

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 4.

NOTE
OM KVÆGSØLVETS KRITISKE
KONSTANTER

AF

SOPHUS WEBER



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1920

§ 1. Hvis man sammenligner Stoffernes fysiske Egenskaber ved Hjælp af Loven om de overensstemmende Tilstande, synes det, som om de enatomige Stoffer, *He*, *Ar*, *Ne*, *Kr* og *Xe* korresponderer med hverandre, selv om de indbyrdes viser større Afvigelser end de normale Stoffer¹. For det enatomige Kvægsølv er de kritiske Konstanter endnu ikke experimentelt bestemte, men er skønnede af HAPPEL² og ARIES³, der undersøgte, hvilke Værdier man maa tillægge det kritiske Tryk, p_k , og den kritiske Temperatur, t_k , for at opnaa, at Kvægsølvets reducerede Damptrykkurve falder sammen med den reducerede Damptrykkurve for et enatomigt Stof. HAPPEL fandt ved at sammenligne Argon og Kvægsølv paa denne Maade:

$$t_k = 1370^\circ\text{K} \quad \text{og} \quad p_k = 456 \text{ Atm.},$$

medens ARIES fandt

$$t_k = 1350^\circ\text{K} \quad \text{og} \quad p_k = 420 \text{ Atm.}$$

Senere har J. VAN LAAR⁴ ad ganske anden Vej forsøgt at skønne Kvægsølvets kritiske Konstanter og fandt som de sandsynligste Værdier:

¹ Sml. I. P. KUENEN: Die Zustandsgleichung 1907 p. 140.

² H. HAPPEL: Ann. d. Ph. (4) p. 351 (1904).

³ E. ARIES: C. R. 166 p. 334. 1918.

⁴ J. VAN LAAR: Kon. Akad. v. W. te A'dam, XXV. p. 1502, 1917.

$$t_k = 1172^\circ K, \quad p_k = 179 \text{ Atm.} \quad \text{og} \quad d_k = 3,3^1$$

Nu har imidlertid for ganske nylig Frk. JULIE BENDER² paa Foranledning af Prof. J. KÖNIGSBERGER forsøgt at bestemme Kvægsølvets kritiske Temperatur experimentelt, idet hun foretog en Række Maalinger af Kvægsølvets og de mættede Kvægsølvdamperes Tæthed ved forskellige Temperaturer. Disse Maalinger viser, at Kvægsølvets kritiske Temperatur er langt større, end man havde antaget, idet JULIE BENDER og KÖNIGSBERGER fandt, at t_k maa være større end $1430^\circ C$. Heraf følger, at den experimentelle Bestemmelse af t_k næppe kan foretages i Kvartsrør og derfor sikkert vil foraarsage store experimentelle Vanskeligheder. Da der derfor næppe er nogen Sandsynlighed for, at Kvægsølvets kritiske Konstanter foreløbig bliver bestemt experimentelt, har jeg ment, at det ikke er uden Interesse at prøve paa at skønne Kvægsølvets kritiske Konstanter, idet vi betragter alle Kvægsølvets bekendte Egenskaber, og ikke saaledes som HAPPEL og ARIES alene anvender Damptrykkurven.

§ 2. Af Frk. BENDERS Forsøg følger, at $t_k > 1430^\circ C$. Lad os derfor begynde med at antage, at

$$t_k = 1450 + 273^\circ K,$$

og undersøge Overensstemmelsen ud fra denne Antagelse, idet vi dernæst prøver om denne Overensstemmelse forbedres eller forværres ved en endnu større Værdi for t_k . Vi skal først betragte Resultaterne for Kvægsølvets og Kvægsølvdamperens Tætheder. I Fig. 1 findes en grafisk Frem-

¹ Disse Værdier, som J. VAN LAAR synes at anse for temmelig paa-lidelige, giver dog $K_4 = \frac{R \cdot t_k}{p_k \cdot v_k} = 9,5$; altsaa en Værdi, som er mere end to Gange for stor.

² JULIE BENDER: Ph. Z. p. 246, 1915: J. KÖNIGSBERGER: Ph. Z. p. 410 1918.

stilling af de bekendte Værdier ved lavere Temperatur samt JULIE BENDERS Maalinger, som strækker sig til 1300—1400° C, medens hun i et Tilfælde naaede Temperaturen 1430° C. Desuden er i Fig. 1 den retlinede Diameter (CAILLET-MATHIAS) indtegnet.

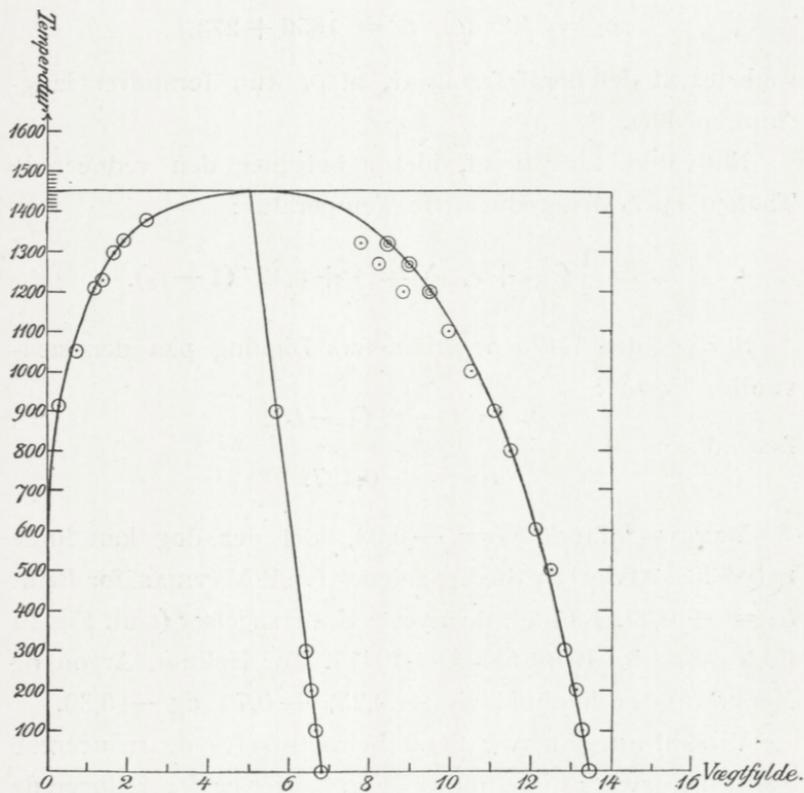


Fig. 1.

Som det ses af Fig. 1, stemmer JULIE BENDERS Maalinger temmelig godt med Diametren; kun synes det, som om de tre laveste Værdier i den flydende Fase er ca. 8% for smaa. Jeg har derfor ogsaa i Fig. 1 indtegnet de tilsvarende Værdier, som findes, naar vi antager, at Diametren

er retlinet. Disse er mærkede med \odot , medens de observerede Værdier er mærkede med \circ .¹

Ved Hjælp af Fig. 1 ses let, at den kritiske Tæthed

$$\rho_k = 5,0 \text{ for } t_k = 1450 + 273,$$

medens man faar:

$$\rho_k = 4,8 \text{ for } t_k = 1650 + 273,$$

saaledes at det heraf fremgaar, at ρ_k kun forandrer langsomt med t_k .

Endvidere faas heraf, idet r betegner den reducerede Tæthed og t_r den reducerede Temperatur:

$$d_r = \frac{1}{2}(r_{liq} + r_{vap}) = 1 + 0,427(1 - t_r).$$

Skrives den retlinede Diameters Ligning paa den sædvanlige Form²:

$$d_r = 1 - b_d(1 - t_r),$$

faas altsaa

$$b_d = -0,427.$$

MATHIAS³ fandt $b_d = -0,93$, idet der dog kan finde betydelige Afbigelse Sted. Saaledes fandt MATHIAS for Brint $b_d = -0,23$. I Følge de nyeste Undersøgelser (sml. Fig. 2) findes dog for Brint $b_d = -0,415$. For Helium, Argon og Xenon findes henholdsvis $-0,25$, $-0,70$ og $-0,80$.

Vi skal nu gaa over til at betragte selve de reducerede Tæthedskurver⁴; disse findes i Fig. 2. Her er den reducerede

¹ Vi skal her se bort fra denne Afbigelse, som, hvis den ikke hidrører fra en systematisk Fejl, sandsynligvis maa forklares ved, at Kvægsølv-molekylerne associerer. Som man ser, er imidlertid Overensstemmelsen med den retlinede Diameter særdeles god til 1100°C .

² H. KAMERLINGH ONNES and W. H. KEESOM: Die Zustandsgleichung p. 920.

³ E. MATHIAS: Rapp. 1ier Congr. intern. du froid 1908, II p. 145.

⁴ Sml. E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES and C. A. CROMMELIN: Comm. Leiden No. 131.

Temperatur Abcisse, medens den reducerede Tæthed er Ordinat. I dette Diagram er nu ogsaa indtegnet de reducerede Tætheder for Kvægsølv med $t_k = 1723^\circ K$ og $\rho_k = 5,0$. Vi ser heraf, at de reducerede Tæthedskurver for Kvægsølv ligger mellem de tilsvarende Kurver for Helium og Argon. Kurverne forløber regelmæssigt, naar vi ser bort fra de tre ovenfor omtalte Værdier for ρ_{liq} .

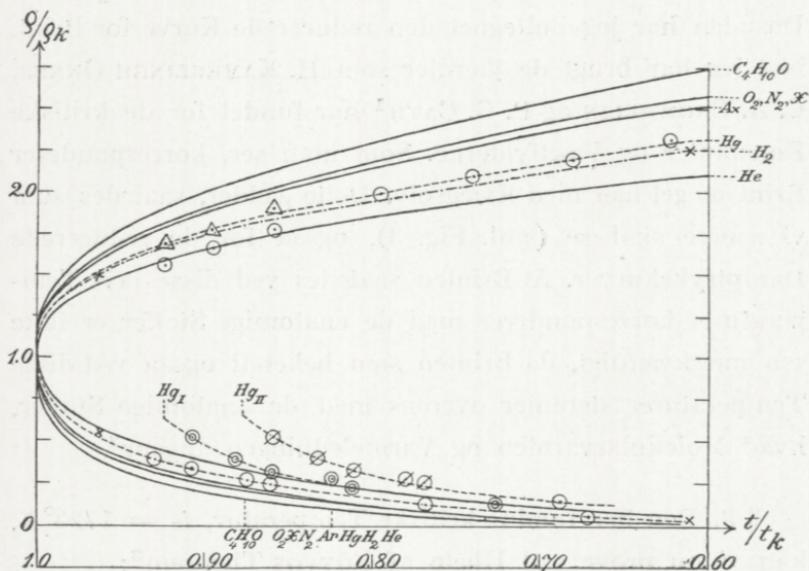


Fig. 2.

Vælger vi en endnu højere Temperatur for t_k , formindskes ρ_k kun i ringe Grad, Vi har derfor i den reducerede Tæthedskurve for den luftformige Fase et godt Kriterium for den kritiske Temperatur. Vælger vi saaledes $t_k = 1550 + 273^\circ K$, bliver $\rho_k = 4,9$. Bruger vi disse Konstanter, faas i den luftformige Fase den Kurve, som er mærket Hg_I . Heraf ses umiddelbart Usandsynligheden af en saa høj kritisk Temperatur, da denne Kurve naturligvis ogsaa maa gaa gennem Punktet $(1,0, 1,0)$ og i dette have en lodret Tangent. Vælger vi t_k endnu større f. Eks. $t_k = 1650 + 273$,

bliver $\rho_k = 4,8$, og vi faar da den endnu usandsynligere Kurve, *Hg_{II}*. Man ser heraf, at den kritiske Temperatur for Kvægsølv sandsynligvis ligger meget tæt ved $t_k = 1450 + 273^\circ\text{C}$, og at ρ_k maa være lig med 5,0.

I Fig. 2 har jeg ogsaa indtegnet de reducerede Tæthedskurver for de andre enatomige Stoffer samt Kurverne for Kvælstof og Ilt. Disse falder sammen med Kurven for Xenon. Desuden har jeg indtegnet den reducerede Kurve for Brint, idet jeg har brugt de Værdier som H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN og P. G. CATH¹ har fundet for de kritiske Konstanter og Vægtfylderne. Som man ser, korresponderer Brint meget nær med Kvægsølv. Dette gælder, saaledes som vi senere skal se (sml. Fig. 3), ogsaa for de reducerede Damptrykskurver. At Brinten saaledes ved disse lave Temperaturer korresponderer med de enatomige Stoffer er ikke saa mærkværdigt, da Brinten som bekendt ogsaa ved disse Temperaturer stemmer overens med de enatomige Stoffer, hvad Molekularvarmen og Varmeledningen angaar².

§ 3. Den her fundne kritiske Temperatur, $t_k = 1723^\circ\text{K}$, kan vi nu prøve ved Hjælp af EÖTVÖS Theorem³:

$$\frac{d}{dt}(\alpha \cdot v_{liq}^{2/3}) = kE\delta,$$

hvor jeg har brugt de almindelig kendte Betegnelser.

Da $\alpha = 0$ for $t = t_k$ (eller for en Temperatur, som kun afviger meget lidt fra t_k ⁴), faas heraf:

¹ H. KAMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN og P. G. CATH: K. A. van W. A'dam 1917, XXVI, p. 124.

² Sml. SOPHUS WEBER, Doktordisputats, København 1916 p. 106.

³ H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM: Die Zustandsgleichung p. 132.

⁴ Formlen kan i Alm. skrives: $\alpha \cdot v_{liq}^{2/3} = kE\delta(t_k - t - \varepsilon)$, hvor ε er en Korrektionsstørrelse, som for de almindelige Stoffer ikke er større end 6 à 8°C.

$$\alpha \cdot v_{liq}^{2/3} = k_{E\delta} (t_k - t).$$

Heraf findes, da $\alpha = 470^{Dyn}/cm$ ved $t = 18^\circ C$ og $v = \frac{200,6}{13,55}$:

$$k_{E\delta} = 1,99 [Erg/1^\circ K],$$

medens RAMSAY & SHIELDS for normale (ikke associerede Stoffer) fandt:

$$k_{E\delta} = 2,12 [Erg/1^\circ K].$$

Vi ser heraf, at den med $t_k = 1723^\circ C$ fundne Værdi for $k_{E\delta}$ stemmer ganske godt med den almindelig antagne Værdi. Hvis t_k var større f. Eks. $t_k = 1923^\circ C$, faas $k_{E\delta} = 1,78$. Denne Værdi er vel meget mindre, men kan ganske godt være mulig, naar man lægger Mærke til, at H. KAMERLINGH ONNES og H. A. KUYPERS¹ for Brint fandt $k_{E\delta} = 1,46$, og at $k_{E\delta}$ for Ilt er 1,92.

§ 4. Vi saa i § 2, at Kvægsølvet korresponderer temmelig godt med de andre enatomige Stoffer, hvad de reducerede Tætheder angaar, naar $t_k = 1723^\circ K$ og $\rho_k = 5,0$. Endvidere viste det sig, at denne Værdi for den kritiske Temperatur ikke er i Strid med EÖTVOS Theorem. Vi skal nu gaa over til at undersøge, hvorledes det gaar med Damptrykskurven, men først skal vi prøve paa at skønne en Værdi for det kritiske Tryk, p_k .

Af VAN DER WAAL'S Ligning følger som bekendt:

$$K_4 = \frac{R \cdot t_k}{p_k \cdot v_k} = \frac{8}{3},$$

medens man ved Hjælp af den reducerede Middeltilstandsligning finder $K_4 = 3,34$, som stemmer godt med Erfaringen for alle undersøgte Stoffer.

Heraf findes for $t_k = 1723^\circ K$ og $\rho_k = 5,0$:

$$p_k = 1042 \text{ Atm.}$$

¹ H. KAMERLINGH ONNES and H. A. KUYPERS: Comm. Leiden No. 142d.

Denne Værdi kan vi kontrollere, hvis vi extrapolerer Damptryksformlen for Kvægsølv. MARTIN KNUDSEN¹ fandt, at Kvægsølvets Damptryk kan gengives med stor Nøjagtighed i Trykintervallet, $0,1^{\text{Dyn}}/\text{cm}^2 - 168 \text{ Atm.}$, ved Hjælp af følgende Formel:

$$\log_{10} p_{\text{mm}} = 10,5724 - 0,847 \cdot \log_{10} t - \frac{3342,26}{t},$$

heraf findes for $t = t_k = 1723^\circ \text{K}$, $p_k = 1036 \text{ Atm.}$

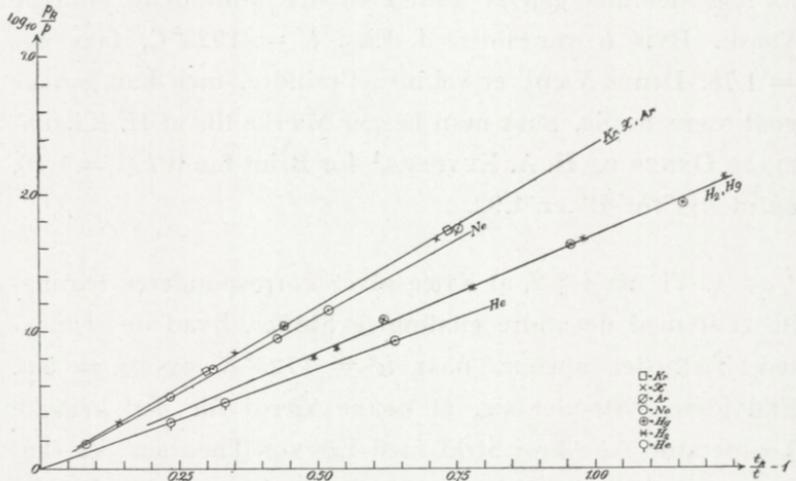


Fig. 3.

Vil man paa en simpel og anskuelig Maade sammenligne de reducerede Damptrykkurver, kan man vælge $\log_{10} \frac{pk}{p}$ til Ordinaten og $\frac{t_k}{t} - 1$ til Abscissen². Vi faar da det Diagram, som ses i Fig. 3. Her er indtegnet de reducerede Damptrykkurver for He, H₂, Ar, Ne, Kr, Xe og Hg, idet jeg for dette har anvendt $t_k = 1723^\circ \text{K}$ og $p_k = 1036 \text{ Atm.}$

Vi ser her igen, at Kvægsølvet og Brinten korresponderer med hinanden, saaledes som vi ogsaa fandt for de redu-

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Ph. Bd. 29, 1909, p. 179.

² Sml. W. NERNST: Theoretische Chemie.

cerede Tætheder. Endvidere ses igen, at Brinten ved disse lave Temperaturer hører hjemme i den enatomige Gruppe, og at de enkelte Stoffer i denne Gruppe viser temmelig store Afvigelser indbyrdes.

§ 5. Der er naturligvis endnu flere fysiske Konstanter, som man kan sammenligne ved Hjælp af disse kritiske Konstanter; saaledes er Fordampningsvarmen for Kvægsølv undersøgt af KURBATOFF¹. Han fandt $\lambda = 67,8$ ved $t = 358,3^\circ \text{C}$. Heraf findes:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = 21,5.$$

For den Trouton'ske Konstant, $\frac{\lambda \cdot M}{T}$, har CEDERBERG² afledt en interessant Formel:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = \frac{4,57 \log p_k}{1 - \frac{t}{t_k}} \left(1 - \frac{1}{p_k} \right).$$

Denne Formel, som stemmer godt med det foreliggende Forsøgsmateriale for de enatomige Stoffer, giver med de her antagne Konstanter:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = 21,7,$$

saaledes at Overensstemmelsen ogsaa her er tilfredsstillende. Af andre Konstanter, som det kunde have Interesse at sammenligne, er særlig den indre Gnidning, som er bestemt af S. KOCH³. Her er Overensstemmelsen mindre god, men dette skyldes sandsynligvis KOCH's Bestemmelse. Det viser sig nemlig, at man ved Hjælp af KOCH's Værdier for den indre Gnidning finder Kvægsølvmolekylets Diameter større

¹ W. KURBATOFF: Zeitschr. phys. Chemie 43, p. 104, 1903.

² I. W. CEDERBERG: Doktordisputats, Upsala, 1916.

³ S. KOCH: Wied. Ann. 19. p. 857, 1883.

end den højere Grænse, som kan bestemmes for denne Størrelse ved Hjælp af det faste Kvægsølvs Vægtfylde.

Til Slut skal jeg kun henlede Opmærksomheden paa, at det heraf synes at fremgaa, at Brinten og Kvægsølvet i termisk Henseende korresponderer med hinanden, hvad ikke er uden Interesse, da det her drejer sig om to Stoffer, hvis kritiske Temperaturer er umaadelig forskellige.

Leiden 1919.

