grenzing, etc. zoo goed mogelijk identiek zijn met de bij de eigenlijke opnamen heerschende omstandigheden.

Bij de ijking van de photographische platen, welke bij de eigenlijke opnamen gebruikt werden, moest de ontlading zelf als lichtbron dienst doen. Het is namelijk niet goed mogelijk deze intermitterende belichting met andere (hulp-)lichtbronnen na te bootsen, terwijl het bekend is, dat de vorm van de zwarteidskrommen juist van dit intermittentie-effect afhangt.

Indien dus bij de ijking van de platen de buis zelf als lichtbron gebezigd werd, kon men de intensiteit van het uitgezonden licht in bekende mate verzwakken door gebruik te maken van:

- 1^o. de methode van de spleetbreedte-variatie of de methode, welke gebruik maakt van een trapspleet; beide methoden kwamen hier niet in aanmerking, omdat zij alleen bruikbaar zijn bij een lichtbron, welke een continu spectrum uitzendt;
- 2^o. een geijkten trapjesverzwakker;
- 3^o. een aantal geijkte filters, of beter van een trapverzwakker.

In principe moest aan de 2^o methode de voorkeur gegeven worden, omdat bij deze methode de lichtbron noodzakelijk een verloop in intensiteit moet vertoonen; het uitgezonden zinklicht zou dus zelf als lichtbron dienst kunnen doen.

Derhalve werd getracht deze methode bij de ijking in toepassing te brengen. Als trapjesverzwakker deed hierbij dienst een dun glasplaatje, waarop gelijkmatig een laagje platina was verstoven. De doorlating bedroeg ongeveer 80%. Uit het platina waren alterneerend banen verwijderd, zoodat trappen werden verkregen met een doorlating van 80%, 100%, 80%, 100%, etc. De doorlating was photographisch bepaald. Bij deze pogingen bleek, dat het langs dezen weg niet lukte de platen te ijken. Vooreerst worden de fouten, welke aan de ijking van de doorlating van de trappen kleven, vermenigvuldigd, zoodat de nauwkeurigheid te wenschen overliet. Erger was het, dat de intensiteit van de zinklijnen niet

voldoende verliep. Dit lag niet aan de zinklijn, maar werd veroorzaakt door het feit, dat het door de waterstof uitgezonden spectrum ook een verloop in intensiteit vertoonde; in de bovenste helft van de buis compenseerde nu dit verloop in het waterstof-spectrum het tegengesteld gerichte verloop in de intensiteit van het zinklicht grootendeels. In totaal vertoonde de zwartheid op de plaat daardoor een zoo klein verloop, dat uit een opname met den trapjesverzwakker slechts een paar punten van de zwartheidskrommen bepaald konden worden.

Daarna werd gepoogd, of met een gewonen trapverzwakker betere resultaten konden worden geboekt. Eigenlijk moet men in dit geval eischen, dat de lichtbron, het waterstofspectrum, overal even intensief straalt, hetgeen niet het geval was. Toch lukte het wel door successieve benadering, waarbij gebruik gemaakt werd van het uit de contrôle-opnamen te bepalen zwartheidsverloop van het waterstofspectrum, een bruikbare zwartheidskromme te construeeren.

Deze methode werd dus bij de metingen toegepast.

Als trapverzwakker bij de in dit hoofdstuk beschreven metingen werd een glasplaatje gebruikt, waarop laagjes platina van verschillende dikte door verstuiving waren aangebracht; De trapverzwakker werd gemonteerd in een slede vlak voor de spleet van de spectrograaf. De doorlating van de trappen was photographisch geijkt.

§ 3. De uitkomsten.

De uitkomsten zijn samengevat in de onderstaande tabel. De metingen geschieden alleen met behulp van de lijn met golflengte 4811 \AA , omdat de 4722 \AA -lijn gestoord werd door de waterstof-lijnen bij $4723/19 \text{ \AA}$ en de 4680 \AA -lijn te zwak was.

TABEL.

T in °C.	p in mm Hg	$\bar{v} R$ in cm ² /sec.	a_1	a_2	$\frac{T}{p} D$ in cm ² /sec.	β in sec ⁻¹
20	3,0	152 ^b	0,669		192	
16	3,4	139 ^b	0,923			
19	3,3	138 ^b	0,679			
19	3,6	137		0,035		~3
19	4,5	151		0,046		

De notatie van de in de tabel voorkomende grootheden sluit aan bij de in hoofdstuk II ingevoerde notatie.

Omdat gevonden was, dat bij deze combinatie een chemische reactie optrad, en omdat gerekend mocht worden, dat de reactie bij den gebezigten ontladingsvorm geen invloed van de ontlading zou ondervinden, werden de metingen van a_1 en a_2 gecombineerd op de in hoofdstuk II, § 2 aangegeven wijze.

Zoals ook uit de tabel reeds blijkt, waren de uitkomsten niet behoorlijk reproduceerbaar. Aan de waarde van den gevonden diffusiecoëfficiënt kan dus geen groot gewicht worden gehecht.

Het falen van deze metingen moet geweten worden aan het verloop in intensiteit in het waterstof-spectrum, waardoor de ijking klaarblijkelijk te onnauwkeurig werd, niettegenstaande zoo goed mogelijk voor dit verloop gecorrigeerd werd.

Beschouwde men de straling van de buis, dan leek het, alsof het waterstof-licht verdrongen werd door het zinklicht. Waar de aanslagspanning van een neutraal zink-atoom kleiner is dan de aanslagspanning van een waterstofmolecule, was een dergelijke verdringing wel plausibel.

Het zou dus gewenscht zijn verbetering te brengen in de homogeniteit van het waterstof-licht. Gemeend werd, dat dit binnen de mogelijkheden, welke de opstelling bood, het beste bereikt kon worden door de concentratie van den damp van het zink in de buis kleiner te maken.

Bij dergelijke concentraties bleek de intensiteit van de triplet-lijnen te gering te worden. Daarom ontstond het plan om de resonantie-lijn bij 2138 \AA te gaan meten.

§ 4. De experimenten met behulp van de resonantie-lijn 2138 \AA .

Aangezien glas voor deze straling ondoordringbaar is, moest een buis van kwarts vervaardigd worden. Deze buis is beschreven in hoofdstuk I, § 3; vergelijk ook figuur 1. Van de gelegenheid werd gebruik gemaakt om een aantal verbeteringen aan te brengen. Zoo werd de koelleiding gemonteerd; de stroom voor de gloeispiraal werd in het vervolg door een afzonderlijken transformator (125—10 Volt) geleverd, daar de accumulator te snel uitgeput raakte. De isolatie tusschen de secundaire en de primaire keten van den transformator was bestand tegen een spanningsverschil van 2000 Volt. Bovendien werd in de zijbuis een geijkt thermo-element geplaatst.

De laschplaats hiervan bevond zich op de grens tusschen hoofd- en zijbuis. Gemeend werd, dat met behulp van dit thermo-element de temperatuur van het gas in de buis gemeten zou kunnen worden. Later bleek, dat, tengevolge van de straling van de gloeispiraal in de zijbuis, het thermo-element een veel hogere temperatuur aannam. Achteraf beschouwd hebben de aanwijzingen slechts waarde gehad als contrôle op het constant blijven van de temperatuur in de zijbuis.

De lenzen waren nu natuurlijk van kwarts, evenals de optiek van de gebruikte spectrograaf. Deze spectrograaf, een apparaat van de firma Hilger, bezat een spleet ter hoogte van 2 cm; de dispersie bedroeg 6 \AA/mm bij 2100 \AA tot 70 \AA/mm bij 4800 \AA . De optische afbeelding bleef dezelfde.

Ook moest een trapverzwakker met kwarts als onderlaag in gebruik genomen worden. Deze trapverzwakker was nog niet geijkt. De bepaling van de doorlating bij de gebruikte golflengte lukte mij ondanks vele pogingen niet.

Bij eenige oriënteerende metingen bleek de resonantie-lijn een bruikbare intensiteit te bezitten. Van het waterstof-spectrum, hetwelk in dit gebied voornamelijk bestaat uit het continuüm, was haast niets te bespeuren. Het was dus niet uit te maken, of het verloop in het waterstof-spectrum veel verbeterd was.

Aangezien bij de ijkingsopnamen het zink-licht zelf als lichtbron dienst zou moeten doen, waardoor ook nu een correctie zou moeten toegepast worden, leek het alles bij elkaar genomen weinig hoopvol. Deze experimenten zijn toen niet voortgezet.

HOOFDSTUK V.

DE PROEFNEMINGEN MET KWIKZILVER IN WATERSTOF.

§ 1. De ijking van den trapverzwakker.

Aangezien kwikzilver het metaal is, hetwelk bij kamertemperatuur de grootste dampspanning bezit (bij 20° C bedraagt deze $1,2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg), mocht verwacht worden, dat dit metaal gemakkelijk te verdampen zou zijn; daarom werd besloten de diffusie van kwik in waterstof te onderzoeken.

Om dezelfde reden als dit bij zink het geval was, werd het ook hier wenschelijk geacht bij een zoo klein mogelijke concentratie van het kwik te werken. Daarom werd eerst de resonantie-straling bij 2536 Å onderzocht. Inderdaad bleek bij oriënteerende proeven, dat het kwik gemakkelijk te verdampen viel, en dat de resonantie-lijn goed meetbaar was.

Nu moest de trapverzwakker geijkt worden voor de in aanmerking komende golflengten. Tusschen 4000 en 2800 Å werd de doorlating van de trappen van den trapverzwakker langs photographischen weg bepaald. Dit geschiedde door gebruik te maken van het licht van een kwartsbandlamp, welke tot de maximaal toelaatbare temperatuur (2800° K) verhit werd. Bij deze meting werd gebruik gemaakt van een trapspleet.

Deze metingen werden in het zichtbare deel van het spectrum aangevuld met metingen langs electrischen weg. Daarbij werd het licht van een op constante spanning brandende gloeilamp geconcentreerd op de eerste spleet van een mono-

chromator. Achter de tweede spleet bevond zich een photospanningscel. De door den monochromator doorgelaten golflengte kon gevarieerd worden door het prisma te draaien. De trapverzwakker werd onmiddellijk voor de eerste spleet gezet. De op de photospanningscel vallende straling werd gemeten met een lineair aanwijzenden thermorelais-versterker volgens Moll en Burger⁽¹⁰⁾. Bij de golflengte 2536 Å werd dezelfde versterker met een kwartsmonochromator en een kwiklamp gebruikt.

§ 2. De metingen met behulp van de resonantie-lijn 2536 Å.

Ook bij de in dit hoofdstuk beschreven proefnemingen werd de waterstof gezuiverd door deze door een alkalische pyrogallol-oplossing en over chloorcalcium te leiden.

Bij de proeven bleek, dat er geen chemische reactie te bespeuren viel, zelfs niet, indien het gasmengsel in de buis door een continue ontlading van een Ruhmkorff lichtgevend werd gemaakt. Verder bleek het door de waterstof uitgezonden continue spectrum bij de gecondenseerde ontlading zeer lichtzwak te zijn. Bij dezen ontladingsvorm kon het continuüm bij 2536 Å niet als lichtbron tijdens de ikingen gebruikt worden. Pogingen om de kwiklijn zelf als lichtbron te bezigen, strandden. Tenslotte bleek het, dat de intensiteit van het continue waterstof-spectrum wel toereikend was, indien de ontlading door den Ruhmkorff teweeg gebracht werd.

Daarom werden de eigenlijke opnamen en de ikingsoptnamen alle op deze wijze belicht. Het waterstof-continuüm vertoonde geen merkbaar verloop.

De uitkomsten zijn samengevat in de tabel uit § 4.

§ 3. De metingen met behulp van de lijnen 3650/4, 4047 en 4358 Å.

Deze metingen geschieden met het doel na te gaan, of de invloed van zelfabsorptie op het uitgezonden licht merk-

baar was. Daar de dampspanning van kwik bij kamertemperatuur relatief groot is, was dit van te voren niet uit te sluiten.

Daartoe werd nagegaan, of bij deze golflengten dezelfde waarde voor de helling α werd gevonden.

De gemeten lijnen traden reeds op bij een geringe verwarming van het kroesje.

Terloops zij op deze plaats vermeld, dat bij alle proeven, waarbij zich waterstof in de kwartsbuis bevond, de buis in den tijd tusschen twee ontladingen (bij de Ruhmkorff-ontlading dus voortdurend) zeer zwak lichtgevend was. Dit schijnsel leek van den kwartswand te komen. Werd de ontlading stop gezet, dan kon dit licht in het geheel verduisterde vertrek minuten lang waargenomen worden.

§ 4. Tabel der uitkomsten.

λ in Å	T in °C	p in mm Hg	$\overline{\nu R}$ in cm ² /sec.	α_1	$\frac{\overline{\nu R}}{D}$	$\frac{T D}{P}$ in cm ² /sec.
2536	19	3,5	166	1,06 ⁵	1,08 ⁵	153
	22	3,2	190	0,99	1,02	186
3650/4	22	3,4	175	1,10	1,12	156
	19	3,2	202	1,17	1,20 ⁵	168
	19	3,2	207	1,09	1,11	186
	18	3,1	209	1,30 ⁵	1,35	154
	18	3,1	208	1,34	1,38	151
4047	18	3,1	209	1,29	1,33	155
	18	3,1	208	1,09	1,11	188
4358	19	3,2	202	1,09	1,12	180
	19	3,2	207	1,09	1,12	180
	18	3,1	209	1,17	1,20	174
	18	3,1	208	1,35	1,40	148

Zoals uit de tabel blijkt werd geen verschil geconstateerd tusschen de metingen bij verschillende golflengten. Hieruit werd de conclusie getrokken, dat zelfabsorptie geen merkbaaren invloed heeft gehad.

HOOFDSTUK VI.

DE PROEFNEMINGEN MET KWIKZILVER IN STIKSTOF.

§ 1. Oriënteerende metingen.

De stikstof was opgeslagen in stalen, in den handel verkrijgbare, cylinders. Bij de eerste proeven bleek zich tijdens de opnamen op den wand van de buis een bruin neerslag af te zetten. Dit neerslag zag er niet naar uit, of het uit fijn verdeeld kwik bestond; het maakte eerder den indruk van een kwikverbinding. De eerste gedachte was natuurlijk, dat de buis lek zou zijn, en dat het kwik met de zuurstof uit de lucht een oxyde zou vormen. De buis bleek echter niet lek te zijn. Al spoedig rees het vermoeden, dat de stikstof zelf sterk verontreinigd was met zuurstof, en dat er zooveel zuurstof in zou zitten, dat de pyrogallol-oplossing dit quantum niet kon binden. Daarom werd een cylinder extra-zuivere stikstof besteld. Bovendien werd de pyrogallol afgeschaft en vervangen door twee lange, in serie geschakelde, buizen met kopergaas; dit gaas kon electrisch verwarmd worden. Inderdaad bleek deze opstelling in voldoende mate de zuurstof weg te nemen. Het neerslag trad niet meer op; het kopergaas werd in den loop van een opname zwart door oxydatie. Het gaas werd daarom geregeld met waterstof gereduceerd. De stikstof werd gedroogd door deze door geconcentreerd zwavelzuur te leiden. Om eventueele sporen kooldioxyde te verwijderen, werd de stikstof door een geconcentreerde oplossing van kaliumhydroxyde gevoerd.

Bij deze combinatie bleek geen chemische reactie op te treden.

Het was bij deze metingen niet noodig de buis verkleind af te beelden op de spleet van de spectrograaf. De afbeelding geschiedde daarom op ware grootte.

De metingen werden alleen met behulp van de lijn bij 5461 \AA verricht; de meeste overige zichtbare lijnen waren of te zwak, of overdekt door stikstofbanden. Zelfs de lijn bij 5461 \AA viel samen met een stikstofband, zoodat het intensiteitsprofiel van den band van het totale intensiteitsprofiel afgetrokken moest worden. (Vergelijk hoofdstuk III, § 2.) De stikstofbanden waren voldoende intensief om bij de ijkingsopnamen als lichtbron te kunnen dienst doen.

Tijdens de opnamen sloegen kwikdruppeltjes neer bij de anode (de onderste electrode). Van tijd tot tijd moest daarom de buis gereinigd worden. Dit geschiedde door de buis los te maken uit de opstelling en daarna te spoelen met verdund salpeterzuur. Daarbij gingen nu die kwikdruppeltjes op de electroden vastzitten; zij vormden daar een amalgaam met het messing. Dit bleek zeer hinderlijk te zijn; want de op deze wijze „verkwikte” electroden zonden tijdens de ontlading zooveel kwikdamp uit, dat dit in de spectrograaf waar te nemen was. Aangezien deze extra kwikbron boven in de buis aanwezig was — alleen de kathode leverde een hinderlijke extra hoeveelheid kwik op de plaats, waar gemeten werd, — veroorzaakte deze extra bron een naar beneden toe constante concentratie van den kwikdamp. Deze extra emissie was dus onafhankelijk van de hoogte x (er trad immers geen chemische reactie op), daarentegen veroorzaakte het kwik uit het kroesje in de bovenste helft natuurlijk een exponentieel varieerende concentratie. Door aftrekking kon dus het exponentieele verloop alleen bepaald worden. De vijf eerste rijen uit de in § 2 afgebeelde tabel zijn op deze wijze door aftrekking verkregen.

Verder bleek bij deze afbeelding op ware grootte de begrenzing van den lichtbundel in de spectrograaf te wenschen

over te laten. De zwartheid van de stikstof-banden verliep namelijk, en wel symmetrisch ten opzichte van het midden.

Aangezien het ondoenlijk was om de electroden telkens van de buis los te maken en door verhitting boven een Bunsen-brander schoon te dampen, werden bij de definitieve metingen meer afdoende maatregelen getroffen.

§ 2. De definitieve metingen en de uitkomsten.

Bij deze proeven werden andere electroden gebruikt, en wel electroden van ijzer. Hierop zette zich het kwik niet vast, waarmee het „verkwikkingsbezwaar” vermeden was.

Voorts werd voor de spleet van de spectrograaf een tweede kwartslens geplaatst, welke de eerste lens afbeeldde op de tweede lens in de spectrograaf; hierdoor werd bereikt, dat het stikstof-bandenspectrum uit de blanco-opnamen geen zwarteheidsvariatie langs de bandenlijnen meer vertoonde.

Nogmaals werd geverifieerd, dat geen chemische reactie optrad.

Opmerkingen: Bij de experimenten uitgevoerd met stikstof, ook bij diegenen, welke in de volgende hoofdstukken beschreven worden, lichtte het gas in de buis na. Dit lichtverschijnsel was zwak in verhouding tot het licht uitgezonden tijdens de ontlading, maar was toch nog duidelijk zichtbaar.

Uit visueele waarnemingen met een zakspectroscoop bleek, dat dit licht (in hoofdzaak?) uit de eerste positieve stikstof-banden bestond.

Verder wees het feit, dat alleen de stikstof-banden van het neutrale molecule (de zoogenaamde „positieve” banden) optraden, er op ⁽⁶⁾, dat de gemiddelde snelheid van de electronen in de ontlading niet zeer groot kan zijn. Van de kwiklijnen bleken ⁽⁶⁾ alleen die lijnen aanwezig te zijn, waarvoor het maximum van de aanslagwaarschijnlijkheid was gelegen bij een electronensnelheid kleiner dan of van de orde van 10 e-Volt. In dit verband zij vermeld, dat het maximum van de aan-

slagkans bij de optredende zink-lijnen (hoofdstuk IV) en de waargenomen cadmium-lijnen (vergelijk hoofdstuk VII) ook gelegen was bij een snelheid, welke van de orde van 10 e-Volt was (?). Het schijnt dus waarschijnlijk, dat de gemiddelde snelheid der electronen kleiner dan 10 e-Volt was.

Tabel van de uitkomsten, gevonden met behulp van de lijn bij 5461 Å.

T in °C.	p in mm Hg.	$\bar{v} R$ in cm ² /sec.	α_1	$\frac{\bar{v} R}{D}$	$\frac{I D}{p}$ in cm ² /sec.
25 ^s	1, 1 ₄	198	1,70	1,81	109
24 ^s	1, 1 ₄	203	1,78	1,92	106
24 ^s	1, 1 ₂	181	1,59	1,69	107
25	1, 1 ₂	184	1,77	1,90	97
25	1, 1 ₄	198	1,56	1,65	120
19	1, 6 ₆	180	2,06	2,38	76
19	1, 7 ₅	176	2,37	2,61	67 ^s

HOOFDSTUK VII.

DE PROEFNEMINGEN MET CADMIUM IN STIKSTOF.

§ 1. De metingen met behulp van de lijnen bij 3261, 3466 en 3610/2 Å.

De zuivering van de stikstof geschiedde op de in het vorig hoofdstuk beschreven wijze.

Oriënteerende proefnemingen met de gecondenseerde ont- lading wezen uit, dat er wederom geen chemische reactie optrad.

De gloespiraal om het kroesje moest bij deze combinatie flink opgestookt worden om de temperatuur te bereiken, waarbij het cadmium in voldoende hoeveelheid verdampte.

De lijn bij 3261 Å ligt midden in een stikstof-band; daar moest dus rekening gehouden worden met het profiel van dien band. Ter contrôle werd ook aan de iets zwakkere cadmium-lijnen bij 3466 en 3610/2 Å gemeten.

De ijking van de plaat geschiedde op de gebruikelijke wijze met behulp van een trapverzwakker met het licht der stikstof-banden.

§ 2. De uitkomsten.

Deze zijn samengevat in de volgende tabel.

λ in Å.	T in °C.	p in mm Hg.	$\bar{\nu} R$ in cm ² /sec.	a_1	$\frac{\bar{\nu} R}{D}$	$\frac{T_p D}{p}$ in cm ² /sec.
3261	17	2,0 ₈	177	2,31	2,50	71
3261	18	2,0 ₉	178	2,44	2,80	64
3466	20	1,8 ₄	198	2,48	2,86	70
3610/2	20	1,8 ₄	198	2,06	2,27	88

HOOFDSTUK VIII.

VERDERE PROEFNEMINGEN.

§ 1. De proefnemingen met natrium in waterstof.

Bij deze combinatie trad een chemische reactie op. Vermoedelijk ontstond natriumhydride. Indien in de buis een neerslag optrad, vertoonde dit neerslag aan de lucht een witte kleur. Met water reageerde dit neerslag nog heftiger dan het metallische natrium zelf. De proefomstandigheden waren identiek met die, welke in hoofdstuk V beschreven werden. Alleen moest de gloeispiraal hoger verhit worden. In de ontlading waren alleen de resonantie-lijnen bij 5890 en 5896 Å te zien. Als lichtbron bij de ijking werd het waterstof-spectrum gebruikt; in dit spectraal-gebied bestond het spectrum in hoofdzaak uit het veellijnenspectrum. In verhouding tot de *D*-lijnen was het tamelijk zwak; evenals bij de metingen bij zink in waterstof, moest bij de metingen rekening worden gehouden met het niet homogeen zijn van de intensiteit van het waterstof-licht langs de buis. Dit was vermoedelijk ook weer de reden, dat de uitkomsten een groote spreiding vertoonden.

De uitkomsten zijn verzameld in de volgende tabel.

Tabel van de uitkomsten, gevonden met behulp van de lijnen bij 5890/6 Å.

<i>T</i> in °C.	<i>p</i> in mm Hg.	$\bar{v} R$ in cm ² /sec.	α_1	α_2	$\frac{T D}{p}$ in cm ² /sec.	β in sec. ⁻¹
13	3,1	204	1,36		253	
15	3,1	211	1,35			
13	3,2	203	1,84			
16	3,2	216	1,30			
19	3,3	201		0,678	154	
18	3,1	206		0,744		

De metingen in de bovenste helft van de buis werden op de in hoofdstuk II beschreven wijze gecombineerd met de metingen in de onderste helft.

§ 2. De proefnemingen met kwikzilver in kooldioxyde.

Het kooldioxydegas werd betrokken uit in den handel verkrijgbare cilindrs. Het werd gedroogd door het door geconcentreerd zwavelzuur te leiden; daarna kon het over verwarmd kopergaas strijken.

In de buis trad bij deze proeven tijdens de ontlading een zwaar bruin neerslag op. Stuurde men geen ontlading door de buis, dan trad het neerslag niet op. Het zag er uit, alsof het uit kwikoxyde bestond. Het neerslag trad op onafhankelijk van het feit, of het kopergaas al dan niet verwarmd werd. Geconcludeerd werd, dat het kooldioxyde door de ontlading gedissocieerd werd.

Het optredende neerslag verhinderde verdere proeven met deze combinatie.

§ 3. De proefnemingen met kwikzilver in koolmonoxyde.

Het koolmonoxyde werd bereid door mierenzuur en geconcentreerd zwavelzuur bij elkaar te verwarmen en het ontwijkende gas op te vangen in een gasometer. Dit was een toestel, waaruit het gas verdreven kon worden door het te verdringen met water. De gebruikte gasometer had een volume van ongeveer 6 liter; dit was juist toereikend voor een opname. Ter droging werd het koolmonoxyde door geconcentreerd zwavelzuur geleid; om het aanwezige kooldioxyde te binden stroomde het gas daarna door een geconcentreerde oplossing van kaliumhydroxyde; tenslotte kon het gas weer over verwarmd kopergaas gevoerd worden. Desondanks trad in de buis hetzelfde bruine neerslag op als bij de proeven met kooldioxyde het geval was. Er werd niets waargenomen, dat wees op een afzetting van fijn verdeelde kool; dissociatie van het koolmonoxyde door de ont-

lading leek dus niet waarschijnlijk. Een bevredigende verklaring voor het optreden van dit neerslag werd niet gevonden. Weer verhinderde het neerslag verdere metingen aan deze combinatie.

§ 4. De proefnemingen met kalium in stikstof.

Het metallische kalium kon slechts door excessief hooge verhitting tot verdamping gebracht worden en zelfs dan werden geen spectraallijnen van het kalium waargenomen. Het metaal was dus niet voor dit soort metingen toegankelijk.

Opgemerkt kan nog worden, dat men bij de reiniging van de buis zeer voorzichtig te werk moest gaan. Het op den wand neergeslagen kalium verbond zich, ook al oxydeerde het terstond aan de lucht, op welhaast explosieve wijze met water.

HOOFDSTUK IX.

THEORIE EN EXPERIMENT.

§ 1. Over de theoretische formule voor den diffusie-coëfficiënt,

Door Enskog ⁽¹¹⁾ en Chapman ⁽¹²⁾ werden formules gegeven, welke, op de basis van de klassieke verdeelingswet, toestaan den diffusiecoëfficiënt te berekenen. Zij leidden eerst de snelheidsverdelingswet af voor het geval, dat het gas niet in evenwicht verkeert; door successieve benadering vonden zij langs dien weg een uitdrukking voor den diffusiecoëfficiënt van het eerste gas in een tweede gas. Hun formule kan geschreven worden ⁽¹³⁾ in den vorm:

$$D_{12} = \frac{3}{16} (2 \pi k T)^{1/2} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} \frac{1}{n_1 + n_2} \frac{1}{P_{12}} \frac{1}{1 - \varepsilon} \text{ met}$$

$$P_{12} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} V^5 Q(V) e^{-\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{V^2}{2 k T}} dV \text{ en}$$

$$Q(V) = 2 \pi \int_0^{\pi} I(\theta) \sin^2 \frac{\theta}{2} \sin \theta d\theta$$

Hierin beduiden m_1 en m_2 de massa's der gasatomen (of moleculen); n_1 en n_2 beduiden de aantallen atomen per cc van elk der beide gassen; $\theta(V)$ duidt den hoek aan, waar-

over de relatieve snelheid der atomen bij botsing afgebogen wordt; V is de relatieve snelheid voor botsing. $I(\theta)$ duidt een differentieele werkzame doorsnede aan; k is de constante van Boltzmann; T is de absolute temperatuur. ε is een kleine correctie-factor, welke op ingewikkelde wijze afhangt van de relatieve concentraties en de wetmatigheden bij botsing. ε kan maximaal de waarde 0,136 aannemen; bij de beschreven experimenten kon ε wegens de kleine relatieve concentratie van de gebruikte metaaldampen verwaarloosd worden.

Klassiek kan $I(\theta)$ uitgedrukt worden in den botsingsparameter, welke den afstand aanduidt van het eene atoom tot de asymptoot aan de relatieve baankromme van het andere atoom. Quantenmechanisch kan $I(\theta)$ langs verschillende wegen benaderd worden. Bij de berekening van $I(\theta)$ moet men de elementaire krachtwet tusschen beide atomen kennen, of bekend onderstellen.

Men kan bij deze berekeningen ook uitgaan van de verdeelingswetten volgens Einstein—Bose of Fermi—Dirac⁽¹⁴⁾. De uitkomsten zijn in zooverre dezelfde, dat alleen bij zeer lage temperaturen of zeer groote dichtheden afwijkingen optreden van de formules, berekend op grondslag van de Maxwell—Boltzmann verdeling.

Tegenwoordig wordt veelvuldig als onderstelling over het potentiaal-verloop tusschen twee atomen gebezigd:⁽¹⁵⁾

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

Hierin beduidt U de potentieele energie; A , B , m , n zijn constanten; r beduidt den onderlingen afstand tusschen de bolsymmetrisch gedachte atomen. De eerste term in het rechterlid duidt de aantrekkende werkingen aan; men gebruikt veelal $m=6$. De tweede term duidt afstootende werkingen aan; hierbij is $n > m$.

Volgens de berekeningen van Hassé en Cook⁽¹⁶⁾ zal de wijze, waarop de diffusiecoëfficiënt van de temperatuur

afhangt, in het geval, dat men met bovengenoemde potentiaal werkt, gegeven worden door de formule

$$D_{12} (:) \frac{T^{\frac{3}{2} + \frac{2}{n-1}}}{1 + S T^{\frac{m-n}{n-1}}} \quad S \text{ is een constante.}$$

Voor het geval, dat $n = \infty$ is, (het geval, dat de atomen geschematiseerd kunnen worden door ideaal elastische starre bolletjes) vindt men hieruit:

$$D_{12} (:) \frac{T^{\frac{3}{2}}}{1 + \frac{S}{T}}$$

Deze formule werd eertijds reeds door Sutherland aangegeven. ⁽¹⁷⁾ Het is nogal gebruikelijk, om de laatstgevonden functie van de temperatuur te schrijven in den vorm, welke Reinganum afgeleid heeft ⁽¹⁸⁾:

$$D_{12} (:) T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Theta_{12}}{T}}$$

Deze schrijfwijze, waarin Θ_{12} weer een constante, de karakteristieke temperatuur van Reinganum geheeten, voorstelt, beschrijft de experimenten iets beter dan de uitdrukking van Sutherland.

Chapman en Cowling merken in hun boek op, dat de experimenteele gegevens over de diffusiecoëfficiënten nog niet toelaten te beslissen, hoe de elementaire krachtwet er precies uitziet ⁽¹⁹⁾.

Daarom werd in het volgende aangesloten bij de theoretisch minder goed verantwoorde, maar empirisch bruikbare formule

volgens Enskog, Chapman en Reinganum, geschreven in den vorm

$${}^T_p D_{12} = \frac{3 R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{\frac{1}{2}}}{8 \sqrt{2\pi} N p {}_T S_{12}^2} \quad \text{met } {}_T S_{12}^2 = {}_\infty S_{12}^2 e^{\frac{\Theta_{12}}{T}}$$

Hierin zijn de atomen geschematiseerd als bolletjes met diameters σ_1 en σ_2 . ${}_T S_{12}$ beduidt het arithmetisch gemiddelde van deze diameters; ${}_\infty S_{12}$ beduidt de waarde, welke ${}_T S_{12}$ aanneemt voor het geval $T = \infty$; p beduidt den druk van het mengsel; M_1 en M_2 duiden de moleculairgewichten van de beide gassen aan; R beduidt de gasconstante; N het aantal atomen per gramatoom onder normale condities van temperatuur en druk; Θ_{12} heet de temperatuur van Reinganum. De in de formule optredende grootheden worden gemeten in eenheden volgens het c.g.s.-stelsel.

Het bleek, dat de waarden van Θ_{12} , welke uit de diffusiecoëfficiënten te bepalen vallen, bij een mengsel van gassen inliggen tusschen de waarden van Θ_1 en Θ_2 gevonden voor de gassen afzonderlijk uit metingen bij voorbeeld over de temperatuurafhankelijkheid van den viscositeitscoëfficiënt. De waarden van Θ_1 voor waterstof en stikstof kunnen langs dien weg voldoende nauwkeurig gevonden worden. Echter bestaan er voor de metaaldampen te weinig gegevens, zoodat in de meeste gevallen de waarde van Θ_1 onbekend is. Men behelpt zich dan met formules, waardoor Θ_1 in verband wordt gebracht met de kritische temperatuur T_k van den metaaldamp. Zoo geeft Reinganum de formule⁽¹⁸⁾

$$\Theta_1 \sim \frac{2}{3} T_k$$

Verifieert men echter deze relatie b.v. voor waterstof, dan vindt men een veel te kleine waarde voor Θ_1 .

Om ∞S_{12} te kunnen berekenen, moeten de waarden van de stralen der atomen (of moleculen) bij oneindig hooge temperatuur bekend zijn. Men kan deze weer berekenen uit de gegevens omtrent de afhankelijkheid van den viscositeitscoëfficiënt van de temperatuur. Voor waterstof wordt meestal de waarde $1,21 \text{ \AA}$ aangenomen, voor stikstof gebruikt men als waarde $1,60 \text{ \AA}$ ⁽²⁰⁾. Voor zink werd gebruikt de waarde $1,70 \text{ \AA}$; voor kwik de waarde $1,80 \text{ \AA}$, voor cadmium de waarde $1,75 \text{ \AA}$ en voor natrium de waarde $1,84 \text{ \AA}$.

Tenslotte wordt ondersteld, dat $\Theta_{12} = \frac{1}{2}\Theta_1 + \frac{1}{2}\Theta_2$ geldt. Een ander (empirisch opgesteld) verband vermeldt Schroër ⁽²¹⁾.

Berekent men op deze manier D_{12} , dan blijkt onder de in de proefnemingen heerschende omstandigheden van temperatuur en druk de diffusiecoëfficiënt van zink in waterstof kleiner dan $177 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ te worden; bij kwikzilver in waterstof ($\Theta_{12} = 55^\circ \text{ K}$) wordt D_{12} van de orde $160 \text{ cm}^2/\text{sec.}$; bij kwikzilver in stikstof ($\Theta_{12} = 70^\circ \text{ K}$) vindt men theoretisch een waarde voor D_{12} , welke een factor 1,5 kleiner is dan de gemeten waarden; bij cadmium in stikstof, waar Θ_{12} weer niet bekend is, moet D_{12} kleiner blijven dan $60 \text{ cm}^2/\text{sec.}$; de theoretische waarde ligt hier ook lager dan de gemeten waarde; bij natrium in waterstof moet D_{12} kleiner zijn dan $172 \text{ cm}^2/\text{sec.}$

Hoewel de theoretisch bepaalde waarden voor den diffusiecoëfficiënt een groote mate van willekeur bezitten, zoo is de indruk toch, dat de voor zink in waterstof, natrium in waterstof, en kwik en cadmium in stikstof gevonden waarden voor D_{12} te hoog liggen.

Men vergelijke ook de gevonden waarden met de waarden, gevonden door andere onderzoekers, zooals deze samengevat zijn in tabel 6 in paragraaf 3.

§ 2. De metingen van andere onderzoekers.

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van metingen van diffusiecoëfficiënten van de hier beschreven metalen door

andere onderzoekers. Deze metingen vallen te scheiden in groepen al naar gelang de gebruikte temperaturen.

1. Metingen in de vlam. (temperatuur 1500 à 2000° K).

Door Becker ⁽²²⁾, Wilson ⁽²³⁾, Weiss ⁽²⁴⁾, Davis ⁽²⁵⁾, Symon ⁽²⁶⁾ en Ginsel ⁽³⁾ werden diffusie-metingen van alkali-metalen in de vlam verricht. Het metaal werd in de vlam gebracht in den vorm van een zoutparel; de lichtverdeling van het metaallicht in de vlam boven de parel werd door de eerste onderzoekers visueel, door Davis en Ginsel photographisch vastgelegd. Ter bepaling van den diffusie-coëfficiënt was het noodzakelijk, dat ook de snelheid, waarmee de gassen in de vlam opstegen, gemeten werd.

Zooals Van der Held (◇) reeds aantoonde, zijn de metingen van Ginsel het meest betrouwbaar. Ginsel vond voor diffusie van natrium in het vlam-gas

$$D = 3,2 \text{ cm}^2/\text{sec. (bij } 1830^\circ \text{ C en 1 atmosfeer).}$$

De samenstelling van het vlam-gas zou geen grooten invloed op de gevonden waarde hebben.

2. Metingen bij lagere temperatuur.

a. Door Von Hartel, Meer en Polanyi ⁽²⁷⁾ werden, bij hun onderzoekingen over reactie-snelheden volgens de natrium-vlam methode, metingen verricht over de diffusie van natrium in waterstof en in stikstof. Zij lieten aan de ééne zijde van een lange buis natrium verdampen, en de getransporteerde hoeveelheid natrium, welke aan het andere einde neersloeg, werd na voltooiing van de proef door titratie bepaald. Om het concentratieverval over de buis in rekening te kunnen brengen, moesten zij de absolute waarden van de partieele drukkingen van het natrium aan beide einden van de buis kennen. Deze drukken werden afgeleid uit de temperatuur ter plaatse volgens de metingen van Ladenburg. De druk van het gas in de buis bedroeg 0,15 mm Hg.; de temperatuur van het middelste deel van de buis bedroeg

382° C. Zij vonden voor D_{12} (waarbij de druk herleid werd op 1 atmosfeer):

$$D_{12} = 3,14 \text{ cm}^2/\text{sec. (natrium in waterstof);}$$

$$D_{12} = 0,91 \text{ cm}^2/\text{sec. (natrium in stikstof).}$$

Rekent men met de theoretische formule uit, hoe groot Θ_{12} wordt, dan vindt men negatieve waarden voor Θ_{12} .

b. Door Gaede (²⁸) werd in den loop van zijn onderzoekingen over het diffusieproces bij kwik-diffusiepompen een aantal metingen verricht over de diffusie van lucht en waterstof in kwikdamp. Hij liet daartoe het kwik aan het ééne uiteinde van een buis verdampen door dit einde in een oliebad te verwarmen. Aan het andere einde van de buis werd de kwikdamp uitgevroren. De getransporteerde hoeveelheid kwik werd door weging bepaald. Het concentratieverval van den kwikdamp over de buis werd in rekening gebracht door bij de bekende temperatuur de dampspanningen te ontleenen aan de metingen van Hertz. De druk van het gas in de buis bedroeg 0,04 mm Hg; de temperatuur was 413° K. Op deze wijze vond Gaede voor D_{12} (de druk werd herleid op 1 atmosfeer):

$$D_{12} = 0,66 \text{ cm}^2/\text{sec. (kwikzilver in waterstof);}$$

$$D_{12} = 0,18 \text{ cm}^2/\text{sec. (kwikzilver in lucht).}$$

Ter controle heeft hij bovendien den diffusiecoëfficiënt van kwikdamp in lucht op de volgende manier gemeten. Hij nam een nauw glazen buisje. Dit werd aan één kant dichtgesmolten. Vervolgens vulde hij het buisje gedeeltelijk met kwik. Het buisje werd in een thermostaat geplaatst; het kwik verdampte dan en de damp moest door de lucht, welke zich in het buisje boven het kwik bevond, diffundeeren. Na verloop van tijd werd gemeten, over welken afstand het niveau van het kwik in het buisje gedaald was. De druk in het buisje bedroeg ongeveer 1 atmosfeer, de temperatuur bedroeg 473° K. Als

waarde van den diffusiecoëfficiënt van kwik in lucht vond Gaede onder deze omstandigheden

$$D_{12} = 0,32 \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Uit de theoretische formule vindt men bij kwik in waterstof voor Θ_{12} de waarde $\Theta_{12} = 250^\circ \text{ K}$; bij kwik in lucht uit $D_{12} = 0,18 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ de waarde $\Theta_{12} = 170^\circ \text{ K}$, en uit $D_{12} = 0,32 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ de waarde $\Theta_{12} = 32^\circ \text{ K}$.

3. Metingen bij kamertemperatuur.

a. Door Van der Held en Miesowicz (\diamond) werd de diffusiecoëfficiënt van natrium in stikstof gemeten. Hun methode was dezelfde optische methode, welke in dit proefschrift beschreven werd. Zij vonden, dat bij deze combinatie een chemische reactie optrad. De druk van de stikstof in de buis bedroeg 0,775 mm Hg; de temperatuur bedroeg 15° C . Zij bepaalden D_{12} op $20,4 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ en β op 108 sec.^{-1}

Rekent men hieruit Θ_{12} uit, dan vindt men $\Theta_{12} = 677^\circ \text{ K}$. Combineert men deze metingen met de metingen van Ginsel, dan vindt men $\Theta_{12} \sim 620^\circ \text{ K}$ bij natrium in stikstof, terwijl men voor den straal van een natriumatoom bij oneindig hooge temperatuur de waarde $2,20 \text{ \AA}$ vindt.

b. Door Mullaly en Jacques⁽³⁹⁾ werden metingen verricht over de diffusie van jodium en kwikzilver in stikstof. Daartoe verdampten zij aan de ééne zijde van een lange buis, welke met stikstof gevuld was, jodium en aan de andere zijde kwikzilver. Op de plaats, waar de jodiumdamp den kwikdamp ontmoette, vormde zich een neerslag op den wand van HgJ_2 -kristallen.

Om den gradient in de concentraties der beide dampen te kunnen bepalen, moesten de afstanden gemeten worden vanaf de uiteinden van de buis tot aan het neerslag; tevens moesten de concentraties (of de partieele drukkingen) der beide dampen aan de einden der buis en ter plaatse van het neerslag bekend zijn.

De hoeveelheid getransporteerd kwik werd uit het neerslag door weging bepaald. De druk van de stikstof bedroeg 3,00 mm Hg; de temperatuur van dit gas bedroeg 19,4° C.

Voor den diffusiecoëfficiënt van kwik in stikstof vonden zij aldus

$$D_{12} = 32,3 \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Rekent men hieruit Θ_{12} uit, dan vindt men als waarde: $\Theta_{12} = 70,2^\circ \text{ K}$. Deze waarde van Θ_{12} werd in de vorige paragraaf bij de theoretische berekeningen gebruikt. Deze waarde ligt echter niet midden tusschen de waarden van Θ_1 voor de afzonderlijke gassen. (Bij stikstof is $\Theta_1 = 78^\circ \text{ K}$, bij kwikzilver $\sim 300^\circ \text{ K}$, bij waterstof = 52° K .)

§ 3. Conclusie.

Vooreerst worden in tabel 6 de resultaten voor de gemeten botsingsdiameters $T S_{12}$ samengevat.

TABEL 6.

Combinatie	druk v/h gas in mm Hg.	temp. in °K	$\frac{T D}{\rho}$ in cm ² /sec.	$\frac{T D}{760}$ in cm ² /sec.	$T S_{12}$ in Å	∞S_{12} in Å	Θ_{12} exp. in °K	Referentie
Na—H ₂	0,15	655	—	3,14	2,7	3,05	< 0	Von Hartel, Meer en Polanyi ⁽²⁷⁾ .
	3,1 ₅	287	253	1,05	2,5	3,05	< 0	Hoofdstuk VIII, § 1.
Na—N ₂	0,15	655	—	0,91	3,1	3,43	< 0	Von Hartel, Meer en Polanyi ⁽²⁷⁾ .
	0,775	288	20,4	0,0208	11,2 ₀	3,43	677	Van der Held en Miesowicz ⁽⁴⁾ .
Zn—H ₂	3,3	291	192	0,83 ₃	2,8	2,92	< 0	Hoofdstuk IV, § 3.
Cd—N ₂	1,9	292	75	0,18 ₈	3,2	3,34	< 0	Hoofdstuk VII, § 2.
Hg—H ₂	0,04	413	—	0,66	4,0 ₆	3,01	250	Gaede ⁽²⁸⁾ .
	3,2	292	167	0,70 ₄	3,1 ₃	3,01	14	Hoofdstuk V, § 4.
Hg—N ₂	3,00	292,5	32,3	0,127 ₅	3,81	3,39	70,2	Mullalyen Jacques ⁽²⁹⁾ .
	1,1 ₄	298	123	0,18 ₄	3,2	3,39	< 0	Hoofdstuk VI, § 2.
	1,7 ₅	292	70	0,16 ₃	3,3	3,39	< 0	Hoofdstuk VI, § 2.
Hg—lucht	0,04	413	—	0,18	4,1 ₂	3,35	170	Gaede ⁽²⁸⁾ .
	760	473	—	0,32	3,4 ₂	3,35	32	Gaede ⁽²⁸⁾ .

Zooals men ziet is de overeenstemming tusschen de verschillende waarnemers slecht.

Ook de resultaten van de hier gebruikte optische methode om diffusiecoëfficiënten te bepalen stemmen niet met de verwachtingen overeen. De methode lijdt aan twee euvels.

Vooreerst is de te behalen nauwkeurigheid in den diffusiecoëfficiënt in het gunstigste geval slechts 5 tot 10 $\%$. In de iets meer gecompliceerde gevallen, b.v. als de spectraallijn van den metaaldamp gesuperponeerd ligt over een band van het gebruikte gas, wordt de nauwkeurigheid al spoedig een factor twee kleiner.

Ten tweede is deze methode zonder zeer ingrijpende wijzigingen in de gebruikte apparatuur slechts voor een beperkt aantal gevallen toepasbaar. Als gassen komen zuurstof, kooldioxyde en koolmonoxyde niet in aanmerking, terwijl vermoed wordt, dat ook andere gassen, welke gemakkelijk dissociëren, niet bruikbaar zullen zijn. Bovendien is van de meeste niet onderzochte metalen de dampdruk bij kamertemperatuur zoo gering, en het smeltpunt zoo hoog gelegen, dat de onderzochte metalen welhaast de eenige zijn, welke op deze wijze bruikbaar zijn.

Het optreden van chemische reacties, of van een neerslag op den wand van de buis, compliceert de metingen in vele gevallen.

SUMMARY.

In this dissertation optical measurements are described which permitted to calculate the coefficient of diffusion at room temperature of various metal vapours in hydrogen and nitrogen.

By this method the gas streamed in paralel layers through a discharge-tube. The metal vapour evaporated in a side tube, diffused against the stream of the gas.

In the stationary state the concentration of the metal vapour varied along the tube. The vapour was excited by means of a condensed discharge.

The gradient of the concentration of the vapour in the tube was determined by photographic measurements of the gradient of the intensity of the light emitted by the vapour excited.

If the mean velocity of the gas in the tube is known the required coefficient of diffusion can be calculated.

For the results see the tables of the Chapters IV, V, VI, VII and VIII.

It was concluded that this method gives no accurate results; besides, the method can be applied only in a few cases.

LITERATUURLIJST.

- (1) W. Wien. Ann. d. Phys. (IV), **66**, 229, 1920.
H. Kerschbaum. Ann. d. Phys. (IV), **79**, 465, 1926.
- (2) L. S. Ornstein en T. Koopmans. Proc. Kon. Akad. v. Wet.,
34, 1099, 1931.
- (3) L. A. Ginsel. Dissertatie, Utrecht, 1933.
- (◇) (4) E. F. M. van der Held en M. Miesowicz. Physica (IV), **7**,
559, 1937.
- (5) O. Thieme. ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932.
- (6) W. Schaffernicht. ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.
- (7) K. Larché. ZS. f. Phys. **54**, 848, 1929.
- (8) L. S. Ornstein, W. J. H. Moll en H. C. Burger. Objektive
Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg, Heft 108/109, 1932.
W. J. H. Moll. Proc. Kon. Akad. v. Wet., Nov. 1919.
— — Proc. Phys. Soc. London (IV), **33**, 207, 1921.
- (9) J. Wouda. ZS. f. Phys. **79**, 511, 1932.
- (10) W. J. H. Moll en H. C. Burger. ZS. f. Phys. **34**, 109, 1925.
- (11) D. Enskog. Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten
Gasen. Inaug. Diss. Upsala, 1917.
- (12) S. Chapman. Phil. Trans. **217**, A, 166, 1917.
- (13) H. S. W. Massey en C. B. O. Mohr. Proc. Roy. Soc. London (A),
141, 434, 1933.
- (14) E. A. Uehling en G. E. Uhlenbeck. Phys. Rev. (II), **43**, 552, 1933.
— — Phys. Rev. (II), **46**, 917, 1934.
- (15) J. E. Lennard-Jones. Proc. Roy. Soc. London (A), **106**, 441, 1924.
- (16) H. R. Hassé en W. R. Cook. Proc. Roy. Soc. London (A), **125**,
196, 1929.
- (17) W. Sutherland. Phil. Mag. (V), **36**, 507, 1893.
- (18) M. Reinganum. Ann. d. Phys. (IV), **10**, 334, 1903.
- (19) S. Chapman en T. G. Cowling. The Mathematical Theory of
Non-Uniform Gases. Cambridge, 1939.

- (²⁰) J. H. Jeans. *The Dynamical Theory of Gases*, pag. 331, Cambridge, 1925.
- (²¹) E. Schroër. *ZS. f. phys. Chem. (B)*, **34**, 161, 1936.
- (²²) A. Becker. *Ann. d. Phys. (IV)*, **24**, 857, 1907.
— — *Heidelb. Akad. A*, **7**, 1911.
— — *Hdb. d. Exp. Phys. XIII, Deel 1*, pag. 109 e.v., 1929.
- (²³) H. A. Wilson. *Phil. Mag. (VI)*, **24**, 118, 1912.
— — *Rev. Modern Phys.* **3**, 156, 1931.
- (²⁴) R. Weiss, vgl. P. Lenard. *Heidelb. Akad. A*, **17**, 40, 1914.
- (²⁵) G. E. Davis. *Phys. Rev. (II)*, **24**, 383, 1924.
- (²⁶) F. J. Symon. *Proc. Roy. Soc., Edinburgh*, **46**, 15, 1925.
- (²⁷) H. von Hartel, N. Meer en M. Polanyi. *ZS. f. phys. Chem. (B)*,
19, 139, 1932.
- (²⁸) W. Gaede. *Ann. d. Phys. (IV)*, **46**, 357, 1915.
- (²⁹) J. M. Mullaly en H. Jacques. *Phil. Mag. (VI)*, **48**, 1105, 1924.
-

INHOUDSOPGAVE.

Bladz.

HOOFDSTUK I.

- § 1. Inleiding 9
- § 2. Beschrijving van de gebruikte methode . . . 10
- § 3. Beschrijving van de gebruikte toestellen . . 11

HOOFDSTUK II. DE UITWERKING VAN DE DIFFUSIE-VERGELIJKING.

- § 1. De afleiding van de differentiaal-vergelijking 18
- § 2. De differentiaal-vergelijking in het geval van een homogene chemische reactie 25

HOOFDSTUK III.

- § 1. De beschrijving van het verloop der proefnemingen 32
- § 2. De uitwerking van de photographisch vastgelegde gegevens 33
- § 3. De bepaling van de gemiddelde snelheid van het gas 35

HOOFDSTUK IV. DE PROEFNEMINGEN MET ZINK IN WATERSTOF.

- § 1. De proefnemingen met behulp van de tripletlijn 4811 \AA 37
- § 2. De ijking van de photographische plaat . . 38
- § 3. De uitkomsten 40
- § 4. De experimenten met behulp van de resonantielijijn 2138 \AA 42

**HOOFDSTUK V. DE PROEFNEMINGEN MET KWIKZILVER
IN WATERSTOF.**

§ 1. De ijking van den trapverzwakker	44
§ 2. De metingen met behulp van de resonantie- lijn 2536 Å	45
§ 3. De metingen met behulp van de lijnen 3650/4, 4047 en 4358 Å	45
§ 4. Tabel der uitkomsten	46

**HOOFDSTUK VI. DE PROEFNEMINGEN MET KWIKZILVER
IN STIKSTOF.**

§ 1. Oriënteerende metingen	47
§ 2. De definitieve metingen en de uitkomsten	49

**HOOFDSTUK VII. DE PROEFNEMINGEN MET CADMIUM
IN STIKSTOF.**

§ 1. De metingen met behulp van de lijnen bij 3261, 3466 en 3610/2 Å	51
§ 2. De uitkomsten	51

HOOFDSTUK VIII. VERDERE PROEFNEMINGEN.

§ 1. De proefnemingen met natrium in waterstof	52
§ 2. De proefnemingen met kwikzilver in kool- dioxyde	53
§ 3. De proefnemingen met kwikzilver in kool- monoxyde	53
§ 4. De proefnemingen met kalium in stikstof	54

HOOFDSTUK IX. THEORIE EN EXPERIMENT.

§ 1. Over de theoretische formule voor den diffusie- coëfficiënt	55
§ 2. De metingen van andere onderzoekers	59
§ 3. Conclusie	63

SUMMARY	65
-------------------	----

LITERATUURLIJST	67
---------------------------	----

INHOUDSOPGAVE	69
-------------------------	----

STELLINGEN

I.

Het is wenschelijk, dat de zoogenaamde „visueele methode” om het oplossend vermogen van photographische lagen te bepalen genormaliseerd wordt.

A. Hay en M. v. Rohr. Hdb. d. Photogr. V, 46, 1932.
H. Frieser, ZS. f. wiss. Photogr. 37, 261, 1938.

II.

De relatie, welke Trautz voor den viscositeitscoëfficiënt van gassen bij de kritische temperatuur opgesteld heeft, wordt niet in alle gevallen vervuld.

M. Trautz. Ann. d. Phys. (V). 10. 263, 1931.
Ann. d. Phys. (V). 11, 190, 1931.

III.

De vermindering van de absorptie van geluidsgolven in zuurstof ten gevolge van de aanwezigheid van een magnetisch veld, is niet te verklaren met behulp van het effect van Senftleben.

A. van Itterbeek en L. Thys. Physica. 5, 298, 1938.
F. Zernicke en C. van Lier. Physica. 6, 961, 1939.

IV.

Bij de bepaling van den vorm van de kristallen van polykristallijne folies uit de electronenbuigingsringen is het wenschelijk, behalve de breedte van de ringen, ter contrôle ook het verloop van de intensiteit van het over de ringen verstrooide licht te meten.

C. C. Murdock. Phys. Rev. (2). 35, 8, 1930.

V.

Het is mogelijk een apparaat te construeeren, waarmee een meer bevredigende oplossing verkregen wordt voor het toevoegen van „nagalm” aan de gemoduleerde draaggolf van een omroepzender.

VI.

De elastische eigenschappen van ruwe rubber in den amorphen toestand zijn te beschrijven in analogie van de gedragingen van vloeibare kristallen in een magneetveld.

E. Guth. Journ. Appl. Phys. **10**, 161, 1939.

L. S. Ornstein. ZS. f. Krist. **79**, 90, 1931.

VII.

Het verdient aanbeveling de gegevens, welke met behulp van een prisma-spectrograaf omtrent de temperatuur van een thermisch-stralend gas verkregen kunnen worden door vergelijking van de totale intensiteiten van de niet opgeloste trillingsbanden eener bandengroep, te contrôleeren door metingen te verrichten over het verloop van de intensiteit in één niet opgelosten trillingsband.

