

Om overensstemmende Tilstande hos Stofferne.

Af

Kirstine Meyer,
født **Bjerrum.**

En med Videnskabernes Selskabs Guldmedaille belønnet Prisaftandling.

Med en Tavle.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. IX. 3.

København.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1899.

I. D. v. d. Waals har ad teoretisk Vej udledet en Tilstandsligning, der skulde gælde for et Stof baade i flydende og luftformig Tilstand. Denne Tilstandsligning indeholdt 3 af Stoffets Natur uafhængige Konstanter; v. d. Waals viste, at hvis han som Enhed for Tryk, Volumen og Temperatur brugte de kritiske Data, forsvandt Konstanterne af Tilstandsligningen, og denne blev ens for alle Stoffer. Hvis dette viste sig at være overensstemmende med Erfaringen, vilde det være af overordentlig stor Betydning, idet man altsaa, fra Maalinger vedrørende et Stof, kunde beregne de tilsvarende Størrelser for ethvert andet Stof, hvis kritiske Data vare bekendte.

Dette v. d. Waals Resultat kan opfattes saaledes: Alle Stoffers Isotermflader, d. e. Flader med Koordinater: Tryk, Volumen og Temperatur, p , v og T , kunne bringes til at falde sammen, naar man bruger de kritiske Konstanter som Enheder ved Maaling af p , v og T og lader Nulpunktet være fælles for alle Fladerne. v. d. Waals kalder denne Teori: Teorien om de overensstemmende Tilstande.

v. d. Waals' Tilstandsligning, Ligning for Isotermfladen, har ikke vist sig at passe tilstrækkelig godt med Forsøgsresultaterne, men Teorien om de overensstemmende Tilstande staar og falder ikke med denne. Mange forskellige Former af Tilstandsligninger kunne føre til dette Resultat. Hvis f. Ex. blot Tilstandsligningen er af den Art, at den kun indeholder 3 af Stoffets Natur afhængige Konstanter, vil Teorien gælde. Dette kan ses saaledes: Lad os tænke os, at Tilstandsligningen var:

$$f(p, v, T, a, b, c) = 0$$

Kritisk Punkt, defineret paa sædvanlig Maade, er bestemt ved 3 Betingelser; Konstanterne a , b og c maa da (idet det forudsættes, at de 3 Betingelsesligninger kunne løses m. H. t. a , b og c) kunne udtrykkes ved de kritiske Konstanter p_c , v_c og T_c , saa at Ligningen bliver:

$$\varphi(p, v, T, p_c, v_c, T_c) = 0$$

Tænker man sig nu Enheden, f. Ex. for v , ændret, gjort n Gange større, skal den Værdi, man kan finde af f. Ex. p ved en given Temperatur, blive uforandret; af Konstan-

terne vil herved kun v_c forandres og netop forandres i samme Forhold som v ; Ligningen kan da kun indeholde $\frac{v}{v_c}$; paa samme Maade indses, at den kun kan indeholde $\frac{p}{p_c}$ og $\frac{T}{T_c}$, hvoraf umiddelbart følger, at Teorien gælder.

v. d. Waals har kun i temmelig ringe Grad prøvet sin Teori paa Forsøgsresultaterne. Han har undersøgt, hvorvidt den passer for mættet Damp af Æther, Chloræthyl, SO_2 og CO_2 . Overensstemmelsen er kun undersøgt for forholdsvis faa Tryk og er af v. d. Waals fundet tilfredsstillende. Jeg har grafisk afbildet hans Resultater — «den ny Temp.» $m = \frac{T}{T_c}$ var Abscisse, «det ny Tryk» $\varepsilon = \frac{p}{p_c}$ var Ordinat —. Damptrykskurverne skulde da falde sammen, men Afvigelsen er ret stor, skønt de fleste af de valgte Punkter ligge temmelig nær ved kritisk Punkt, hvor Kurverne jo maa falde sammen, uafhængig af Teoriens Gyldighed. Senere er den undersøgt af andre, hvorom Beretning følger. Jeg har for nogle Aar siden undersøgt dens Gyldighed for mættet Damps Tryk af 18 forskellige Stoffer og fandt, at den vel ikke gjaldt nøjagtigt, men i nogle Tilfælde gav en temmelig grov Tilnærmelse til de virkelige Forhold.

Til Trods for, at Teorien gennemgaaende ikke er bleven synderlig godt bekræftet ved lagttagelserne, har den dog holdt sig og vækker stadig Opmærksomhed og underkastes ny Prøvelse. Grunden hertil er — foruden den store Interesse, som dens Gyldighed vilde have — at man i de fleste Tilfælde ikke har ment at kunne vente nogen større Nøjagtighed i Overensstemmelsen end den, man har fundet, idet de kritiske Konstanter, der ere benyttede, som oftest mentes behæftede med store Fejl og som Regel Fejl af ganske ubekendt Størrelse. I de senere Aar har der været ført en livlig Diskussion om det kritiske Punkts Natur og de kritiske Konstanter Bestemmelse, en Diskussion, som efter min Mening har bragt nogen Klarhed over Spørgsmaalet, og som jeg af Hensyn til det følgende maa gaa lidt ind paa.

Da jeg i Anledning af dette Arbejde begyndte at undersøge, hvilke forskellige Maalinger der fra den nyere Tid forelaa af de kritiske Konstanter, viste det sig, at der i Slutningen af Firserne og de første Aar af Halvfemserne var gjort en Række Forsøg, der syntes at tyde paa vanskelige og ganske anderledes udviklede Forhold ved kritisk Punkt, end man hidtil havde anet; ja selv for Stoffet ved højere Temperaturer end den kritiske og for dets mættede Damp ved lavere Temperaturer, syntes Forholdene anderledes, end man hidtil havde ment. Der blev paa alle Punkter rokket ved den gamle Andrewske Antagelse, hvis Hovedpunkter i Korthed vare følgende: Kritisk Temperatur er den, hvorved Isoterme har en Vendetangent \neq V-axen. Kritisk Punkt er det Punkt paa denne Isoterme, hvor Tæthed af Vædske og mættet Damp er ens. Ved Temperaturer højere end den kritiske har man kun Stoffet i én Tilstandsform, saa at Volumen af en vis Stofmængde

og dermed Tætheden er bestemt ved Temperatur og Tryk; Fordampning og Fortætning finde ikke Sted ved disse Temperaturer. Ved Temperaturer lavere end den kritiske finde begge Dele Sted; fra det Øjeblik, da Fortætningen ved Dampens Sammenpresning ved konstant Temperatur er begyndt, til alt er fortættet, holder Trykket sig konstant. — Den kritiske Temperatur bestemtes paa mange forskellige Maader:

- 1) Ved Hjælp af Isotermenættet.
- 2) Ved Cagniard de la Tours Metode, hvorved man bestemmer den Temperatur, ved hvilken Grænsefladen mellem Vædske og Damp i et lukket Rør forsvinder ved Opvarmning og kommer igen ved Afkøling.
- 3) Ved Nadejdine's Metode, der benytter, at Tæthed af Vædske og mættet Damp er ens ved kritisk Punkt.
- 4) Ved Cailletets og Colardeaus Metode, hvor Damptrykskurverne bruges.

Der er nu, som sagt, rejst en Række Indvendinger, dels mod flere af disse Metoder, dels mod Grundanskuelser om kritisk Punkt, saaledes som den ovenfor skitseredes. Disse Indvendinger ere fremsatte af mange forskellige, først af Ramsay i England 1880; lidt senere af Jamin og Cailletet og Colardeau i Frankrig, og i det ovenfor nævnte Tidrum af Wroblewsky og Galitzine fra russisk Side, af Italienerne Battelli og Zambiasi og af Belgieren de Heen. Deres Resultater ere dog delvis modstridende, og et Par af dem have senere erkendt, at deres Antagelser beroede paa Fejlslutning eller Fejl i lagttagelserne.

De vigtigste Indvendinger falde i 2 Hovedgrupper, der dog delvis gribe ind i hinanden.

Den første Gruppe af Indvendinger er væsentlig rettet imod den mest benyttede Metode til Bestemmelse af kritisk Temperatur, nemlig Cagniard de la Tours, men Indvendingerne angribe tillige delvis selve Teorien.

Den anden Gruppe Indvendinger er rettet imod Teoriens Hovedpunkt: Antagelse af kun én Tilstandsform for Materien over kritisk Punkt.

De vigtigste Indvendinger i første Gruppe indeholde følgende Paastande:

- 1) Den Temperatur, hvorved Overfladen mellem Vædske og Damp forsvinder ved Opvarmning og kommer frem ved Afkøling i et lukket Rør, er ikke den, hvorved Tæthed af Vædske og mættet Damp er ens — er altsaa ikke = den egentlige kritiske Temperatur.
- 2) Den Temperatur, hvorved Overfladen kommer frem ved Afkøling er ikke = den, hvorved den forsvinder ved Opvarmning.
- 3) Disse Temperaturer afhænge af Vædskemængden i Røret.
- 4) Vædskeoverfladen kan forsvinde i Røret ved mange forskellige Middeltætheder af det deri indesluttede Stof, mens efter Teorien en egentlig Forsvinden af Overfladen kun skulde finde Sted ved én Middeltæthed.

Disse Forhold ere omtrent samtidigt undersøgte af Battelli¹⁾, Zambiasi²⁾, Galitzine³⁾ og de Heen⁴⁾. Resultaterne modsige delvis hinanden. Hvad (1) og (2) angaar, findes følgende Resultater: Kaldes den egentlig kritiske Temperatur T_c , den Temperatur, hvorved Overfladen forsvinder, t_c og den, hvorved den kommer igen ved Afkøling, t'_c , finde alle de nævnte:

$$t'_c < T_c$$

Zambiasi finder:

$$t_c = t'_c$$

Battelli:

$$t_c > t'_c, \text{ ja endog } t_c > T_c$$

Galitzine:

$$t_c > t'_c, \text{ men véd intet om, hvor nær } t_c \text{ ligger } T_c.$$

Det forekommer mig nu umiddelbart indlysende, hvad ogsaa er bemærket af Stoletow (Physikalische Revue 1892), at t_c maa ligge lavere end T_c . Lad os antage, at Brydningsforholdet er ens over og under Overfladen, i det Øjeblik Tætheden paa disse Steder er ens, altsaa ved Temperaturen T_c ; efterhaanden som vi ved Opvarming nærme os denne Temperatur, nærme Brydningsforholdene sig til at blive ens, og ved en vis Forskel imellem dem kan vort Øje ikke mere se de to Stoffer adskilte; altsaa maa vi ophøre med at se Overfladen, lidt før den egentlige kritiske Temperatur naaes; hvor nær til T_c man kan forfølge Fænomenet, vil bero paa de Forsøgsbetingelser, der ere til Stede for Iagttagelse af Overfladen. Det samme maa imidlertid gælde, naar Vædsken ved Afkøling igen kommer frem i Røret. Først naar Brydningsforholdene paa begge Sider af den dannede Overflade have naaet en passende Forskel i Størrelse, altsaa naar der er en vis Tæthedsforskel til Stede, kan Overfladen ses; dette kan altsaa først ske ved en Temperatur lavere end T_c , den, hvorved Tætheden er ens. Altsaa: $t'_c < T_c$ er rimelig og strider ikke mod den Andrewske Teori.

Var ovenstaaende rigtigt, skulde ogsaa $t_c < T_c$; altsaa Battellis Iagttagelse $t_c > T_c$ skulde være forkert; andre Ting tyde ogsaa paa, at hans Iagttagelser paa dette Omraade ere mindre paalidelige, hvad senere omtales.

Hvad angaar Beliggenheden af Temperaturerne t_c og t'_c , synes de fleste Iagttagere at have fundet $t_c > t'_c$; en enkelt, Zambiasi, mener nærmest, at $t_c = t'_c$. De gaa alle ud fra, at Teorien maa forlange $t_c = t'_c$, og mene altsaa, at Iagttagelserne modsige Teorien. Det forekommer mig imidlertid paa Forhaand rimeligt, at vi maa se Overfladen

¹⁾ Annales de Phys. et Chimie 1892.

²⁾ Journal de Physique 1893.

³⁾ Wiedem. Annalen 1893.

⁴⁾ Bull. de l'Acad. Belgique 1892.

forsvinde ved en Temperatur, der er lidt højere end den, hvorved vi iagttage den, naar den igen kommer frem. Forholdet synes mig analogt med det Tilfælde, at vi kunne høre et Uhre Dikken i større Afstand, naar det langsomt fjærnes fra vort Øre, end vi igen kunne begynde at høre det, naar det nærmes fra stor Afstand. Lignende Forhold gøre sig gældende ved Iagttagelse af Belysningsforskelle. Har denne Analogi nogen Berettigelse, skulde man paa Forhaand vente $t_c > t'_c$. Forøvrigt synes Iagttagelserne ikke synderligt paalidelige; dette kommer særligt frem ved det i (3) omtalte Fænomen.

Forholdet mellem Vædskevolumen og hele Rørets Volumen kaldes α ; Zambiasi og Battelli have nu fundet, at t'_c synker med voxende α , de Heen, at t'_c voxer under de samme Omstændigheder, og Galitzine mener, at t'_c vistnok er uafhængig af α ; det er da tilladt at tro, at de fundne Resultater skyldes fejlagtige Iagttagelser, hvad ogsaa andre Omstændigheder antyde.

Tilbage er nu at omtale Indvendingerne i (4).

Efter den Andrewske Teori skulde man kun se en egentlig Forsvinden af Overfladen, naar Rørets Volumen var = kritisk Volumen for den indesluttede Stofmængde; i det Øjeblik Overfladen forsvinder, vil man have $\alpha = 1/2$. Naar Vædskemængden i Røret var større, skulde Røret fyldes helt med Vædske, var den mindre, skulde al Vædsken være fordampet, inden man naaede kritisk Temperatur. Nu viser det sig faktisk, at man kan se en Forsvinden af Overfladen ved flere forskellige Vædskemængder i Røret, altsaa for flere Værdier af α . Galitzine finder f. Ex., at man kan se Overfladen forsvinde, hvis Forholdet α ved Stuetemperatur ligger mellem 0.28 og 0.48 for Æther; Zambiasi finder omtrent det samme. Heraf følger tillige, at man for samme Stof kan have flere forskellige Middeltætheder i Røret ved den tilsyneladende kritiske Temperatur, d. e. naar Overfladen forsvinder.

Dette finder nu let sin Forklaring ved foranstaaende Bemærkning om, at den Temperatur t_c , hvorved Overfladen forsvinder, er mindre end T_c . Paa hestaaende Figur betyde de to tegnede Kurver Isotermer, svarende til t_c og T_c for en vis Vægtmængde;

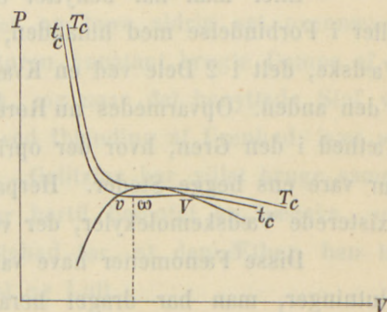
v er Volumen af Vædsken under mættet Damps Tryk ved Temperaturen t_c ;

V er Volumen af den mættede Damp ved samme Tryk;

hvis man for Rørets Volumen ω blot har opfyldt Betingelsen:

$$v < \omega < V,$$

vil man se Overfladen forsvinde, naar t_c naaes, idet der i dette Øjeblik vil være baade Vædske og Damp i Røret, og Grænsefladen imellem dem ophører at være synlig for Øjet, idet t_c passeres; dens Forsvinden kan finde Sted snart nærmere ved den øverste snart ved



den nederste Ende, eftersom ω er nær v eller V , skønt Trykket derinde er det samme. Det ligger altsaa i Sagens Natur, at Middeltætheden, i det Øjeblik Overfladen forsvinder i et Rør, kan være helt forskellig — det er ikke paradoxalt, som de Heen kalder det. Hvor langt Grænserne for α ligge fra hinanden, naar Overfladens Forsvinden skal kunne ses, vil afhænge af, hvor nær t_c ligger ved T_c ; dette vil igen afhænge af, hvor gunstige Forholdene ere for Overfladens Iagttagelse.

De Heen har behandlet dette i en Afhandling, der tillige fra en anden Side angriber den simple Andrewske Teori. Afhandlingen ¹⁾ har som Overskrift: «Om en Tilstand af Materien, karakteriseret ved det specifikke Volumens Uafhængighed af Trykket». Han kommer i denne Afhandling til de mærkeligste Resultater. Hans Ræsonnementer ere dog paa flere Steder meget urigtige, og hans Forsøg siges at være meget unøjagtige; der er f. Ex. en Forskel af 46° mellem hans og andre ansete Iagttageres Bestemmelse af kritisk Temperatur for Methylacetat.

Den ovennævnte Tilstand af Materien finder han over kritisk Temperatur, og vi ere herved naaede til den anden Hovedgruppe af Indvendinger mod den Andrewske Teori, idet de tidligere nævnte Iagttagere omtrent samtidigt ere komne til lignende Resultater, nemlig: at en vis Stofmængde ved Temperaturer, højere end kritisk Temperatur, og ved konstant Tryk kan have mange forskellige Tætheder. De Iagttagelser, der have ført til dette Resultat, ere dog anstillede efter beslægtede Metoder. De vigtigste af disse ere følgende:

Der er ofte benyttet et temmelig langt Rør med Vædske og Damp; det er blevet opvarmet, til Vædsken er forsvundet, altsaa over kritisk Temperatur; det har da vist sig, at Tætheden var større nederst i Røret end øverst, idet ved Afkøling Vædsken altid kom igen forneden.

Eller man har benyttet et bøjet Rør, hvor Grenene enten vare lukkede foroven eller i Forbindelse med hinanden, saa at man fik et saakaldet *O*-Rør. I Røret var der en Vædske, delt i 2 Dele ved en Kvægsølvdraabe, en stor Mængde i den ene Gren, en mindre i den anden. Opvarmedes nu Røret, til Vædsken forsvandt, vedblev der dog at være større Tæthed i den Gren, hvor der oprindelig var mest Vædske, skønt baade Tryk og Temperatur vare ens begge Steder. Herpaa grundedes da en Teori om, at der over kritisk Punkt eksisterede Vædskemolekyler, der vedbleve at fordampe.

Disse Fænomener have vakt megen Opmærksomhed, og baade Iagttagelserne og de Slutninger, man har draget heraf, have været Genstand for Kritik. Kritiken stammer væsentlig fra Ramsay og S. Young ²⁾. Tillige er der af Franskmændene Gouy ³⁾ og Villard gjort opmærksom paa Ting, der kunne forklare Fænomenerne.

¹⁾ Bull. d. l'Acad. Belgique 1884.

²⁾ Phil. Mag. 1894 Jan.—Juni.

³⁾ Journ. de phys. 3 S. Tome 3. 1894.

Gouy gør opmærksom paa, at i et lodret Rør maa der altid være en Forskel i Tæthed foroven og forneden i Røret, idet Trykket paa Grund af Tyngdens Indvirkning varierer op gennem Røret, og denne Forskel maa kunne blive ret betydelig nær kritisk Punkt, da det specifikke Volumen varierer stærkt med Trykket, idet $\frac{dv}{dp} = \infty$ i kritisk Punkt; han har ved Hjælp af v. d. Waals og Sarraus Tilstandsligninger, der begge passe bedst nær kritisk Punkt, beregnet en Tabel, der viser Variationen i specifik Volumen gennem et Rør med CO_2 paa c. 10^{cm} Længde ved kritisk Temperatur. Det viser sig, at Tætheden kan variere 5 à 6 % fra det nederste til det øverste Punkt. Variationen i Tæthed er størst nær det saakaldte kritiske Niveau d. e. det Sted i Røret, hvor Trykket er = kritisk Tryk; her kan en Højdeforskel af $0,5^{mm}$ frembringe en Tæthedsforandring af $\frac{1}{100}$.

Ramsay har allerede 1880 set de ovenfor beskrevne Fænomener og har allerede den Gang draget de samme Slutninger, som ovennævnte lagttagere nu drage, men har siden erkendt, at Iagttagelserne vare unøjagtige, og har fundet Fejlkilderne. Galitzine henviser til dette Arbejde af ham og synes ikke at kende de senere, der kuldaste hans Resultater. Ramsay siger selv i den Anledning: «Forfatteren af dette Skrift griber igen Lejligheden til at sige, at han ikke længere tror paa disse Slutninger, og at han vilde angre Offentliggørelsen af dette Skrift, hvis han ikke nærede det Haab, at det kunde mane dem til Forsigtighed, der begynde at experimentere paa et Omraade, der er saa rigt forsynet med Klipper og Skær».

Ramsay og Young mene, at Fænomenerne skyldes — bortset fra, hvad der kan forklares ved ovenstaaende Bemærkninger af Gouy — udelukkende to bestemte Iagttagelsesfejl. Den høje Temperatur, der er brugt, har ikke været konstant under de langvarige Iagttagelser, og Stoffet har ikke været helt frit for fremmed Indblanding. Ramsay og Young have bestemt kritiske Konstanter for mer end 20 Stoffer og have aldrig set ovennævnte Fænomener, naar de som Middel til at holde Temperaturen konstant brugte Dampe af en fuldstændig ren Vædske, der koger under bekendt Tryk, og naar det benyttede Stof var omhyggeligt rensed; ved anden Temperaturmaaling og ved Iblanding af Urenhed, især ved Spor af permanente Luftarter, viste Fænomenerne sig. Galitzine har villet bruge samme Metode til at holde konstant høj Temperatur, men har hertil benyttet en Vædske, som vanskeligt skal kunne faas ren. Tillige er der Rimelighed for, at den Æther, han har benyttet ved sine Forsøg, ikke har været fri for Alkohol og Luft.

Battelli har brugt til at holde konstant høj Temperatur en Blanding af Petroleumarter, hvis Kogepunkt — ogsaa efter hans egne Angivelser — varierer lidt under Kogningen. Ramsay har allerede 1879 brugt denne Metode, og har forkastet den som fuldstændig utilfredsstillende. Hvor stor Nøjagtighed der i denne Henseende kræves, faar man ogsaa en Forestilling om gennem en Bemærkning af Gouy i en Afhandling: «Om Fæno-

mener i Nattereske Rør»; han bemærker, at Fænomener nær kritisk Punkt ikke kunne iagttages med nogen Nøjagtighed, hvis Temperaturen varierer $\frac{1}{1000}^{\circ}$ i Timen, og at de først begynde at blive tilfredsstillende, naar Variationen ikke overskrider $\frac{1}{10000}^{\circ}$.

Til Forklaring af den Indflydelse, Urenheder kunne have, kunne følgende Bemærkninger, der væsentlig skyldes Villard, tjene.

Villard har gjort en Række Forsøg med CO_2 og N_2O i O-Rør; han saa intet af de nævnte Fænomener og henfører dem forresten til de samme Aarsager som Ramsay og Young. Han havde rensset Stofferne meget omhyggeligt. Ad analytisk Vej kunde ingen Urenheder paavises; han undersøgte da Renheden paa forskellig anden Vis bl. a. ved at iagttage, at Kogning kun skete fra Overfladen. Han beregner løseligt, hvilken Indflydelse det vil have paa Resultaterne, hvis der i den benyttede CO_2 , før den sammenpresses, er $\frac{1}{1000}$ Volumen Luft. Sammenpresses den i et O-Rør, hvis hele Volumen er = kritisk Volumen, vil dens Rumfang formindskes til $\frac{1}{500}$ af det oprindelige Rumfang, og dens Tryk omtrent blive $\frac{1}{2}$ Atmosfære, idet den antages at være i Halvdelen af Røret. Opvarmes nu Røret, saa at Vædsken fordamper (der var først ulige meget i de to Grene), vil Luften samle sig i den Gren, hvor der efter nogen Tids Forløb kun er Damp, og dens Tryk vil blive omtrent en Atmosfære. Røret opvarmes nu, indtil Vædsken ogsaa er forsvunden i den anden Gren. Afkøles nu Røret, vil Fortætning ikke ske samtidigt i de to Grene, da Dampen i den Gren, hvor Luften er, ikke er mættet ved samme Varmegrad som i den anden, idet Forskellen i Dampspænding er omtrent en Atmosfære. Kulsyre, der indeholder $\frac{1}{1000}$ Volumen Luft, er imidlertid langt renere end den, der i Almindelighed bruges; selv den, Andrews brugte, var ikke saa ren.

I de allersidste Aar har S. Young ved Iagttagelser over Hexan, Isopentan og Pentan skænket alle disse Forhold særlig Opmærksomhed. F. Ex. for Pentan¹⁾ har han bestemt kritisk Temperatur ved Cailletet og Mathias' Diameter-Lov, idet den direkte Bestemmelse af Tæthed af Vædske og mættet Damp er gjort ligetil $0,05^{\circ}$ fra kritisk Punkt, saa at det tillige tydeligt saas, at Loven gjaldt saa højt op.

Paa denne Maade fandtes $T_c = 197,2$. Den apparente kritiske Temperatur t_c bestemtes ved i lukket Rør at iagttage Overfladens Forsvinden og Genkomst; den fandtes at ligge mellem 197,1 og 197,3, saa at der var god Overensstemmelse. Taagedannelsen, der ledsager Overfladens Kommen og Forsvinden, var ikke bunden nøjagtig til kritisk Temperatur, men viste sig indenfor et lille Temperaturinterval; dog ere Forholdene ved kritisk Temperatur saa helt forskellige fra, hvad der ses $0,05^{\circ}$ over og under, at Fejlen sikkert ikke overstiger $0,1^{\circ}$.

¹⁾ Phil. Mag. 1897.

At for Batellis Vedkommende Grunden til de iagttagne Fænomener for en Del er at søge i en Tilblanding af permanente Luftarter, kan indirekte sluttet af en anden Iagttagelse, som han har gjort. Han har bestemt mættet Damptryk for en Del Stoffer bl. a. for Æther og Alkohol, hvis Forhold ved kritisk Temperatur vare Genstand for hans Undersøgelser; han finder for dem alle: «Mættet Damps Tryk i første Øjeblik af Fortætningen ved en given Temperatur er mindre end det størst mulige Tryk af samme Damp». Dette mærkelige Fænomen benægtes paa det bestemteste af Ramsay og Young, og Young forklarer, at det maa skyldes en Tilblanding af permanente Luftarter. Han siger, at han paany ved sine Undersøgelser over Isopentan (1894—95) har haft sin Opmærksomhed henvendt paa dette Forhold og har fundet Damptrykket fuldstændig uafhængigt af Forholdet mellem Vædskevolumen og Dampvolumen, skønt dette Forhold under Forsøgene har varieret mellem vide Grænser. Derimod skete det ved dette og tidligere Forsøg, at et Spor af Luft kom ind i Røret eller blev opsuget i Vædsken, eller der dannedes lidt permanent Luft ved Decomposition ved lang Tids Opvarmning; dette viste sig tydeligt ved en Forøgelse af Damptrykket ved Sammenpresning. Aarsagen er klar nok. Luftarten er ved begyndende Fortætning ligeligt fordelt i Dampen, den opsuges langsomt i den dannede Vædske og vil derfor ved Sammenpresning faa sit Tryk forøget.

Det forekommer mig nu efter dette, at man vel har Lov til at slutte, at den oprindelige Anskuelse om kritisk Punkt og dets Betydning holder Stik, men at man tillige maa være overordentlig varsom med at stole paa de experimentelle Angivelsers Rigtighed. Det forekom mig derfor ønskeligt at prøve Loven om fælles Isotermeflade ved Brug af specielle Enheder med fælles Nulpunkt for forskellige Stoffer uden at benytte de kritiske Konstanter, og følgende Ræsonnement har ført mig til at indse, at det kan lade sig gøre.

Tænker jeg mig dannet for forskellige Stoffer Isotermeflader med Koordinater p , v og T (T abs. Temp.), ville de efter v. d. Waals Lov falde sammen, hvis man som Enheder ved Maaling af Tryk, Volumen og Temperatur bruger de kritiske Data p_c , v_c , T_c . Punkter der ved denne Ændring bringes til Dækning, kaldes korresponderende Punkter. Hvis p' , v' , T' betegne Koordinaterne til et vilkaarligt Sæt korresponderende Punkter ville

$$\frac{p'}{p_c} = \pi, \quad \frac{v'}{v_c} = \omega, \quad \frac{T'}{T_c} = \theta,$$

altsaa blive ens for alle Stoffer.

Tænker man sig nu Koordinater til et vilkaarligt Sæt korresponderende Punkter brugte som Enheder, ville de ny Koordinater blive:

$$\frac{p}{p'} = \frac{p}{\pi p_c}; \quad \frac{v}{v'} = \frac{v}{\omega v_c}; \quad \frac{T}{T'} = \frac{T}{\theta T_c}.$$

Efter v. d. Waals Teori ville Isotermerne falde sammen, hvis man som Koordinater bruger

$\frac{p}{p_c}, \frac{v}{v_c}, \frac{T}{T_c}$; de maa da ogsaa falde sammen, hvis man som Koordinater bruger

$\frac{p}{\pi p_c}, \frac{v}{\omega v_c}, \frac{T}{\theta T_c}$, da π , ω og θ ere ens for alle Stoffer.

Det er altsaa ikke nødvendigt at kende de kritiske Konstanter for at prøve Lovens Rigtighed. Hvis man kan finde ét Sæt Punkter, om hvilke det paa Forhaand kan siges, at de ville være korresponderende, kunne deres Koordinater bruges som Enheder ved Maaling af Tryk, Volumen og Temperatur. Nu er det muligt at finde saadanne Punkter. Under den her omtalte Koordinatændring er der visse Egenskaber ved Fladerne, der ikke ændres. Saaledes indses det umiddelbart, at de kritiske Isotermer maa dække hinanden, og de kritiske Punkter falde sammen, hvis Fladerne skulle kunne bringes til Dækning. Ligeledes maa det retliniede Stykke, der paa de forskellige Flader svarer til den mættede Damptilstand efter Ændringen falde sammen, og Forholdet mellem Volumen af en vis Vægtmængde mættet Damp og Volumen af den samme Vægtmængde Vædske under mættet Damps Tryk ved en bestemt Temperatur forandres ikke. Temperaturer, for hvilke dette Forhold er ens for forskellige Stoffer, maa altsaa være korresponderende Temperaturer, den mættede Damps Tryk ved disse Temperaturer maa være korresponderende Tryk, og f. Ex. Volumen af mættet Damp ved disse Temperaturer maa være korresponderende Volumina. Jeg har nu for en Del Stoffer fundet den Temperatur, for hvilken dette Forhold er 100 og har benyttet denne som Enhed for Temperatur, det tilsvarende Damptryk som Enhed for Tryk, og har med disse Enheder omregnet Tabellerne over mættet Damps Tryk.

Disse Beregninger ere anstillede for 20 Stoffer, for hvilke der forelaa udstrakte Maalinger baade af Damptryk og af Volumen af et Gram Vædske og Damp under mættet Damps Tryk, udførte af Sydney Young alene eller i Forbindelse med Ramsay. Mens der foreligger Maalinger af mættet Damps Tryk for en Mængde Stoffer, ere Maalinger af de to andre Størrelser ikke almindeligt foretagne. Det havde tillige Interesse at undersøge Lovens Gyldighed for de 20 Stoffer paa den angivne Maade, idet Young havde prøvet den paa de samme Stoffer ved at benytte de kritiske Konstanter. Stofferne ere C_6H_5F , C_6H_5Cl , C_6H_5Br , C_6H_5J , C_6H_6 , CCl_4 , $SnCl_4$, Æther, Propyl- og Methylalkohol samt 10 sammensatte Ætherarter, hvis Navne fremgaa af det følgende (S. 16 o. fl. angives, hvor Materialet findes).

Jeg beregnede nu først for alle Stofferne Tabeller, der angave Værdien af Forholdet mellem Volumen af 1st mættet Damp og Vædske under samme Tryk; ved Interpolation i disse Tabeller opsøgte den Temperatur, ved hvilken Forholdet var 100, og paa den ovenfor angivne Maade omregnedes Damptrykstabellerne i de ny Enheder. Resultaterne

afbildedes i Kurver¹⁾. For hvert Stof blev Kurven afbildet i 3 Stykker, *a* galdt for de laveste Tryk; *b* indeholdt Kurven en Del over Enhedspunktet, og *c* gengav de højeste Tryk og Temperaturer. Temperaturen var Abscisse, Trykket Ordinaten. Ved Afsættelsen blev paa alle 3 Kurvestykker brugt 1000^{mm} som Enhed for Temperatur; Enheden for Tryk var paa *a* 1000^{mm}, paa *b* 100^{mm}, paa *c* 10^{mm}.

Hvis nu Teorien om de overensstemmende Tilstande var rigtig, skulde Kurverne for de forskellige Stoffer falde sammen. Det skete ikke, og Afvigelsen er ret betydelig, især hvis man søger Trykket for forskellige Stoffer ved korresponderende Temperatur (Kurverne skæres med en Linie \perp Abscisseaxen); Afvigelsen er noget mindre, hvis man søger Temperaturen for korresponderende Tryk (Kurverne skæres med en Linie \perp Ordinaten).

Over Enhedspunktet er Kurvernes Beliggenhed, ordnet efter voxende Temperatur (for samme Tryk) følgende:

- 1) Propylalkohol.
- 2) Methylalkohol.
- 3) Propylacetat og omtr. Methylbutyrat og Æthylpropionat.
- 4) Methylisobutyrat omtr. paa Æthylacetat.
- 5) Methylpropionat.
- 6) Methylacetat.
- 7) Propylformat.
- 8) Æthylformat og Æther.
- 9) $SnCl_4$.
- 10) Methylformat og kun lidt derfra
- 11) Benzolderivaterne C_6H_5F , C_6H_5Cl , C_6H_5Br , C_6H_5J .
- 12) Benzol.
- 13) CCl_4 .

Under Enhedspunktet er Ordenen naturligvis den omvendte, eller hvad der bliver det samme, ovenstaaende Række giver Kurvernes Orden for aftagende Temperatur.

Young har som sagt undersøgt Teoriens Rigtighed ved at bruge de kritiske Konstanter som Enheder. Resultatet er ikke givet i Form af Kurver men i Form af Tabeller. Af disse fremgaar det, at de tilsvarende Damptrykskurver ville falde i samme Orden som mine. Saaledes er ved Trykket 0,08846 af kritisk Tryk, Temperaturen angivet i Brøkdeler af kritisk Temperatur:

¹⁾ Disse Kurver og Tabeller fulgte oprindeligt som Bilag med Afhandlingen, men ere ikke anførte her.

1) Propylalkohol	0,7736
2) Methylalkohol	0,7734
3) Propylacetat	0,7541
Æthylpropionat	0,7540
Methylbutyrat	0,7522
4) Methylisobutyrat	0,7502
Æthylacetat	0,7504
5) Methylpropionat	0,7485
6) Methylacetat	0,7445
7) Propylformat	0,7430
8) Æthylformat	0,7385
Æther	0,7371
9) $Sn Cl_4$	0,7357
10) Methylformat	0,7348
11) Benzolderivaterne	fra 0,7334 til 0,7345
12) Benzol	0,7282
13) CCl_4	0,7251

Stofferne ere her ordnede efter aftagende Temperatur, og det ses, at Rækkefølgen er akkurat den samme som hos mig; det betragtede Tryk ligger jo nemlig under Youngs Enhedspunkt, der er kritisk Punkt.

Kritisk Temperatur og Tryk bliver i de ny Enheder (Alkoholerne udelades):

	kr. Temp.	kr. Tryk	
{	Propylacetat	1,3604	14,708
	Methylbutyrat	1,3686	15,21
{	Æthylpropionat	1,3614	14,755
	Methylisobutyrat	1,3748	15,419
{	Æthylacetat	1,3686	14,769
	Methylpropionat	1,3753	14,949
	Methylacetat	1,3795	15,004
	Æthylformat	1,3949	15,12
	Æther	1,4039	15,719
	$Sn Cl_4$	1,4095	16,016
	Methylformat	1,4039	15,116
	$C_6 H_5 F$	1,4139	15,936
	$C_6 H_5 Cl$	1,4126	15,77
	$C_6 H_5 Br$	1,4124	15,944

	kr. Temp.	kr. Tryk
C_6H_5J	1,4115	
C_6H_6	1,4288	16,321
CCl_4	1,4401	16,729

Disse Tal skulde være ens, hvis Loven var rigtig. Den største Forskel mellem Temperaturerne er omtrent 5 à 6 %.

Søger jeg i Youngs Tabeller den tilsvarende procentiske Forskel i samme Afstand fra det Punkt, der hos ham er Enhedspunkt, som kritisk Punkt er fra mit Enhedspunkt, bliver den 4 à 5 %.

Ogsaa i Detailler gaar Afvigelserne fra Loven til samme Side i Youngs og mine Tabeller. Young siger:

Det viser sig, at Kogepunkterne i en homolog Række voxe med Molekylvægten. Saaledes er ved Trykket 0,001474 (af kr. Tryk) Kogepunkterne for

Methyl, Æthyl og Propylformat	
0,5189, 0,5253 og 0,5318	men for
Methyl, Æthyl og Propylacetat	
0,5322, 0,5409 og 0,5468	

Endvidere have Methylforbindelserne med

Myresyre, Eddikesyre, Propionsyre og Smørsyre Kogepunkterne:

0,5189,	0,5322,	0,5378	og	0,5435
---------	---------	--------	----	--------

Hvad angaar isomere Ætherarter, viser det sig, at Formaterne have de laveste, Acetaterne de højeste Værdier for Kogepunkterne.

Saaledes har Æthylformat ved alle Tryk en lavere Værdi end Methylacetat, og Propylformat en lavere end baade Æthylacetat og Methylpropionat. Blandt disse 3 isomere Forbindelser har Æthylacetat altid det højeste Kogepunkt; af de isomere Forbindelser Propylacetat, Methyl-butyrat og -isobutyrat og Æthylpropionat har Propylacetat altid det højeste Kogepunkt; dog er Forskellen med Æthylpropionat meget ringe; Værdierne for Methylisobutyrat ere lavere end for dets isomere Forbindelser og omtrent de samme som for Æthylacetat.

Alle disse Ting kunne ses ogsaa af mine Tabeller og fremgaa tildels af den foran anførte Orden af Kurverne.

Jeg har altsaa ved at prøve Loven paa denne Maade fundet Afvigelser fra den, der overalt gaa til samme Side, som naar man prøver den ved at bruge de kritiske Konstanter, og Afvigelserne ere omtrent af samme Størrelse, snarere større; heraf synes det rimeligt at slutte, at Grunden til Afvigelserne er Fejl i Loven og ikke Fejl i de kritiske Data.

Young mener nu tilmed, at Volumen af mættet Damp er en hel Del unøjagtigere bestemt end Volumen af Vædsken; der er altsaa Sandsynlighed for ikke helt smaa experi-

mentelle Fejl i de Data, der have hjulpet mig ved Interpolation til Forholdet 100. Disse Fejl ere jo nok af anden Art end dem ved Bestemmelsen af kritisk Tryk og Temperatur. Naar alligevel Afvigelserne vise sig saa ensartede ved begge Prøvemaader, synes det mig yderligere at berettigede til den Antagelse, at de skyldes Fejl ved Loven.

For at kunne sige dette aldeles bestemt, maatte man vide, hvor store de experimentelle Fejl kunde regnes at være. Derom opgives der intet direkte. Young siger et Sted, hvor han undersøger Loven for de sammensatte Ætherarter og ved det laveste Tryk finder en Afvigelse af 5 % mellem højeste og laveste Temperatur, at dette er «en tydelig om end lille Afvigelse fra Konstans»; dette maa vel betyde, at Afvigelsen er lidt større end den, Iagttagelsesfejlene ville medføre. Her er jo imidlertid de kritiske Data benyttede. Ved mine Kurver er der jo i Steden for benyttet Volumenbestemmelser for mættet Damp og Vædske, og Fejlene i dem maa paa ret indviklet Maade influere paa Resultatet; da nu tilmed disse Fejl ere ubekendte, bliver det umuligt at vide noget sikkert om tilladelig Afvigelse. Af ovenanførte Grunde synes jeg imidlertid, at der er overvejende Sandsynlighed for, at Loven ikke gælder. For Alkoholene gælder den sikkert ikke.

Det experimentale Materiale, der stod til Raadighed for mig ved de følgende Undersøgelser, var ikke saa righoldigt, som man ved første Øjekast skulde tro. Jeg stiller mig i det følgende den Opgave at undersøge, om der overhovedet gives en fælles Isoterme-flade for forskellige Stoffer, naar der baade bruges specielle Enheder ved Maaling af Tryk, Volumen og Temperatur, og naar det ikke mere forudsættes, at Nulpunkterne ere korresponderende. Ved disse Undersøgelser tog jeg ikke i Betænkning at bruge de kritiske Konstanter, idet jeg efter Resultatet af den nylig anførte Sammenholden af Youngs og mine Resultater antog, at Benyttelsen af de kritiske Data rimeligvis ikke havde indført større Fejl. Blot maa man bruge Iagttagelser, der synes særligt paalideligt udførte, og de kritiske Konstanter maa være bestemte for det samme Præparat, der er brugt ved de øvrige benyttede Maalinger, og af den samme Iagttagelse, der har udført disse.

Der gives f. Ex. vel en Mængde Damptryksmaalinger, men ikke grumme mange, der paa betryggende Maade ere gennemførte helt til kritisk Temperatur, og færre ere Maalinger af specifik Volumen af Vædske og mættet Damp over stort Temperaturinterval til kritisk Temperatur, og ogsaa saadanne Iagttagelser skulde benyttes.

Det vigtigste af det benyttede experimentale Materiale er hentet fra følgende Kilder. Damptrykstabeller over:

C_6H_6 , C_6H_5F , C_6H_5Cl , C_6H_5Br , C_6H_5J
 findes: Journal of the Chemical Society Vol. 55 1889. Samme Sted findes Volumen af 1^{er} Vædske under mættet Damps Tryk af disse Stoffer.

Volumen af 1st mættet Damp af de samme Stoffer findes: Journ. of the Chem. Soc. Vol. 59, 1891. Samme Sted findes Damptryk- og spec. Volumentabeller for CCl_4 og $SnCl_4$ samt Eddikesyre. Maalinger findes for

Æthylalkohol	Phil. Trans.	176	Bind,	1886.
Methylalk.	— —	178	—	1887.
Propylalk.	— —	180	—	1889.
Æther	— —	178	—	1887.

Tabeller over de 10 sammensatte Ætherarter findes: Transactions of the Chem. Soc. 53 Bd. 1893. Alle disse Undersøgelser skyldes S. Young, Ramsay og Young eller Young og Thomas.

Tillige har jeg af Youngs Undersøgelser fra de sidste Aar brugt Maalinger over:

Pentan: Journal of the Chem. Soc. April 1897.

Isopentan: Proceedings of the Phys. Soc. of London. Session 1894—1895.

Hexan: Journal of the Chem. Soc. Vol. 67, 1895.

Heptan: Journal of the Chem. Soc. 1898.

Endvidere er brugt Tabeller over:

CS_2 og H_2O efter Battelli.

CS_2 findes Physikalische Revue Bd. I og II, 1892.

Originalafhandlingen findes: Memorie dell' Academ. di Torino ser. 2. Vol. 42, 1891.

H_2O findes samme Tidsskrift 43 Bind, 1892.

CO_2 (Amagat) Annales de Chimie et de Physique 29 Bind, 1893.

HCl (Ansdell) Chem. News. 41 Bd. 1880.

Æthylen (Amagat) Ann. de Chimie et de Phys. 29 Bind, 1893.

Den væsentligste Kilde til Fejl ved disse Maalinger synes — foruden Vanskeligheden ved at faa Stoffet fuldstændig befriet fra andre Stoffer — at være Vanskeligheden ved at holde især de høje Temperaturer fuldstændig konstante i den ofte ret lange Tid, som Maalingerne kræve. Ramsay og Young sige, at den eneste Maade, hvorpaa dette kan opnaaes, er at omgive Dampret med Damp af en ren Vædske, hvis Kogepunkt under konstant Tryk holder sig uforandret, og hvis Kogepunkter under forskellige Tryk forud ere nøje bestemte, saa at man ved en Forandring af Trykket paa Overfladen kan variere Temperaturen paa bekvem og bekendt Maade.

Battelli har villet bruge en lignende Metode, men har, saavidt man kan se, ikke opnaaet samme Nøjagtighed. Hvilke Vædsker han har brugt ved lavere Temperatur, siges ikke, men han bemærker selv, at da han stadig fyldte dem ind efter hverandre i samme Kar, lykkedes det ham ikke trods al' anvendt Umage ved Rensningen at undgaa Tilblanding, saa at Temperaturen ikke holdt sig fuldstændig konstant under Kogningen; dog mener

han, at Variationen i den korte Tid, Maalingen af Trykket ved disse Temperaturer tager, er uden Betydning. Ved høje Temperaturer har han ønsket at kunne variere Temperaturen af Damprøret hurtigt med faa Tiendedelsgrader og har derfor som Middel til Opvarmning benyttet en Blanding af forskellige Petroleumsarter, hvis Kogepunkter vare lidt forskellige, saa at han ved efterhaanden at føje Vædske til af højere Kogepunkt kunde variere dette efter Behag. Det synes især at være fra Temperaturer omkring 200° til omtrent 300° , at denne Metode er benyttet. Kogepunktet af disse Petroleumsdestillater stiger imidlertid under Kogningen, da efterhaanden de flygtigere Dele koge bort. Battelli mener, at denne Ændring sker saa langsomt, at Forandringen, mens Iagttagelserne gøres, ere meget smaa, men Ramsay, der først har brugt Metoden, har forkastet den som ubrugelig paa Grund af disse Forandringer. Battellis Temperaturmaalinger fra omkring 200° ere altsaa formodentlig mindre paalidelige.

Efter det foregaaende mente jeg altsaa at have Ret til at slutte, at Loven om de overensstemmende Tilstande, saaledes som v. d. Waals havde udtalt den, ikke var i Overensstemmelse med de virkelige Forhold. Der var desuden visse Forudsætninger for Lovens Gyldighed, som forekom mig urimelige; det, der især forekom mig usandsynligt, var den Tanke, at Volumen — angivet i passende Enheder for hvert Stof, men regnet fra et fælles Nulpunkt, der aldrig kunde naaes for noget Stof — skulde have en saa almen Betydning. Det maa jo dog antages, at man ved at forøge Trykket paa en vis Stofmængde i det uendelige vil nærme sig til et vist Minimumsvolumen, forskelligt fra 0. Det var da naturligere at tænke, at Volumen regnet fra dette Minimumsvolumen og angivet i specielle Enheder, kunde have almen Betydning. Disse Minimumsvolumina for forskellige Stoffer maatte være korresponderende, hvis der overhovedet gives en fælles Tilstandsligning; de ere imidlertid helt ubekendte.

Ligesaa vilde det være mærkeligt, hvis en saa daarlig defineret Størrelse som Temperaturen regnet fra det absolute Nulpunkt skulde have almen Betydning.

Mere sandsynligt forekom det mig, at Trykket 0 kunde spille samme Rolle for forskellige Stoffer.

Jeg mente nu, at det kunde være af Interesse at undersøge, om der ikke skulde gælde en fælles Tilstandsligning for alle Stoffer, hvis man blot — foruden at angive Tryk, Volumen og Temperatur i specielle Enheder — tillige regnede dem ud fra et Begyndelsespunkt, der var forskelligt for hvert Stof. Det var jo muligt, at den grove Tilnærmelse, man havde fundet til v. d. Waals' Lovs Rigtighed, kunde finde sin Forklaring i, at man ikke havde taget Hensyn til denne Forskydning i Nulpunktet, men at denne ikke var saa

grumme stor; især kunde de tidligere omtalte Kurvers Udseende tyde paa, at den var lille eller 0 for Trykkets Vedkommende.

Begyndelsespunktet skulde vælges saaledes, at det maatte være korresponderende for de forskellige Stoffer, og som Enhed ved Maalingen kunde man bruge Differensen mellem Koordinaterne til to korresponderende Punkter. Vanskeligheden ligger nu i at finde to saadanne. Et har man i kritisk Punkt, et andet er vanskeligere at finde. De Punkter, jeg ved den tidligere Undersøgelse brugte som korresponderende, ville ikke være det i dette Tilfælde, hvor Volumen, Tryk og Temperatur regnes fra forskellige Nulpunkter. Et Punkt, der vilde spille samme Rolle for alle Stoffer, vilde man faa, hvis det viste sig rigtigt, at der eksisterer en kritisk Temperatur for Overgangen fra flydende til fast Form. Det er paa Forhaand rimeligt — synes jeg — og Amerikaneren Barus¹⁾ mener at have paavist Existensen af et saadant Punkt for Naphtalin ved sine Undersøgelser over Isotermer og Isobarer i fast og flydende Form.

I en Afhandling af Brillouin²⁾ om Tilstandsligningers Form har jeg set en Bemærkning, der peger i samme Retning. Meningen af den er: For at prøve Teorien om de korresponderende Tilstande maa man indføre ny Variable, saaledes beskafne at, naar f. Ex. Temperaturen udtrykkes ved den ny Variable, vil kritisk Temperatur for Vædsketilstanden udtrykkes ved samme Tal for alle Stoffer og ligeledes kritisk Temperatur for den faste Tilstand. Dette vilde man kunne opnaa bl. a. ved at sætte:

$$\tau = \frac{T \div \theta_1}{\theta_2 - \theta_1}$$

hvor τ er den ny Temperatur, T Temperaturen maalt i absolut Maal, θ_1 og θ_2 Temperaturkoordinater til de to kritiske Punkter.

Det omtalte kritiske Punkt kendes imidlertid ikke.

Jeg valgte da Begyndelsespunktet i det sædvanlige kritiske Punkt og stillede Spørgsmaalet saaledes: Ville Isotermerne for forskellige Stoffer falde sammen, hvis jeg, i Steden for T , p og v , bruger som Variable:

$$\frac{T_c - T}{K}, \quad \frac{P_c - p}{F}, \quad \frac{v_c - v}{Q},$$

hvor K , F og Q ere specielle Konstanter for hvert Stof, men foreløbig ganske ubekendte? Og dernæst: Hvorledes skal dette prøves?

Jeg brugte til Besvarelse heraf følgende Metode — idet jeg valgte at prøve Loven paa Trykket af mættede Dampe:

¹⁾ Bull. U. S. Geological Survey Nr. 96, 1892.

²⁾ Journal de phys. 1893 Tome 2.

Hvis Loven gælder, maa for hvilkesomhelst to Stoffer Temperaturerne og Damptrykkene kunne deles i Par, for hvilke

$$\frac{T_c - T}{K} = \frac{T'_c - T'}{K'} \text{ og}$$

$$\frac{P_c - P}{F} = \frac{P'_c - P'}{F'}$$

hvor de mærkede Bogstaver svare til det ene Stof, de umærkede til det andet.

Dette vil sige:

$L(T_c - T) - L(T'_c - T') =$ en Konstant, der er uafhængig af Temperaturen, samt

$L(P_c - P) - L(P'_c - P') =$ en Konstant, der ligeledes er uafhængig af Temperaturen.

Hvis man da nu vælger for de forskellige Stoffer at tegne Kurver, hvis Abscisser ere $L(T_c - T)$, og hvis Ordinatorer ere $L(P_c - P)$, skulde disse Kurver, — hvis der er en fælles Tilstandsligning — ved Forskydning kunne dække hverandre.

For at prøve dette, har jeg beregnet $L(T_c - T)$ og $L(P_c - P)$ for de samme Stoffer, som jeg tidligere har behandlet, samt for Vanddamp og CS_2 efter Battellis Tabeller, for CO_2 efter Amagats Iagttagelser og for HCl efter Ansdells. (Tabeller herover fulgte oprindeligt med Afhandlingen.)

Dernæst har jeg konstrueret Kurver med $L(T_c - T)$ som Abscisse og $L(P_c - P)$ som Ordinat.

Ved Konstruktionen har jeg sørget for, at Kurverne falde paa forskellige Steder af Papiret ved at vælge Begyndelsespunktet for Tryk og Temperatur forskellige Steder paa dette. Kurverne kunde ikke i hele deres Udstrækning tegnes i samme Maalestok.

For Værdier, der svarede til de laveste T og P , multipliceredes $L(T_c - T)$ med 1000, $L(P_c - P)$ med 10000 og Millimeter brugtes som Enhed ved Afsættelsen; der medtoges Punkter, indtil Afstanden blev for stor til, at man kunde faa nogen paalidelig Oplysning om Kurvens Form; der kunde i Almindelighed paa dette Stykke medtages en Del over Halvdelen af de for hvert Stof forelagte Tal.

For en Del af Stofferne afbildedes Resten af Tabellen i mindre Maalestok, idet Enheden var 500^{mm}, d. e., jeg multiplicerede Temperatur og Trykangivelserne med 1000 og brugte $\frac{1}{2}$ ^{mm} som Enhed ved Afsættelsen; paa denne Maade afbildedes CCl_4 , $SnCl_4$, CO_2 , Æthylformat, Benzol og Methylformat. CO_2 -Kurven faldt helt paa denne Del.

Da det imidlertid viste sig, at jeg ikke fik noget nyt at vide af denne Del af Kurverne, og da tilmed Afbildningen var mindre nøjagtig, har jeg for de øvrige Stoffer kun medtaget den i Almindelighed betydelige Del, der kunde afbildes paa den første Maade.

Efter at Kurverne¹⁾ vare konstruerede, kalkeredes et Par af dem over paa gennem-

¹⁾ Tegninger af disse fulgte med Afhandlingen.

sigtigt Papir, og det forsøgtes, om disse ved Parallelforskydning af Papiret kunde bringes til at dække en hvilkenksomhelst af de andre.

Det viste sig at slaa overraskende godt til (undt. Alkoholene især Æthylalkohol, dog herom senere).

Dernæst bestemtes tilsvarende Punkter paa Kurverne.

Da der ved Afbildningen er benyttet saa stor en Maalestok, tror jeg, at den tilstrækkelig nøje gengiver Forsøgsresultaterne, til at man kan stole paa det Fingerpeg i Retning af en almindelig Lov, som man herigennem har faaet, selv om man til den Fejl, man har begaaet ved Afbildningen, maa lægge den, man begaar ved at undersøge Dækningen. Begaar man en Fejl paa en Millimeter ved Afbildningen af $L(T_c - T)$, vil den medføre en Fejl i 3die Ziffer i Mantissen; dette vil svare til en Fejl paa højst $\frac{1}{2}^\circ$ i $T_c - T$, idet denne Fejl kan fremkomme i de enkelte Tabeller paa den første d. e. den største af de benyttede $L(T_c - T)$; dog kan for Stofferne H_2O , C_6H_5Cl og C_6H_5Br Fejlen gaa op til c. $\frac{8}{10}^\circ$.

Ligeledes vil en Fejl paa 1^{mm} i Afbildningen af $L(P_c - P)$ medføre en Fejl paa 1 i 4de Ziffer af Mantissen, hvilket vil svare til en Fejl i $P_c - P$, der sikkert er mindre end den, hvormed lagttagelserne ere behæftede, nemlig c. 10^{mm} eller lidt mere.

Fejlen ved Dækningen synes ikke meget stor, thi, er denne tilvejebragt, vil en ganske lille Forskydning af Papiret medføre en stor Variation i Kurvernes indbyrdes Beliggenhed.

For at finde til hinanden svarende Punkter mærkedes paa det gennemsigtige Papir en Del Punkter, der laa paa forskellige Steder af den Kurve, der brugtes til Sammenligning; hertil brugtes forresten flere. Hyppigst brugtes Methyloisobutyrat, fordi Kurvens Form var godt bestemt, da de afbildede Punkter faldt tæt ved hverandre.

Ogsaa Æthylformat, Æthylacetat og C_6H_5Cl brugtes til Sammenligning.

Papiret blev nu parallelforskydt, indtil dets Kurve dækkede de andre Kurver, og det fandtes, hvilke Punkter der svarede til de mærkede. Tegningerne vare udførte paa kvadreret Papir, og en Del af Kvadraterne overførtes paa det gennemsigtige Papir sammen med Kurven, for at man kunde kontrollere, om Papiret var parallelforskydt.

Herved fandtes et Resultat, der, om det end ikke var helt uventet, dog var meget behageligt, da det lettede Opgavens Løsning betydeligt, idet det gav en let Bestemmelse af Trykkonstanten F . Det viste sig, at den kunde sættes $= P_c$.

Af Teorien følger, at man i tilsvarende Punkter har:

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'}.$$

Nu viste det sig, at:

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{P_c}{P'_c}.$$

Altsaa

$$L \frac{F'}{F''} = L \frac{P_c}{P'_c}; \quad \frac{F'}{F''} = \frac{P_c}{P'_c}.$$

Man maa da kunne sætte

$$F' = P_c; \quad F'' = P'_c.$$

Herefter følger en Del Exempler, der skulle vise Berettigelsen af at sætte

$$L \frac{P_c}{P'_c} = L \frac{F'}{F''}.$$

Æthylformat sammenlignet med Methylisobutyrat.

Æthylformat	$L(P_c - P) = 4,55032,$	$4,54542,$	$4,52951,$	$4,51365$	
Methylisobutyrat	$L(P'_c - P') = 4,40935,$	$4,40441,$	$4,38848,$	$4,37267$	(Tilsvarende Punkter til ovenstaaende).
$L(P_c - P) - L(P'_c - P')$	$0,14097,$	$0,14101,$	$0,14103,$	$0,14098$	

$$\text{Middeltal} = 0,14100 = L \frac{F'}{F''}; \quad \frac{F'}{F''} = 1,3836$$

$$0,14089 = L \frac{P_c}{P'_c}; \quad \frac{P_c}{P'_c} = 1,3832$$

Propylformat sammenlignet med Methylisobutyrat.

Propylformat	$L(P_c - P) = 4,48250,$	$4,47760,$	$4,46170,$	$4,44590$	
Methylisobutyrat	$L(P'_c - P') = 4,40935,$	$4,40441,$	$4,38848,$	$4,37267$	(Tilsv. P.)
$L(P_c - P) - L(P'_c - P')$	$0,07315,$	$0,07319,$	$0,07322,$	$0,07323$	

$$\text{Middeltal} = 0,07320 = L \frac{F'}{F''}$$

$$0,07308 = L \frac{P_c}{P'_c}; \quad \text{Differens i Tabellen 37; altsaa } L \frac{F'}{F''} = L \frac{P_c}{P'_c}$$

Methylacetat sammenlignet med Methylisobutyrat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F'}{F''} = 0,13589, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,13586 \\ 0,13588 \\ 0,13591 \\ 0,13592 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,13586$$

Propylacetat sammenlignet med Methylisobutyrat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,00895, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,00900 \\ 0,00896 \\ 0,00898 \\ 0,00888 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,00895$$

Methylbutyrat sammenlignet med Methylisobutyrat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,00450, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,00447 \\ 0,00448 \\ 0,00455 \\ 0,00452 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,00453$$

Æthylpropionat sammenlignet med Methylisobutyrat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,00889, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,00894 \\ 0,00891 \\ 0,00888 \\ 0,00886 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,00887$$

CS₂ sammenlignet med Methylisobutyrat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,33311, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,33305 \\ 0,33314 \\ 0,33314 \\ 0,33313 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,33291. \text{ (Diff. i Tab. er 20)}$$

H₂O sammenlignet med Methylisobutyrat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,75916, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,75845 \\ 0,75945 \\ 0,75953 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,75953; \text{ her er Differensen}$$

forholdsvis stor, da Differensen i Log.-Tabellen paa dette Sted kun er 7 og 8.

Methylisobutyrat sammenlignet med Brombenzol.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,12066, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,12065 \\ 0,12067 \\ 0,12061 \\ 0,12070 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,12053. \text{ (Diff. i Tab. er 33).}$$

Æthylacetat sammenlignet med Æthylformat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,90850 - 1, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,90850 - 1 \\ 0,90850 - 1 \\ 0,90855 - 1 \\ 0,90855 - 1 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,90867 - 1.$$

Chlorbenzol sammenlignet med Æthylformat.

$$L(P_c - P) - L(P'_c - P') = L \frac{F}{F'} = 0,02030, \text{ der er Middeltal af } \begin{cases} 0,02030 \\ 0,02031 \\ 0,02026 \\ 0,02030 \end{cases}$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,02036$$

Chlorbenzol sammenlignet med Æthylacetat.

$$L \frac{F}{F'} = 0,07118$$

$$L \frac{P_c}{P'_c} = 0,07097 \quad (\text{Differens i Tabellen er } 37).$$

Efter disse og flere Exempler at dømme, synes det berettiget at sætte:

$$\frac{P_c - P}{P'_c - P'} = \frac{P_c}{P'_c} \quad \text{eller} \quad \frac{P_c - P}{P_c} = \frac{P'_c - P'}{P'_c} \quad \text{hvoraf:} \quad \frac{P}{P_c} = \frac{P'}{P'_c}$$

saa at jeg i det følgende vil fastholde den Antagelse, at:

Korresponderende Tryk ere saadanne, der ere samme Brøkdeler af kritisk Tryk.

Hermed stemmer det overens, at jeg ved de tidligere omtalte Kurver fandt, at Ordinaterne til kritisk Punkt, naar et Par enkelte Stoffer fraegnes, ere omtrent de samme for alle Stoffer, hvilket den skulde være, hvis ovenstaaende gjaldt.

Idet tilsvarende Punkter paa Kurverne bestemtes, fik jeg ogsaa Materiale til at finde Forholdet mellem Temperaturkoefficienterne, idet man for to hvilkesomhelst korresponderende Punkter maa have:

$$L(T_c - T) - L(T'_c - T') = LK - LK' = L \frac{K}{K'}$$

Ligesom i det følgende Par Exempler fandtes overalt, hvor det undersøgtes, $L \frac{K}{K'}$ konstant for samme to Stoffer.

Paa 4 forskellige Steder paa Kurverne fandtes for C_6H_5Cl og Æthylacetat, at $L(T_c - T) - L(T'_c - T')$ havde Værdierne:

0,11217 0,11171 0,11091 0,11161.

Før Æthylformat og Methylisobutyrat fandtes:

0,00876 0,00878 0,00832 0,00853.

Før Methylisobutyrat og Brombenzol:

0,12065 0,12067 0,12061 0,12070.

Før Propylformat og Methylisobutyrat:

0,00894 0,00872 0,01008 0,00914.

Før CS_2 og Methylisobutyrat:

0,06174 0,06162 0,06278 0,06304.

Jeg har imidlertid valgt en noget anden Fremgangsmaade til Bestemmelse af dette Forhold.

Da jeg nu gaar ud fra, at korresponderende Tryk ere saadanne, der ere samme Brøkdel af kritisk Tryk, maa de Temperaturer, der svare til saadanne Damptryk, være korresponderende. Det er altsaa muligt at finde korresponderende Temperaturer uden Kurvernes Hjælp, og jeg brugte dem da ikke hertil, dels fordi der jo maaske indføres nye Fejl ved Afbildningen og Dækning, og dels fordi jeg kunde bruge et større Temperatur-interval ved den direkte Bestemmelse ved Hjælp af Tabellerne, da de benyttede Kurver, som ovenfor bemærket, ikke medtager mere end omtrent Halvdelen af de opgivne Tal.

Temperaturer, der svare til Tryk, som ere samme Brøkdele af kritisk Tryk, maatte i Almindelighed findes ved Interpolation. For de Stoffer, hvor Youngs Bestemmelser ere brugte, var denne Interpolation udført, idet der for 15 forskellige Brøkdele af kritisk Tryk var opgivet Kogepunktet efter den absolute Skala. For de øvrige Stoffer har jeg udført Interpolationerne. Som det følgende vil vise, tror jeg, man tør sige, at Damptrykskurverne ville falde sammen for de 24 Stoffer (for CS_2 i hvert Fald til 150°).

De 3 Alkoholer, Vand og Eddikesyre vise noget afvigende Forhold; dog synes Grunden hertil ikke vanskelig at finde. — For HCl er der for faa Iagttagelser til, at man med Sikkerhed kan sige, om den viser afvigende Forhold; det synes ikke at være Tilfældet.

Jeg har for hvert Stof beregnet Temperaturkonstanten i Forhold til Fluorbenzolets; dernæst har jeg sat dette Stofs Temperaturkonstant = dets kritiske Temperatur T'_c . Temperaturkonstanterne kaldes K . Jeg har brugt Fluorbenzolet til Sammenligning, da jeg efter forskellige Bemærkninger af Young tror, at han anser Iagttagelser, dette Stof vedrørende, for nøjagtigt udførte; han bruger det til Sammenligning med andre Stoffer, naar han vil undersøge, om v. d. Waals' Teori passer.

De følgende Tabeller indeholde:

Tabel I. Kogepunkter efter den absolute Skala ved de anførte Brøkdele af kritisk Tryk.

Tabel II. Værdierne for hvert Stof ved disse Tryk af $L(T_c - T) - L(T' - T')$
 $= L \frac{K}{K'}$, hvor de mærkede Bogstaver svare til Fluorbenzol, samt den deraf for hvert Stof

Tabel I. Kogepunkter efter den absolute

$\frac{P}{P_c}$	P for C_6H_5F	C_6H_5F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J	C_6H_6	CCl_4	$SnCl_4$	$(C_2H_5)_2O$	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	$\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$	Pentan	Isopentan
	mm	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°
0,002949	100	303,9	343,4	363,6	391,3	300,9	295,5	323,7		304,85	314	327,45	341,5	254,55	247,25
0,005898	200	320,25	361,95	383,05	412,2	317,15	311,9	341,0	270	319,55	328,3	341,6	359,2	268,35	260,8
0,01180	400	338,75	382,8	405,3	436,1	336,3	330,5	360,3	285	336,0	344	357,26	378,9	284,00	276,2
0,02241	760	358,1	404,9	429,0	461,55	355,65	350	380,75	301,2	353,05	360,3	373,55	399,3	300,75	292,4
0,04423	1500	382,0	432,2	457,8	492,45	379,85	374,15	405,6	320,9	373,3	379,6	393,2	424,1	320,85	312,3
0,08846	3000	410,4	464,6	492	529,0	408,9	403,25	435,30	344,5	396,75	402,25	415,2	453,3	344,7	336
0,14745	5000	434,85	492,45	521,05		433,75	428,05	460,8	364,5	416,5	421,2	435,7	477,5	365,3	356,3
0,20640	7000	452,80	512,5	542,05		452,15	446,3	479,6	379,2	430,7	435,0	449,95	494,8	380,45	371,35
0,29490	10000	473,6	535,5			473,3	467,8	500,75	396,0	446,75	450,95	466,4	514,4	397,8	388,65
0,44230	15000	499,7	564,6			500,05	494,35	528,6	417,05	466,75	470,65	487,4	538,5	419,3	410,2
0,58980	20000	519,7	587,25			520,5	515,0	549,5	433,6	481,25	485,75	503,6	557,0	436,25	426,95
0,73720	25000	536,0	605,7			537,1	531,95	566,7	447,45	494,7	498,15	517,2	572,35	450,15	440,8
0,82570	28000	544,5	615,25			546,05	540,85	575,85	454,7	501,45	504,5	524,4	580,5	457,35	448
0,88460	30000	550	621,5			551,6	546,25	581,55	459,2	505,55	508,65	529,0	585,3	462	451,6
0,94360	32000	555,0	627,2			556,75	551,5	586,75	463,45	509,35	512,55	533,15	590,2	466,25	457
1,0000	33912	559,55	632,3	670	721	561,5	556,15	591,7	467,4	513	516,1	536,7	594,6	470,2	460,8

afledede Værdi af LK og K , idet K' for C_6H_5F sættes = $T'_c = 559,55^\circ$. Briggs Logaritmer ere benyttede. Tillige er for hvert Stof anført kritisk Temperatur T_c til Sammenligning med K .

Tabel III. Værdierne for hvert Stof af «den ny Temperatur» d. e. $\frac{T_c - T}{K}$ ved de nævnte Tryk; disse Temperaturer skulde altsaa være ens ved samme Tryk.

Skala ved de anførte Værdier af $\frac{P}{P_c}$

Hexan	CO_2	CS_2	Vand	Heptan	Methylformat	Æthylformat	Methylacetat	Propylformat	Æthylacetat	Methylpropionat	Propylacetat	Æthylpropionat	Methylbutyrat	Methylisobutyrat
280,5	°	278,4	°	303,7	265,25	280,2	282,75	299,9	296,1	298,85	314	312,05	315,2	306
295,25		295,40		319,2	279,55	294,75	297,25	315,05	311	314,0	329,45	327,3	330,75	321,45
312		314,65		336,75	295,6	311,4	313,75	332,5	327,7	331,1	346,75	344,6	348,3	338,75
329,5		334,85	420,14	355,2	312,3	328,8	331,2	350,75	345,3	349	365,2	362,7	367,25	356,8
350,75		359,65		377,25	333,0	350,05	352,25	373	367,1	371,05	387,7	384,95	390,05	379,1
376,05		389,85	478,69	404	357,85	375,4	377,25	399,6	392,55	397,0	414,15	411,6	416,9	405,5
397,65		416,6		426,75	378,8	397,3	398,6	422,25	413,95	418,9	436,55	433,8	439,7	427,8
413,6		kan ikke bestemmes paa Gr. af øjensynlig Fejl i Tabellen ved 180°		443	394,3	413	414,05	438,75	429,75	435,0	453,0	450,15	456,45	444,25
431,85				462,15	411,95	431,25	432,2	458,3	448,1	453,6	472,05	469,15	475,8	463,3
454,75					485,85	434,15	454,25	454,55	482,7	471,15	477,15	495,8	492,8	499,85
472,65	281,9			504	451,9	472,45	471,95	501,0	488,6	494,95	513,9	510,7	518,05	505,0
487,05	291,16			518,75	466,25	487,2	486,2	516,05	502,8	509,5	528,55	525,25	532,95	519,7
494,6	295,85			526,5	473,8	494,9	493,6	524,0	510,3	517,2	536,1	532,85	540,65	527,3
499,3	298,85			531,3	478,60	499,65	498,2	529,05	514,95	521,85	540,8	537,5	545,35	532,1
503,85	301,73			535,75	483,0	504,15	502,55	533,75	519,25	526,35	545,1	541,95	550	536,55
507,8	304,35	546,05	637,3	539,9	487	508,3	506,7	537,85	523,1	530,4	549,2	545,9	554,25	540,55

$L(T_c - T) - L(T'_c - T')$ ved								
Brøkdele af kritisk Tryk	0,002949	0,05898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14745	0,20640
Chlorbenzol	0,05310	0,05299	0,05307	0,05262	0,05193	0,05090	0,04980	0,05009
Brombenzol	0,07864	0,07887	0,07875	0,07785	0,07743	0,07679	0,07717	0,07867
Jodbenzol	0,11047	0,11074	0,11069	0,10989	0,10967	0,10967	0,10967	0,10967
Benzol	0,00832	0,00907	0,00857	0,00938	0,00968	0,00992	0,01049	0,01045
CCl_4	0,00841	0,01016	0,00944	0,01002	0,01075	0,01078	0,01168	0,01243
$SnCl_4$	0,02048	0,02021	0,02036	0,02001	0,02043	0,02061	0,02107	0,02124
Æther	0,91641	0,91641	0,91702	0,91646	0,91652	0,91592	0,91655	0,91710
Pentan	0,92610	0,92598	0,92500	0,92500	0,92491	0,92491	0,92466	0,92466
Isopentan	0,92185	0,92309	0,92223	0,92217	0,92241	0,92258	0,92325	0,92321
Hexan	0,94895	0,94852	0,94781	0,94698	0,94672	0,94613	0,94612	0,94568
Heptan	0,96563	0,96486	0,96382	0,96230	0,96194	0,95960	0,95779	0,95795
Methylformat	0,93822	0,93798	0,93794	0,93812	0,93820	0,93747	0,93836	0,93871
Æthylformat	0,95048	0,95056	0,95025	0,94989	0,95003	0,94989	0,94945	0,95072
Methylacetat	0,94250	0,94214	0,94145	0,94011	0,93947	0,93847	0,93796	0,93848
Propylformat	0,96883	0,96898	0,96849	0,96790	0,96777	0,96704	0,96709	0,96770
Æthylacetat	0,94838	0,94760	0,94692	0,94576	0,94380	0,94215	0,94215	0,94174
Methylpropionat	0,95700	0,95632	0,95551	0,95447	0,95304	0,95153	0,95140	0,95118
Propylacetat	0,96379	0,96299	0,96232	0,96065	0,95885	0,95687	0,95586	0,95481
Æthylpropionat	0,96129	0,96071	0,95984	0,95876	0,95738	0,95445	0,95374	0,95277
Methylbutyrat	0,97075	0,97034	0,96977	0,96767	0,96605	0,96420	0,96313	0,96197
Methylisobutyrt	0,96259	0,96170	0,96092	0,96006	0,95872	0,95687	0,95625	0,95526
Kulsyre	0,91094	0,90763	0,90397	0,89982	0,89588	0,89177	0,89090	0,88703
{ Methylalkohol	[0,91094	0,90763	0,90397]	0,89982	0,89588	0,89177	0,89090	0,88703
{ Æthylalkohol	[0,89792	0,89476]	0,89178	0,88840	0,88581	0,88270	0,88140	0,88065
{ Propylalkohol	0,91301	0,91132	0,90992	0,90842	0,90753	0,91095	0,90845	0,90990
{ Eddikesyre	0,99564	0,99287	0,98985	0,98653	0,98240	0,97651	0,97269	0,97076
{ Svovlkulstof	0,02009	0,02036	0,02052	0,02052	0,02005	0,02005	0,02005	0,02005
{ Vand	0,03059	0,04019	0,03685	0,03255	0,02941	0,02941	0,02941	0,02941
HCl								se næste
$L \frac{T_c - T}{T'_c - T'}$ for Chlorbenzol, idet $T_c = 632,5$	0,05340	0,05331	0,05342	0,05300	0,05236	0,05142	0,05042	0,05081

II.

de anførte Brøkdeler af kritisk Tryk.								<i>L K</i>	<i>K</i>	<i>T_c</i>
0,2949	0,4423	0,5898	0,7372	0,8257	0,8846	0,9436				
0,05163	0,05353	0,05326	0,05289	0,05418	0,05342	[0,04956]	2,80015	631,2	632,3	
.....	2,82586	669,7	670	
.....	2,85803	721,1	721	
0,01122	0,01146	[(0,01235)	(0,01718)	(0,01139)	(0,01564)	(0,01868)]	2,75754	572,19	561,5	
0,01196	[(0,01393)	(0,01394)	(0,01183)	(0,00715)	(0,01564)	(0,00944)]	2,75847	573,41	556,15	
[0,02455	0,02297	0,02488	0,02595	0,02249	0,02647	0,03660]	2,76841	586,69	591,7	
9,91945	[9,92494	9,92849	9,92795	9,92634]	2,66477	462,13	467,4	
9,92549	2,67320	471,19	470,2	
9,92399	[9,92709	9,92913	9,93004	9,92957	9,92177]	2,67062	468,4	460,8	
9,94628	[9,94763	9,94550	9,94603	9,94303	9,94942]	2,69487	495,3	507,8	
9,95645	[9,95574	9,95466	9,95332	9,94956	9,95450	9,96004]	2,70899	511,67	539,9	
9,94110	9,94598	[9,94488	9,94503	9,94303	9,94428]	2,68630	485,62	487	
9,95252	[9,95574	9,95406	9,95229	9,94956	9,95702]	2,69826	499,19	508,3	
9,93791	9,94019	9,94052	9,93976	9,93973	[(9,94942)	9,96524]	2,68774	487,23	506,7	
9,96639	9,96449	9,96601	9,96647	9,96391	9,96448	[9,95477]	2,71473	518,49	537,85	
9,94081	9,93853	[9,93739	9,93751	9,92967	9,93116	9,92745]	2,69162	491,61	523,1	
9,95111	9,94926	[9,94919	9,94816	9,94303	9,95197	9,94945]	2,70092	502,25	530,4	
9,95309	[9,95048	9,94734	9,94293	9,93973	9,94428	9,95477]	2,70660	508,86	549,2	
9,95088	[9,94803	9,94611	9,94293	9,93817	9,94428	9,93860]	2,70445	506,35	545,9	
9,96034	[9,95854	9,95828	9,95639	9,95600	9,96939	9,97038]	2,71387	517,45	554,25	
9,95337	[9,95129	9,95041	9,94712	9,94468	9,94686	9,94405]	2,70626	508,46	540,55	
.....	9,75079	9,74825	9,75188	[9,76036	9,76029]	2,49815	314,88	304,35	
9,88694	9,88805	9,90131	9,89046	9,88504	9,89216	2,63960	436,11	513	
9,87966	9,88047	9,88173	9,88307	9,88691	9,89216	9,89222	2,63300	429,54	516,1	
9,91271	9,91583	9,91940	9,91237	9,90649	2,65965	456,72	536,7	
9,96992	9,97190	9,97476	9,97534	9,97168	9,98848	9,98544	2,72816	534,76	594,6	
næste Side.	2,76810	586,27	546,05	
Side.	2,78176	605,0	637,3	
0,05252	0,05481	-0,05519	0,05614	0,05925	0,06139	0,06627				

Ved Alkoholerne og Eddikesyre ere Værdierne stærkt varierende rimeligvis paa Grund af aftagende Polymerisation af Molekylerne (herom senere).

K kan opfattes som Differensen mellem Temperaturerne svarende til 2 Punkter paa Isotermefladerne. For de forskellige Stoffer skulle de to Punkter være korresponderende. De 2 Punkter ere valgte for Fluorbenzol; det ene er kritisk Punkt, det andet er Nulpunktet. For de andre Stoffer maa de to Punkter da blive de til disse korresponderende, altsaa kritisk Punkt og det Punkt, der er korresponderende til Nulpunktet for Fluorbenzol. K angiver derfor Differensen mellem Stoffets kritiske Temperatur og Temperaturen i dette Punkt. Forskellen mellem T_c og K for hvert Stof giver altsaa Oplysning om, hvorledes Begyndelsespunktet for Temperaturen skal forskydes, naar Isotermefladen ved en Ændring af Maaleenhederne skal kunne dække Fluorbenzolets. Den analoge Forskydning i Volumen-Nulpunktet findes senere.

I efterfølgende Tabel anføres nu for hvert Stof Tryk, Volumen og Temperatur for det Punkt af Stoffets Isotermeflade, der er korresponderende til Nulpunktet for C_6H_5F . De angivne Volumina ere Molekularvolumina; tillige anføres Molekylvægtene.

	p	$T_c - K$	$V_c - Q$	Molekylvægt
C_6H_5F	0	0	0	95,8
C_6H_5Cl	0	+ 1,1	- 1	112,2
C_6H_5Br	0	+ 0,3	- 1,4	156,6
C_6H_5J	0	- 0,1	- 1	203,4
C_6H_6	0	- 10,69	- 0,8	77,84
CCl_4	0	- 17,26	- 0,2	153,45
$SnCl_4$	0	+ 5,01	- 2,9	259,3
Æther	0	+ 5,27	- 1,5	73,84
Pentan	0	- 1,00	- 0,2	71,85
Isopentan	0	- 7,6	+ 1,2	71,85
Hexan	0	+ 12,5	- 0,9	85,82
Heptan	0	+ 28,23	- 2,4	99,79
Methylformat	0	+ 1,38	- 1,8	59,86
Æthylformat	0	+ 9,11	- 2,5	73,83
Methylacetat	0	+ 19,47	- 3	73,83
Propylformat	0	+ 19,36	- 2,9	87,8
Æthylacetat	0	+ 31,49	- 3,2	87,8
Methylpropionat	0	+ 28,15	- 2,4	87,8
Propylacetat	0	+ 40,34	- 4,5	101,77
Æthylpropionat	0	+ 39,55	- 4,6	101,77
Methylbutyrat	0	+ 36,8	- 3,8	101,77
Methylisobutyrat	0	+ 32,09	- 2,9	101,77
CO_2	0	- 10,53	+ 1,1	44
CS_2	0	- 40,2	- 20,6	76
HCl	0	+ 32,3		36,5

Tabel III

Brøkdeler af kritisk Tryk	0,002949	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846
Fluorbenzol	0,4569	0,4277	0,3946	0,3600	0,3173	0,2666
Clorbenzol	0,4577	0,4283	0,3953	0,3603	0,3170	0,2657
Brombenzol	0,4575	0,4285	0,3953	0,3599	0,3169	0,2658
Jodbenzol	0,4572	0,4282	0,3951	0,3598	0,3169	0,2662
Benzol	0,4554	0,4270	0,3936	0,3595	0,3173	0,2667
CCl_4	0,4546	0,4272	0,3935	0,3595	0,3174	0,2666
$SnCl_4$	0,4568	0,4273	0,3944	0,3596	0,3172	0,2666
Æther	—	0,4272	0,3947	0,3597	0,3170	0,2656
Pentan	0,4577	0,4283	0,3952	0,3596	0,3170	0,2663
Isopentan	0,4559	0,4270	0,3950	0,3595	0,3170	0,2664
Hexan	0,4589	0,4291	0,3953	0,3600	0,3171	0,2660
Heptan	0,4616	0,4313	0,3970	0,3610	0,3179	0,2656
Methylformat	0,4566	0,4272	0,3941	0,3597	0,3171	0,2660
Æthylformat	0,4569	0,4278	0,3944	0,3596	0,3170	0,2662
Methylacetat	0,4596	0,4309	0,3960	0,3602	0,3170	0,2657
Propylformat	0,4589	0,4297	0,3961	0,3609	0,3179	0,2666
Æthylacetat	0,4618	0,4314	0,3975	0,3617	0,3173	0,2656
Methylpropionat	0,4610	0,4308	0,3960	0,3612	0,3173	0,2656
Propylacetat	0,4622	0,4318	0,3979	0,3616	0,3174	0,2654
Æthylpropionat	0,4618	0,4317	0,3975	0,3618	0,3179	0,2652
Methylbutyrat	0,4619	0,4319	0,3980	0,3614	0,3173	0,2660
Methylisobutyrat	0,4613	0,4309	0,3969	0,3614	0,3175	0,2656
CO_2	—	—	—	—	—	—
CS_2	0,4565	0,4275	0,3947	0,3602	0,3179	0,2664
Vand	—	0,4306	—	0,3589	—	(0,2683)
Methylalkohol	(0,4775)	(0,4665)	(0,4058)	(0,3670)	(0,3203)	0,2666
Æthylalkohol	(0,4705)	(0,4372)	(0,4007)	(0,3627)	0,3178	0,2651
Propylalkohol	0,4581	(0,4371)	0,3929	(0,3572)	0,3142	0,2660
Eddikesyre	(0,4733)	(0,4402)	(0,4033)	(0,3652)	(0,3188)	(0,2642)
(C_6H_5Cl) efter v. d. Waals' Theori	0,4567	0,4277	0,3948	0,3598	0,3167	0,2655

$$\text{over } \frac{T_c - T}{K}.$$

0,14745	0,2064	0,29490	0,44230	0,58980	0,73730	0,82570	0,88460	0,94360
0,2229	0,1908	0,1536	0,1072	0,0712	0,0421	0,0269	0,0171	0,0082
0,2216	0,1898	0,1534	0,1073	0,0714	0,0421	0,0270	0,0171	0,0081
0,2224	0,1911	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2233	0,1911	0,1541	0,1074	0,0716	0,0428	0,0270	0,0173	0,0083
0,2234	0,1916	0,1541	0,1078	0,0718	0,0422	0,0267	0,0173	0,0081
0,2231	0,1911	0,1550	0,1076	0,0719	0,0426	0,0270	0,0173	0,0084
0,2226	0,1908	0,1545	0,1080	0,0731	0,0431	0,0275	0,0177	0,0085
0,2226	0,1905	0,1537	0,1080	0,0721	0,0426	0,0273	0,0174	0,0080
0,2231	0,1901	0,1540	0,1071	0,0723	0,0427	0,0273	(0,0196)	0,0081
0,2224	0,1902	0,1533	0,1089	0,0708	0,0419	0,0266	0,0172	0,0080
0,2216	0,1894	0,1519	0,1056	0,0702	0,0413	0,0262	0,0168	0,0081
0,2228	0,1909	0,1545	0,1088	0,0723	0,0427	0,0272	0,0173	0,0082
0,2224	0,1909	0,1543	0,1083	0,0718	0,0423	0,0268	0,0174	0,0083
0,2219	0,1902	0,1529	0,1070	0,0713	0,0421	0,0269	0,0175	0,0086
0,2230	0,1911	0,1531	0,1064	0,0711	0,0420	0,0267	0,0170	0,0079
0,2220	0,1899	0,1526	0,1057	0,0702	0,0413	0,0260	0,0166	0,0078
0,2220	0,1899	0,1529	0,1060	0,0706	0,0416	0,0263	0,0170	0,0081
0,2214	0,1891	0,1516	0,1049	0,0694	0,0406	0,0257	0,0165	0,0081
0,2214	0,1891	0,1516	0,1049	0,0695	0,0408	0,0258	0,0166	0,0078
0,2214	0,1890	0,1516	0,1051	0,0700	0,0412	0,0263	0,0172	0,0082
0,2218	0,1894	0,1518	0,1052	0,0699	0,0410	0,0261	0,0166	0,0079
—	—	—	—	0,0713	0,0419	0,0270	(0,0179)	0,0083
0,2207	Differenserne vise Fejl i Tab.	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2224	0,1887	0,1519	0,1061	0,0728	0,0420	0,0265	0,0171	—
0,2209	0,1888	0,1517	0,1058	0,0707	0,0418	0,0270	0,0173	0,0078
0,2211	0,1889	0,1539	0,1080	0,0725	0,0427	0,0269	0,0168	0,0078
(0,2190)	0,1866	(0,1500)	0,1049	0,0703	0,0416	0,0264	(0,0182)	0,0082
0,2214	0,1897	0,1534	0,1074	0,0716	0,0433	0,0273	0,0174	0,0084

Den foregaaende Tabel III indeholdt Værdierne af $\frac{T_c - T}{K}$ for 29 Stoffer; for HCl er Loven undersøgt paa anden Maade; Værdierne i de lodrette Kolonner skulde være ens. Betragter man denne Tabel over $\frac{T_c - T}{K}$, maa man sige, at der synes for de først anførte 24 Stoffers Vedkommende at være god Overensstemmelse mellem Tallene. Som en senere anført fælles Damptrykskurve vil vise, synes HCl ogsaa at passe med Loven, saaledes at der egentlig er Overensstemmelse for 25 Stoffer. For fuldstændigt at kunne bedømme Betydningen af de fundne Afvigelser fra Konstans i hver Temperaturrekke, maatte man kunne afgøre, om de var større eller mindre end dem, Iagttagelsesfejlene kunde medføre; her er der imidlertid den Vanskelighed, at de enkelte Experimentatorer sjældent eller aldrig udtale sig om Fejlens Størrelse, maaske fordi den væsentligste Kilde til Fejl — Spor af andre Stoffer — ikke kan kontrolleres. Jeg har derfor maattet slutte mig til Iagttagernes egen Mening om Fejlens Størrelse af enkelte, spredte Bemærkninger, og jeg skal paa Grundlag heraf i det følgende gøre Rede for, hvorfor jeg tror, at de fundne Afvigelser ere mindre end de sandsynlige Iagttagelsesfejl.

Ved Bestemmelsen af «den ny Temperatur» er en Mængde Størrelser medvirkende, baade kritisk Temperatur og Tryk for Stoffet selv og for Fluorbenzol og Tryk og Temperatur for begge. Alle disse Størrelser ere behæftede med Fejl.

Ved Opgivelse af de kritiske Konstanter for én af de 10 Ætherarter, der her ere undersøgte, sige Young & Thomas: «Vore Resultater stemme overmaade godt med Nadejdines, og det er Tilfældet ved alle de undersøgte Ætherarter». Ser man dernæst paa Resultaterne, finder man mellem Angivelserne af kritisk Temperatur i Almindelighed en Forskel paa 1%, og den voxer et enkelt Sted til 2%; mellem Angivelserne for kritisk Tryk finder man en Forskel, der hyppigst er lidt over 4% og undertiden er 5%. En saadan Afvigelse menes vel da at være mindre end Iagttagelsesfejlen. Af det Exempel med C_6H_5Cl , der er anført nederst i Tabel II, ses det, hvor stor Indflydelse en ganske lille Variation i kritisk Temperatur kan have paa $L \frac{K}{T_c}$ ved højere Temperaturer og derigennem paa $\frac{T_c - T}{K}$. Da man imidlertid slet ikke ved, til hvilken Side Fejlen i de kritiske Konstanter gaar, kan man ikke sige noget sikkert om deres Indflydelse paa $\frac{T_c - T}{K}$.

Ad anden Vej kan man dog faa lidt at vide om den tilladelige Fejl paa denne Størrelse.

Young undersøger for de 10 Ætherarter Forholdet $\frac{T}{T_c}$ ved Tryk, der ere samme Brøkdeler af kritisk Tryk. v. d. Waals' Teori forlanger jo, at disse Forhold skulle være lige store for alle Stofferne. Young siger om Resultatet af Undersøgelsen følgende: «Ved at undersøge Forholdet mellem de absolute Kogepunkter af de forskellige Ætherarter og deres

kritiske Temperatur ses det, at der er en tydelig, skønt ikke meget stor Afvigelse fra Konstans».

Naar Afvigelsen kaldes «ikke meget stor», maa det vel betyde: ikke meget større end Iagttagelsesfejlen. Antager jeg imidlertid, at der en Fejl ε paa Forholdet $\frac{T}{T_c} = a$; altsaa en procentisk Fejl $\frac{\varepsilon}{a} \cdot 100$, vil jeg søge at sammenligne den med den procentiske Fejl paa $\frac{T_c - T}{K}$. K er i Almindelighed ikke meget forskellig fra kritisk Temperatur. Jeg vil da i Steden for undersøge den procentiske Fejl paa $\frac{T_c - T}{T_c} = 1 - \frac{T}{T_c} = 1 - a$; denne Fejl er:

$$\frac{\varepsilon \cdot 100}{1 - a}$$

$$\text{Forholdet } \frac{\frac{\varepsilon \cdot 100}{1 - a}}{\frac{\varepsilon \cdot 100}{a}} = \frac{a}{1 - a} = \frac{\text{Procentisk Fejl paa } \frac{T_c - T}{T_c}}{\text{Procentisk Fejl paa } \frac{T}{T_c}}$$

$$\frac{a}{1 - a} \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 1, \text{ eftersom } a \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 1/2$$

Nu er $a > 1/2$ for hele Temperaturrekken, der er benyttet, altsaa maa en Fejl paa $\frac{T}{T_c}$ vise sig som en større procentisk Fejl paa $\frac{T_c - T}{T_c}$, altsaa ogsaa paa det af mig beregnede Forhold, hvor K vel ovenikøbet er behæftet med større Fejl end T_c . Exempler:

1) Ved Trykket 0,002949 er for Ætherarterne den største Afvigelse, som Young finder mellem Værdierne af $\frac{T}{T_c}$, lidt over 4 %.
 $\frac{T}{T_c}$ er omtrent = 0,56.

Denne procentiske Fejl er rimeligvis kun lidt $>$ Iagttagelsesfejlen; altsaa maa den tilladelige Fejl hos mig være lidt mindre end

$$4 \cdot \frac{0,56}{0,44}$$

Den største Fejl hos mig er $1^{3/4}$ %, naar alle Stoffer medregnes.

Sker dette hos Young, vil den største Afvigelse være 8 % i Steden for 4 %.

2) Ved Trykket 0,2949 er for Ætherarterne den største Afvigelse mellem Værdierne af $\frac{T}{T_c}$ knap 2 %.
 $\frac{T}{T_c}$ er omtrent = 0,85.

Denne procentiske Fejl er rimeligvis kun lidet større end lagttagelsesfejlen.

Den tilladelige Fejl hos mig bør altsaa være lidt mindre end $2 \cdot \frac{0,85}{0,15} = c. 10\%$.

Fejlen er hos mig lidt over 2% , naar alle de 24 Stoffer sammenlignes.

Toges de alle med i Sammenligningen hos Young, vilde Afgigelsen mellem hans Værdier for $\frac{T}{T_c}$ blive 5% i Steden for 2% .

3) Ligesaa:

Ved Trykket 0,73720 er hos Young for Ætherarterne Afgigelsen mellem Værdierne af $\frac{T}{T_c} = 1/2\%$.

Den tilsvarende Fejl hos mig vilde blive (idet $\frac{T}{T_c} = 0,96$): $1/2 \cdot \frac{0,96}{0,04} = 12\%$.

Afgigelsen er hos mig højst 6% , naar alle Stoffer sammenlignes.

Endelig siger Young, at han mener, at v. d. Waals' Lov passer for Halogenderiva-terne af Benzol, og siger, at man kan bruge deres indbyrdes Afgivelse som et Maal for lagttagelsesfejlene. Hvis denne Antagelse var rigtig, maatte man for dem alle som Temperaturkonstant bruge deres kritiske Temperatur, da denne er valgt saaledes for Fluorbenzol. Som kritisk Temperatur for Chlorbenzol har han brugt 632,5. Jeg har, følgende disse Forudsætninger, beregnet «ny Temp.» $\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)$ for C_6H_5Cl og anbragt Resultaterne nederst i Tabel III. Det ses, at ved høje Temperaturer er Afgigelsen fra Fluorbenzol ligesaa stor som for de andre Stoffer.

Jeg har regnet, at CS_2 fulgte Loven om fælles Damptrykskurve, skønt den viser stor Afgivelse ved højere Temperatur end c. 150° . Imidlertid er det sikkert udenfor al Tvivl, at Bestemmelsen af Damptrykket omtrent ved 180° er unøjagtig. I hvert Fald varierer Damptrykket paa dette Sted i Tabellen paa en ganske abnorm Maade; enhver Kontrol af Loven paa dette Sted af Tabellen og ved enhver Temperatur, hvor disse Temperaturer blive medbestemmende ved Interpolationen, er derfor umulig. Over 200° , hvor netop Afgigelsen kommer frem, er den høje Temperatur frembragt ved Hjælp af Petroleumarter, hvis Kogepunkter er varierende, en Metode, der — som tidligere omtalt — giver unøjagtige Resultater.

Jeg mener derfor, at det er berettiget at slutte, at Afgigelserne for CS_2 's Vedkommende skyldes lagttagelsesfejl.

CO_2 er ligeledes medregnet til at passe med Loven, fordi den passer undtagen nær kritisk Punkt. At Amagat ikke selv har stor Tillid til Nøjagtigheden af sine Damptryksmaalinger nær kritisk Punkt, kan ses af følgende: Amagat har paa en Maade, der senere skal omtales, prøvet Gyldigheden af v. d. Waals' Lov paa hele Isotermenettet. Han

benytter denne Undersøgelse til at bestemme kritisk Temperatur og Tryk for Æthylen i Forhold til Kulsyrens kritiske Konstanter, der ere særligt omhyggeligt fundne ved flere forskellige Metoder. Han finder da for Æthylen kritisk Temperatur = $8,8^\circ$ og kritisk Tryk = $48,5$ Atm.¹⁾ og siger herom: «Sammenligning mellem de Resultater, som forskellige Experimentatorer have fundet, tyder paa en lignende Nøjagtighed her som ved den direkte Bestemmelse», med andre Ord, han antager, at Bestemmelsen er ganske god. Det mærkelige er imidlertid, at hans egne Maalinger have givet ham, at mættet Damps Tryk for Æthylen ved 10° er 51 Atm. Han kan da ikke stole meget paa Omgivelserne af mættet Damptryk nær kritisk Punkt.

Vanddamp synes især ved høj Temperatur ikke at følge Loven. Af de samme Grunde, som omtaltes ved CS_2 , antager jeg, at Afgangen for en Del skyldes Iagttagelsesfejl, da den experimentelle Metode er den samme for begge Stoffer.

Det er imidlertid muligt, at Afgangerne have en anden Aarsag, den samme, som frembringer Afgang fra Loven hos de 3 Alkoholer og Eddikesyre, der især ved lavere Temperatur kun med grov Tilnærmelse følge Loven. Grunden er rimeligvis den, at disse Stoffer i mættet Dampstilstand ikke have samme Sammensætning af Molekylerne gennem hele Temperaturrekken.

Ramsay og Shields have ved at undersøge Overfladespænding af 55 Vædske fundet, at de fleste have samme Størrelse af Molekylet, som i den luftformige Tilstand. Alkoholerne, Eddikesyre og Vand havde derimod i Vædske tilstanden polymere Molekyler, der dissocieres efterhaanden, som man nærmer sig kritisk Temperatur. Eddikesyre har endnu polymere Molekyler ved den Temperatur. Det er jo nu ikke urimeligt, at dette Forhold delvis bestaar endnu i mættet Dampstilstand, og at Molekylerne først, naar Afstanden mellem dem er bleven saa stor, at Rummet ikke er mættet, faa deres normale Molekylbygning. I saa Fald er det formodentlig Tilfældet med Dampene i Lighed med Vædskerne, at Polymerisationen er større, jo lavere Temperaturen er; sker der en Spaltning, naar Temperaturen stiger, er det imidlertid, som om man efterhaanden fik med et andet Stof at gøre, hvis kritiske Konstanter ikke kunne svare til Stoffet, saaledes som det er ved lavere Temperatur.

Saadanne Stoffer, der have forskellig Molekylgruppering paa forskellige Steder af Temperaturskalaen, vise da ogsaa afvigende Forhold fra andre Stoffer paa andre Omraader (se Guye, Archives de Genève 3 Periode Tome 31—32 1894).

Det skulde nu efter det foregaaende være muligt at beregne en fælles Damptrykstabel for alle Stoffer, for hvilke K samt T_c og P_c ere bekendte. En saadan Tabel har jeg udarbejdet for en Del Stoffer og har efter denne konstrueret en Kurve, der altsaa skulde være

¹⁾ C. R. 1896 123 Bd.

fælles Damptrykskurve for alle Stoffer. Som Tabellen (der følger nedenfor) viser, er der ved Beregningen især benyttet Iagttagelser over Fluorbenzol, Æthylformat, Æther, CO_2 , HCl og H_2O ; dog er der ogsaa benyttet enkelte Data for $SnCl_4$, Methylpropionat, Propylacetat, Æthylacetat, Isopentan, C_6H_5Cl , samt Methylisobutytrat.

Kurven er konstrueret i stor Maalestok; den er tegnet i 3 Stykker (I, II og III). Kaldes Abscissen x , Ordinaten y , Temperatur θ og Tryk π ($\theta = \frac{T_c - T}{K}$, $\pi = \frac{P_c - P}{P_c}$) har man for:

$$I \quad x = 1000 \theta; \quad y = 10000 \pi$$

$$II \text{ og } III \quad x = 1000 \theta; \quad y = 1000 \pi.$$

Millimeter er brugt som Enhed ved Afsættelsen af x og y .

Herved vil for de to Kurvestykkers Vedkommende en Fejl i Afbildningen paa en Millimeter kun svare til en Fejl i θ og π , der er betydelig mindre end 1% undtagen for de sidste Punkter paa II, hvor den svarer til en Fejl i Temperaturangivelsen paa 1%. For III vil en Fejl paa 1^{mm} i Afbildningen svare til en procentisk Fejl i θ og π , der er større end 1%, men man kan paa dette Sted i Tabellen ikke gøre Regning paa en større Nøjagtighed end den, Tegningen giver. Et Blik paa Tegningen vil vise, at Damptrykskurven virkelig er ens for de her omhandlede Stoffer undtagen for H_2O , hvis Punkter snart ligge over, snart under den tegnede Kurve. Selve denne vexlende Beliggenhed, — der for Vandets Damptrykskurve antyder en meget uregelmæssig Form — i Forbindelse med den Unøjagtighed, der vides at være ved Temperaturmaalinger hos Battelli især nær kritisk Punkt, samt Vanskeligheden ved at faa Vandet befriet fra Luft, gør det rimeligt, at Afvigelserne for H_2O 's Vedkommende til Dels kan forklares ved Iagttagelsesfejl. Den her omtalte Kurve er gengivet paa en Tavle, der findes sidst i Afhandlingen. Gengivelsen er en hel Del mindre end Originalen, er kun omtrent halvt saa stor.

Tabeller til den fælles Damptrykskurve.

Tabel til Damptrykskurve I (Enhed for Tryk 10000^{mm} for Temperatur 1000^{mm}).

Stoffets Navn	Temp. i C.°	Tryk i Millim.	Temp. i nyt Maal.	Tryk i nyt Maal.
			$\frac{T_c - T}{K}$	$\frac{P_c - P}{P_c}$
C_6H_5F	10	36,11	0,49429	0,99895
Æthylformat	— 10	41,5	0,4914	0,99882
H_2O	70	230,84	0,48644	0,99844
C_6H_5F	20	59,93	0,47637	0,99825
Æthylformat	0	72,45	0,4714	0,99795
H_2O	80	352,37	0,46991	0,99762
C_6H_5F	30	95,94	0,4585	0,99718

Stoffets Navn	Temp. i C.°	Tryk i Millim.	Temp. i nyt Maal	Tryk i nyt Maal
			$\frac{T_c - T}{K}$	$\frac{P_c - P}{P_c}$
Æthylformat	10	120,35	0,4510	0,99662
H ₂ O	90	523,74	0,45339	0,99646
Æther	— 10	112,3	0,4423	0,99586
C ₆ H ₅ F	40	148,56	0,44063	0,9956
H ₂ O	100	760	0,43686	0,99474
Æthylformat	20	192,5	0,4313	0,9946
C ₆ H ₅ F	50	223,16	0,42275	0,99344
Æther	0	184,9	0,42075	0,9932
H ₂ O	110	1082,93	0,42033	0,9927
Æthylformat	30	297,5	0,4113	0,99162
C ₆ H ₅ F	60	326,02	0,40488	0,9904
H ₂ O	120	1503,44	0,40379	0,9899
Æther	10	290,8	0,3990	0,98924
Æthylformat	40	446,7	0,3912	0,98744
C ₆ H ₅ F	70	464,3	0,38701	0,9863
H ₂ O	130	2042,66	0,38726	0,98587
Æther	20	439,8	0,37744	0,98374
Æthylformat	50	649,4	0,3712	0,98175
H ₂ O	140	2724,98	0,37074	0,98158
C ₆ H ₅ F	80	645,98	0,36914	0,98094
Methylbutyrat	90	507,0	0,3696	0,9805
Isopentan	19,4	560,7	0,3595	0,97759
H ₂ O	150	3578,36	0,3541	0,97581
Æthylformat	60	917,6	0,3512	0,9742
C ₆ H ₅ F	90	879,73	0,35126	0,97405
H ₂ O	160	4633,91	0,33768	0,96867
Methylbutyrat	100	700,7	0,3503	0,97304
Propylacetat	100	723,6	0,3463	0,9715
Sn Cl ₄	120	891,4	0,3386	0,9682
Æther	40	921	0,33413	0,9660
C ₆ H ₅ F	100	1174,9	0,33339	0,96534
Æthylformat	70	1266,0	0,3311	0,96442
Methylbutyrat	110	941,00	0,3309	0,9638
Methylisobutyrat	100	956	0,3295	0,9628
Æthylacetat	90	1130	0,3256	0,9608
Vand	170	5918,65	0,32115	0,9600
Sn Cl ₄	130	1162	0,3216	0,9586
C ₆ H ₅ Cl	160	1529,3	0,3177	0,9563
Isopentan	39,3	1107	0,31700	0,95577
C ₆ H ₅ F	110	1541,3	0,31552	0,95452
Æther	50	1276	0,3125	0,95284
Methylbutyrat	120	1247	0,3116	0,95205
Æthylformat	80	1710,00	0,3111	0,95192
H ₂ O	180	7494,51	0,30463	0,94933
Æthylacetat	100	1515	0,3053	0,9475
C ₆ H ₅ F	120	1989,2	0,2976	0,94132

Tabel til fælles Damptryksskurve II (Enhed for Tryk og Temperatur 1000^{mm}).

Stoffets Navn	Temp. i C.°	Tryk i Millim.	Temp. i nyt Maal	Tryk i nyt Maal
			$\frac{T_c - T}{K}$	$\frac{P_c - P}{P_c}$
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	120	1989,2 mm	0,2976	0,9413
Methylbutyrat	130	1624 —	0,2911	0,9375
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	190	9378,81 —	0,2881	0,9366
Æthylformat	90	2266 —	0,2911	0,9363
Æther	60	1734 —	0,2908	0,9359
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	130	2529,5 —	0,2798	0,9254
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	200	11625 —	0,2716	0,9214
Æthylformat	100	2950 —	0,2710	0,9171
Æther	70	2304 —	0,2692	0,9148
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	140	3173 —	0,2619	0,9064
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	210	14275,6 —	0,2550	0,9053
Æthylformat	110	3781 —	0,2510	0,8938
Æther	80	2974 —	0,2475	0,8901
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	150	3931 —	0,2440	0,8831
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	220	17979,44 —	0,2385	0,8784
Æthylformat	120	4778 —	0,2310	0,8655
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	230	20774,64 —	0,2220	0,8595
Æther	90	3831 —	0,2259	0,8584
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	160	4816,7 —	0,2262	0,8580
Æthylformat	130	5960 —	0,2109	0,8325
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	240	25166 —	0,2055	0,8229
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	170	5841,6 —	0,2083	0,8277
Æther	100	4855 —	0,2043	0,8206
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	250	29951,49 —	0,1889	0,7975
Æthylformat	140	7348 —	0,1909	0,7935
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	180	7018,9 —	0,1904	0,7930
Æther	110	6082 —	0,1826	0,7752
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	260	35760,99 —	0,1724	0,7582
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	190	8363,5 —	0,1726	0,7534
Æthylformat	150	8964 —	0,1709	0,7481
Æther	120	7513 —	0,1610	0,7223
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	200	9890,5 —	0,1547	0,7084
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	270	49368,23 —	0,1559	0,7067
Æthylformat	160	10830 —	0,1508	0,6957
Æther	130	9155 —	0,1395	0,6617
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	280	50596,7 —	0,1393	0,6579
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	210	11617 —	0,1368	0,6574
<i>HCl</i>	4	29,8 Atm.	0,1363	0,6535
Æthylformat	170	12972 mm	0,1308	0,6355
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	290	58665,76 —	0,1228	0,6034
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>F</i>	220	13561 —	0,1189	0,6002
Æther	140	11051 —	0,1177	0,5916
Æthylformat	180	15374 —	0,1108	0,5681

Stoffets Navn	Temp. i C. °	Tryk i Millim. eller Atm.	Temp. i nyt Maal $\frac{T_c - T}{K}$	Tryk i nyt Maal $\frac{P_c - P}{P_c}$
<i>HCl</i>	13,8	37,75 Atm.	0,1080	0,5611
<i>H₂O</i>	300	67620 mm	0,1063	0,5428
<i>C₆H₅F</i>	230	15745 —	0,1011	0,5357
<i>CO₂</i>	0	34,3 Atm.	0,0996	0,5295
<i>CO₂</i>	1	35,2 —	0,0964	0,5171
Æther	150	13262 mm	0,0961	0,5069
<i>CO₂</i>	2	36,1 Atm.	0,0932	0,5018
<i>CO₂</i>	3	37 —	0,0900	0,4924
Æthylformat	190	18080 mm	0,0908	0,4920
<i>CO₂</i>	4	38 Atm.	0,0869	0,4787
<i>H₂O</i>	310	77500,71 mm	0,0898	0,4760
<i>HCl</i>	22	45,75 Atm.	0,0844	0,4680
<i>CO₂</i>	5	39 —	0,0837	0,4650
<i>C₆H₅F</i>	230	15745 mm	0,0832	0,4635
<i>CO₂</i>	6	40 Atm.	0,0805	0,4514

Tabel til Fortsættelsen af Damptrykskurve II (Enhed for Tryk og Temp. 1000 mm).

Stoffets Navn	Temp. i C. °	Tryk i Millim. eller Atm.	Temp. i nyt Maal $\frac{T_c - T}{K}$	Tryk i nyt Maal $\frac{P_c - P}{P_c}$
<i>CO₂</i>	7	41 Atm.	0,0773	0,4376
<i>CO₂</i>	8	42 —	0,0742	0,4239
Æther	160	15778 mm	0,0744	0,4169
<i>CO₂</i>	9	43,1 Atm.	0,0710	0,4088
Æthylformat	200	21160 mm	0,0707	0,4055
<i>H₂O</i>	320	88343,09 —	0,0732	0,4027
<i>CO₂</i>	10	44,2 Atm.	0,0678	0,3937
<i>C₆H₅F</i>	250	20929,4 mm	0,0653	0,3830
<i>CO₂</i>	11	45,3 Atm.	0,0646	0,3786
<i>CO₂</i>	12	46,4 —	0,0615	0,3636
<i>CO₂</i>	13	47,5 —	0,0583	0,3484
<i>CO₂</i>	14	48,7 —	0,0551	0,3319
<i>H₂O</i>	330	100219,08 mm	0,0567	0,3224
<i>HCl</i>	33,4	58,85 Atm.	0,0515	0,3157
<i>CO₂</i>	15	50 —	0,0519	0,3141
Æther	170	18671 mm	0,0528	0,3100
Æthylformat	210	24670 —	0,0507	0,3068
<i>CO₂</i>	16	51,2 Atm.	0,0487	0,2977
<i>CO₂</i>	17	52,4 —	0,0456	0,2812
<i>CO₂</i>	18	53,8 —	0,0424	0,2620

Stoffets Navn	Temp. i C.°	Tryk i Millim. eller Atm.	Temp. i nyt Maal	Tryk i nyt Maal
			$\frac{T_c - T}{K}$	$\frac{P_c - P}{P_c}$
CO ₂	19	55,0 Atm.	0,0392	0,2455
H ₂ O	340	113828,12 mm	0,0402	0,2304
CO ₂	20	56,3 —	0,0360	0,2277
CO ₂	21	57,6 —	0,0329	0,2099
Æthylformat	220	28545 —	0,0307	0,1979
Æther	180	21775 —	0,0312	0,1953
CO ₂	22	59 Atm.	0,0297	0,1907
CO ₂	23	60,4 —	0,0265	0,1715
CO ₂	24	61,8 —	0,0233	0,1523
H ₂ O	350	126923,9 mm	0,0236	0,1418
Æthylformat	225	30725 —	0,0206	0,1367
HCl	44,8	75,2 Atm.	0,0186	0,1256
CO ₂	26	64,7 —	0,0170	0,1125
CO ₂	27	66,2 —	0,0137	0,0919
Æthylformat	230	33015 mm	0,0106	0,0724
CO ₂	28	67,7 Atm.	0,0105	0,0713
Æther	190	25513 mm	0,0095	0,0672
CO ₂	29	69,2 Atm.	0,0075	0,0508
H ₂ O	360	141865 mm	0,0071	0,0408
Æthylformat	233	34435 —	0,0046	0,0324
CO ₂	30	70,7 Atm.	0,0043	0,0302

Jeg gik dernæst over til at prøve Loven om fælles Isotermefflade paa Volumet af 1st Vædske under mættet Damps Tryk og Volumet af 1st mættet Damp under samme Tryk. Det første kaldes v , det andet V , kritisk Volumet af 1st kaldes v_c .

Hvis Loven er rigtig, maa for hvilket som helst 2 Stoffer Temperatur og Volumet kunne deles i Par, for hvilke:

$$\frac{T_c - T}{K} = \frac{T'_c - T'}{K'}; \quad \frac{v_c - v}{q} = \frac{v'_c - v'}{q'} \quad \text{og} \quad \frac{V - v_c}{q} = \frac{V' - v'_c}{q'},$$

hvor de mærkede Bogstaver svare til det ene Stof, de umærkede til det andet, samt K , K' , q og q' have den tidligere angivne Betydning.

For at undersøge dette anstillede jeg ligesom ved Damptrykkets Undersøgelse en foreløbig Prøve. Hvis ovenstaaende Ligninger gælde, maa man have:

$$L(T_c - T) - L(T'_c - T') = \text{en Konstant, der er uafhængig af Temperaturen.}$$

$$L(V - v_c) - L(V' - v'_c) = \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \quad \quad \quad -$$

$$L(v_c - v) - L(v'_c - v') = \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \quad \quad \quad -$$

Young har bestemt Størrelsen af de her omhandlede Volumina for et stort Temperaturinterval og har tillige bestemt kritisk Volumen for de samme Stoffer, hvis Damptryk tidligere ere undersøgte. Disse Iagttagelser ere benyttede. For CO_2 og CS_2 foreligger der Tæthedsbestemmelser af Amagat og Battelli, af hvilke de her benyttede Volumina kunne beregnes.

Jeg beregnede nu for hvert Stof $V-v_c$ hele Temperaturrekken igennem og tillige T_c-T . Kurver tegnedes med $L(T_c-T)$ til Abscisse og $L(V-v_c)$ til Ordinaten; det viste sig for de 4 først afbildede Stoffer, at Kurverne ved parallel Forskydning kunde dække hinanden, som Teorien forlanger; jeg konstruerede da ikke flere.

Jeg forsøgte paa lignende Maade at undersøge Lovens Gyldighed for Vædskevolumina; ved de lavere Temperaturer bleve imidlertid de tegnede Kurver parallelle rette Linier, hvilket vel er i Overensstemmelse med Loven, men ikke tillader Bestemmelse af korresponderende Punkter; ved Temperaturer nær kritisk Punkt krumme alle Kurverne, men Afbildningen er her for unøjagtig til at kunne give nogen Oplysning; da nemlig v_c-v her er et meget lille Tal, vil en ringe absolut Fejl i Bestemmelserne medføre en meget stor procentisk Fejl i v_c-v . Bestemmelserne af v menes gjorte med stor Nøjagtighed. Den experimentelle Bestemmelse af v_c kan ikke direkte udføres med stor Nøjagtighed, men ved Mathias' saakaldte «Diameterlov» kan større Nøjagtighed opnaas. Denne siger: Tegner man en Kurve, hvis Abscisse er Temperaturen, og hvis Ordinaten er Middeltal af Tæthed af mættet Damp og Vædske under mættet Damps Tryk, faas en ret Linie. Ordinaten paa denne, svarende til Abscisse = kritisk Temperatur, er da kritisk Tæthed. Heraf beregnes kritisk Volumen. Hvor vanskelig den direkte Bestemmelse af denne Størrelse er, fremgaar af den Forskel, som f. Ex. Young har mellem de for Fluorbenzol, Benzol og Eddikesyre og flere andre ad de to Veje fundne Værdier; Forskellen er c. 8%.

Selv om man nu antager, at kritisk Volumen ved Hjælp af Mathias' Lov og nye Maalinger kan bestemmes langt nøjagtigere end ved tidligere Maalinger, vil det formodentlig ikke være urimeligt at antage en Fejl paa $\frac{1}{3}\%$ à $\frac{1}{2}\%$; dette vil medføre en Fejl i 2den à 3die Decimal (betydende Ziffer) i v_c-v , hvilket vil influere saa stærkt paa $L(v_c-v)$ nær kritisk Punkt, at, som ovenfor nævnt, Afbildningen ingen Oplysning giver.

Er Loven rigtig, skulle saadanne Volumina være korresponderende, der svare til korresponderende Tryk; Young har for de 26 af de her undersøgte Stoffer beregnet Molekularvolumen, svarende til den tidligere benyttede Række af Brøkdele af kritisk Tryk. Ved disse Tryk skulde man altsaa have:

$$\frac{v_c-v}{q} = \frac{v'_c-v'}{q'} \text{ eller } L(v_c-v) - L(v'_c-v') = L \frac{q}{q'} = \text{Konst.} \quad (a)$$

Kaldes Molekyltallene M og M' , faas heraf:

$$\frac{Mv_c - Mv}{Mq} = \frac{M'v'_c - M'v'}{M'q'} \text{ eller } L(Mv_c - Mv) - L(M'v'_c - M'v') = L \frac{M}{M'} \cdot \frac{q}{q'} = \text{Konst.}$$

Her betyde Mv_c , Mv , $M'v'_c$ og $M'v'$ Molekularvolumina af Stofferne, og Ligningerne vise, at ovenstaaende Ligninger (a) kunne anvendes ligesaa godt, naar v_c , v , v'_c , v' betyde Molekularvolumina; Konstanterne q og q' ere blot i dette Tilfælde saa mange Gange større end før, som Molekyltallene angive.

I det følgende vil jeg da lade v , v_c , v' , v'_c betyde Molekularvolumina, q og q' de til disse svarende Konstanter.

Jeg valgte nu samme Fremgangsmaade til at undersøge Lovens Gyldighed, som alt er anvendt for Temperatures Vedkommende.

Jeg sammenlignede alle Stoffer med Fluorbenzol, idet jeg for hvert Stof ved en hel Række Tryk bestemte $L(v_c - v) - L(v'_c - v')$, hvor de mærkede Bogstaver svare til Fluorbenzol. Det viste sig da, som Teorien kræver, at denne Differens var konstant hele Temperaturrekken igennem; nær kritisk Punkt kom der nogle Afvigelse, men her maatte det jo efter ovenstaaende ventes, at lagttagelsesfejlene maatte give sig stærkt til Kende.

Volumenkonstanten for Fluorbenzol sættes = Fluorbenzolets kritiske Molekularvolumen, og de andre Stoffers Volumenkonstant bestemtes i Forhold hertil.

Den følgende Tabel indeholder for de forskellige Stoffer $L(v_c - v) - L(v'_c - v')$ ved de Brøkdele af kritisk Tryk, der staar angivet øverst oppe.

Naar Alkoholene og Eddikesyre undtages, ses Differensen at være den samme for samme Stof ved forskellige Tryk.

Som man kunde vente, vise Alkoholene og Eddikesyre noget afvigende Forhold; for de 3 Alkoholer voxer $L(v_c - v) - L(v'_c - v')$ med Temperaturen; for Eddikesyre aftager Differensen, men Variationen er dog ikke saa stor som for Alkoholene. Grunden til dette er jo sikkert at søge i, at disse Stoffer i Vædskeform have en anden Bygning ved lav end ved høj Temperatur. Eddikesyren har endnu polymere Molekyler ved kritisk Punkt; maaske er af den Grund Variationen i Logaritmedifferensen mindre for dette Stof end for Alkoholene.

Altsaa: den følgende Tabel indeholder

$$L(v_c - v) - L(v'_c - v') = L \frac{q}{q'}$$

Naar dette Forhold er bestemt, sættes $q' = v'_c =$ Fluorbenzolets kritiske Molekularvolumen; det herved fundne q findes først i næste Tabel.

Tabel over $L(v_c - v) - L(v'_c - v') = L \frac{q}{q'}$.

Brøkdele af kritisk Tryk	0,01180	0,02241	0,08845	0,20640	0,82570	0,94360
Chlorbenzol	0,05451	0,05437	0,05469	0,05456		
Brombenzol	0,07675	0,07653	0,07686	0,07683		
Jodbenzol	0,11104	0,11080				
Benzol	9,97773	9,97777	9,97789	9,97810	9,97818	
CCl_4	0,00825	0,00807	0,00877	0,00830	(0,00886)	
$SnCl_4$	0,11589	0,11595	0,11580	0,11618		
Æther	0,01918	0,01898	0,01968	0,01999	0,01714	
Pentan	0,05812	0,05805	0,05842	0,05842	0,05231	
Isopentan	0,05267	0,05255	0,05290	0,05299	0,05247	
Hexan	0,13257	0,13239	0,13272	0,13257	0,13208	
Heptan	9,19902	9,19888	0,19928	9,19928	9,20036	
Methylformat	9,80604	0,80606	9,80628	9,80642	9,80468	
Æthylformat	9,93115	9,93093	9,93144	9,93178	9,93072	
Methylacetat	9,92853	9,92842	9,92925	9,92921	9,92996	9,92949
Propylformat	0,02511	0,02497	0,02517	0,02521	0,02606	
Æthylacetat	0,02768	0,02739	0,02745	0,02760	0,02525	
Methylpropionat	0,02152	0,02133	0,02135	0,02146	0,02158	
Propylacetat	0,10924	0,10938	0,10912	0,10925	0,10924	(0,10381)
Æthylpropionat	0,10893	0,10878	0,10850	0,10828	(0,10504)	
Methylbutyrat	0,10293	0,10267	0,10276	0,10268	(0,10538)	
Methylisobutyrtat	0,09976	0,09967	0,09952	0,09926	0,09703	
Methylalkohol	9,64446	9,64522	9,64858	9,65234	0,66830	
Æthylalkohol	9,78804	9,78876	9,79161	9,79345	9,80374	
Propylalkohol	9,90454	9,90544	9,90866	9,91072	9,91553	
Eddikesyre	9,79732	9,79688	9,79597	9,79622	9,79411	

Tabel over

Brøkdeler af kritisk Tryk	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14745	0,20640	0,29490	
Fluorbenzol	0,6421	0,6338	0,6244	0,6115	0,5932	0,5749	0,5596	0,5377	
Chlorbenzol	0,6422	0,6338	0,6242	0,6113	0,5935	0,5753	0,5596	0,5380	
Brombenzol	0,6422	0,6338	0,6241	0,6112	0,5934	0,5754	0,5597	0,5377	
Jodbenzol	0,6431	0,6346	0,6249	0,6119	0,5940	0,5754	0,5597	0,5377	
Benzol	0,6420	0,6331	0,6238	0,6110	0,5928	0,5748	0,5594	0,5381	
CCl_4	0,6422	0,6337	0,6240	0,6107	0,5924	0,5746	0,5595	0,5375	
$SnCl_4$	0,6428	0,6337	0,6244	0,6112	0,5931	0,5755	0,5599	0,5382	
Æther	0,6422	0,6334	0,6238	0,6109	0,5936	0,5761	0,5603	0,5376	
Pentan	0,6422	0,6335	0,6240	0,6111	0,5934	0,5752	0,5597	0,5383	
Isopentan	0,6422	0,6340	0,6244	0,6114	0,5937	0,5759	0,5601	0,5383	(0,5444)
Hexan	0,6424	0,6339	0,6242	0,6112	0,5935	0,5754	0,5596	0,5378	
Heptan	0,6418	0,6333	0,6237	0,6113	0,5931	0,5748	0,5595	0,5382	
Methylformat	0,6420	0,6332	0,6238	0,6109	0,5930	0,5750	0,5595	0,5383	
Æthylformat	0,6419	0,6334	0,6237	0,6109	0,5932	0,5754	0,5600	0,5385	
Methylacetat	0,6409	0,6326	0,6230	0,6104	0,5930	0,5748	0,5593	0,5377	
Propylformat	0,6418	0,6335	0,6239	0,6107	0,5929	0,5748	0,5593	0,5378	
Æthylacetat	0,6422	0,6337	0,6239	0,6106	0,5928	0,5751	0,5593	0,5375	
Methylpropionat	0,6419	0,6336	0,6239	0,6107	0,5927	0,5748	0,5592	0,5377	
Propylacetat	0,6420	0,6336	0,6239	0,6106	0,5929	0,5749	0,5592	0,5375	
Æthylpropionat	0,6423	0,6338	0,6242	0,6111	0,5926	0,5742	0,5586	0,5370	
Methylbutyrat	0,6419	0,6337	0,6239	0,6108	0,5929	0,5748	0,5591	0,5377	
Methylisobutyrat	0,6421	0,6337	0,6242	0,6111	0,5927	0,5745	0,5587	0,5373	
Kulsyre	0,6422	0,6337	0,6239	0,6106	0,5928	0,5751	0,5593	0,5375	
Svovlkulstof	0,6422	0,6296	0,6233	0,6106	0,5984	0,5751	0,5593	0,5375	

$$\frac{v_c - v}{q}$$

						Lq	q	v_c	Molekyl- vægt.
0,44230	0,58980	0,7372	0,8257	0,8846	0,9436				
0,5022	0,4637	0,4144	0,3739	0,3368	0,2865	2,43217	270,5	270,5	95,8
.....	2,48668	306,7	305,7	112,2
.....	2,50891	322,8	321,4	156,6
.....	2,54273	348,9	347,9	203,4
0,5013	0,4632	0,4142	0,3738	0,3376	0,2878	2,41012	257,1	256,3	77,84
0,5014	0,4620	0,4124	0,3701	0,3345	0,2877	2,44028	275,8	275,6	153,45
0,5011	0,4617	2,54812	353,3	350,4	259,3
0,5026	0,4651	0,4145	0,3720	0,3354	0,2814	2,45160	282,9	281,4	73,84
0,5021	0,4617	0,4126	0,3730	0,3361	2,49049	309,4	309,2	71,85
0,5030	0,4630	0,4132	0,3738	0,3355	0,2779	2,48475	305,3	306,5	71,85
0,5027	0,4633	0,4141	0,3735	0,3381	0,2812	2,56472	367,2	366,3	85,82
0,5030	0,4638	0,4147	0,3748	0,3382	0,2825	2,63153	428,8	425,7	99,79
0,5027	0,4624	0,4136	0,3723	0,3333	0,2775	2,23837	173,1	171,3	59,86
0,5032	0,4638	0,4145	0,3732	0,3368	0,2798	2,36334	230,9	228,4	73,83
0,5022	0,4634	0,4145	0,3743	0,3386	0,2864	2,36131	229,8	226,8	73,83
0,5012	0,4630	0,4143	0,3744	0,3370	0,2836	2,45728	286,6	283,7	87,80
0,5019	0,4625	0,4129	0,3716	0,3329	0,2765	2,45970	288,2	285	87,80
0,5025	0,4638	0,4147	0,3737	0,3371	0,2808	2,45362	283,5	281,1	87,80
0,5013	0,4605	0,4125	0,3736	0,3363	0,2826	2,54142	347,9	343,4	101,77
0,5011	0,4608	0,4119	0,3705	0,3346	0,2786	2,54085	347,4	342,8	101,77
0,5018	0,4623	0,4146	0,3758	0,3402	0,2836	2,53493	342,7	338,9	101,77
0,5016	0,4606	0,4109	0,3714	0,3351	0,2813	2,53178	340,2	337,3	101,77
.....	0,4726	0,4132	0,3697	0,3317	0,2898	1,97176	93,704	94,824	44
.....	2,34653	222,09	201,47	76

Tabellen paa de 2 foregaaende Sider indeholder:

I. Værdien af $\frac{v_c - v}{q}$, det ny Volumen, ved de angivne Brøkdeler af kritisk Tryk.

Denne Størrelse angiver:

- 1) Volumen i det ny Koordinatsystem af et **Grammolekyl** Vædske under mættet Damps Tryk, idet Fluorbenzolets Molekularvolumen i kritisk Punkt er sat = Fluorbenzolets Volumenkonstant.
- 2) Volumen i det ny Koordinatsystem af **1^{gr}** Vædske under mættet Damps Tryk, hvis det forudsættes, at Volumenkonstanten for Fluorbenzol sættes = det kritiske Volumen af **1^{gr}**.

II. Værdierne af Volumenkonstanterne, beregnet ud fra Fluorbenzolets kritiske Molekularvolumen samt deres Logaritmer. Den i 2) omtalte Volumenkonstant faas af de opgivne ved Division med Molekyltallene. Disse ere da opgivne. Tillige er opgivet kritisk Molekularvolumen for hvert Stof.

Alkoholerne og Eddikesyre ere ikke medtagne, da Loven jo kunde vides ikke at passe for dem.

For CO_2 har q kunnet findes, idet Amagat har opgivet Tæthed af Vædske under mættet Damps Tryk fra 0° til $31,35^\circ$. Herved er beregnet for **1^{gr}** $L(v_c - v) - L(v'_c - v')$ for en Række Temperaturer mellem 5° og 28° . Der er fundet følgende Værdier:

$$\left. \begin{array}{l} 0,88577 - 1 \\ 0,88148 - 1 \\ 0,88125 - 1 \\ 0,87764 - 1 \\ 0,87629 - 1 \\ 0,87377 - 1 \\ 0,87096 - 1 \\ 0,86787 - 1 \\ 0,88257 - 1 \end{array} \right\} \text{Middelværdien} = 0,87551 - 1.$$

$$\text{Log. Volumenkonstant} = 0,32831$$

(henført til **1^{gr}**).

$$\text{Log. Volumenkonstant } q = 1,97176$$

(henført til Grammolekylet).

For CS_2 har q kunnet findes, idet Battelli har bestemt Tæthed af Vædsken. Logaritmen af Volumenkonstanten (henført til **1^{gr}**) er fundet som Middeltal af:

$$\left. \begin{array}{l} 0,46278 \\ 0,46492 \\ 0,46946 \end{array} \right\} \text{Middeltal} = 0,46572.$$

$$Lq \text{ (henført til Grammolekylet) bliver} = 2,34653.$$

Den omhandlede Logaritmedifferens er i disse to Tilfælde ikke saa konstant, som ved de øvrige Stoffer. For CS_2 's Vedkommende skyldes det sikkert Iagttagelsesfejl (jvfr. Bemærkninger ved Temperaturkonstanten). For CO_2 skyldes Afvigelsen sikkert, at Bestemmelserne ske saa nær kritisk Punkt.

Man ser ved denne Tabel en overmaade smuk Bekræftelse paa den opstillede Teori. Værdierne af $\frac{v_c - v}{q}$ for forskellige Stoffer ved samme Tryk ere næsten fuldstændig ens. Afvigelsen fra Konstans er sikkert mindre end den, Iagttagelsesfejlene medføre; der findes ingen Gruppeinddeling af Stofferne og ingen Forbindelse mellem Volumenværdier og Molekylvægt eller Molekylbygning.

Young har for de samme 22 Stoffer, som her ere behandlede, ved de samme Brøkdeler af kritisk Tryk bestemt Forholdet $\frac{v}{v_c}$; han finder, at Afvigelsen fra Konstans er ringe, men at Stofferne gruppere sig saaledes, at Værdierne for Ætherarterne ere lavere end for Stofferne i den anden Gruppe. Om Forholdet for Ætherarterne siger han, at Afvigelsen fra Konstans er saa ringe, at v. d. Waals' Lov maa siges for dem at gælde med stor Nøjagtighed, d. e. Afvigelserne maa være mindre end de, som Iagttagelsesfejlene medføre. For nu blot at faa en Forestilling om den tilladelige Fejl paa de af mig beregnede Forhold, har jeg ræsonneret paa samme Maade som ved Temperaturbestemmelserne. Forholdet $\frac{v}{v_c} = b$; Fejlen paa dette Forhold kaldes ε , den procentiske Fejl f .

$$f = \frac{\varepsilon}{b} \cdot 100.$$

Da nu det af mig benyttede q kun er meget lidt forskelligt fra v_c , mener jeg at kunne faa en tilnærmet Forestilling om Fejlen paa $\frac{v_c - v}{q}$ ved at undersøge Fejlen paa $\frac{v_c - v}{v_c} = 1 - \frac{v}{v_c} = 1 - b$. Den procentiske Fejl er x .

$$x = \frac{\varepsilon}{1 - b} \cdot 100$$

$$x = f \cdot \frac{b}{1 - b}.$$

Ex. Ved Trykket 0,02241 er for Ætherarterne $f = \frac{100}{123}$; $\frac{b}{1 - b} = \frac{37}{63}$; heraf følger,

at $x = c. 0,48$.

Heraf skulde man altsaa have Lov til at slutte, at en procentisk Afvigelse i $\frac{v_c - v}{v_c}$ paa 0,48 ved det opgivne Tryk laa indenfor Grænserne for Iagttagelsesfejlene.

Betragter jeg for alle de 22 Stoffer, der ere undersøgte af Young, Værdierne

af $\frac{v_c - v}{q}$ ved samme Tryk, er den største procentiske Afvigelse for dem mindre end 0,23, altsaa rimeligvis fuldt tilladelig; det samme findes ogsaa ved andre Tryk.

Forskellen mellem v_c og q giver Oplysning om, hvormeget Begyndelsespunktet for Volumen skal forskydes, hvis Isotermfladen skal kunne bringes til at dække Fluorbenzolets.

Forskydningerne ses gennemgaaende at være smaa; for nogle Stoffer saa ringe, at de maaske kun fremkomme paa Grund af Iagttagelsesfejl. Forskydningens Størrelse er anført i Tabellen S. 31.

Lovens Gyldighed anvendt paa Dampvolumina ved korresponderende Tryk skulde dernæst prøves nærmere; dette skete paa et Par forskellige Maader.

Jeg forsøgte først at beregne Volumenkonstanten ud fra Dampvolumina. Jeg beregnede ved en Række forskellige Tryk $L(V - v_c) - L(V' - v'_c) = L \frac{q}{q'}$, hvor V , v_c , V' v'_c betyde Molekularvolumina, og hvor de mærkede Bogstaver svare til Fluorbenzol; denne Størrelse skulde: 1) blive konstant for samme Stof ved forskellige Tryk og 2) blive = den tilsvarende Differens for Vædskevolumina ved samme Tryk.

Ingen af Delene kunde naturligvis ventes fuldstændig bekræftet, da Volumen af mættet Damp efter Iagttagernes Sigende er meget vanskeligt at bestemme. Young siger et Sted, at Bestemmelsens Nøjagtighed «ikke kan lignedes ved» den, man kan opnaa ved Vædskevolumina.

For de tidligst undersøgte Stoffer: Benzol, dets Halogenderivater, UCl_4 , $SnCl_4$ og Æther, er der kun brugt en Metode til Bestemmelsen hele Temperaturskalaen igennem; denne Metode giver daarlige Resultater, naar Dampens Tæthed er ringe i Forhold til Vædskens (altsaa ved lavere Temperatur) og den har Ulemper nær kritisk Punkt paa Grund af Stoffets langsomme Fordampning. For de øvrige Stoffer er der brugt forskellige Metoder paa forskellige Steder af Temperaturskalaen; den samme Metode som for ovennævnte Stoffer er brugt omtrent fra Kogepunktet under Atmosfærens Tryk til omtrent 30° fra kritisk Temperatur; en anden Metode bruges nær kritisk Punkt. Der synes altsaa ikke megen Anledning til Kontrol med Metodernes Godhed; ved et Par Temperaturer kan der være opgivet Maaleresultater fra begge Metoder; de passe oftest godt sammen, men kunne dog ofte vise ret betydelige Afvigelser.

Young undersøger for de her omtalte Stoffer, hvorvidt Forholdet $\frac{V}{v_c}$ er konstant ved korresponderende Tryk. Han finder, naar han sammenligner Ætherarterne, en Afvigelse fra Konstans paa 4,5%, og mener, at den for en stor Del skyldes Iagttagelsesfejl. Forresten deler han efter Forholdets Værdi Stofferne i Grupper, Ætherarterne i en med de højeste Værdier, de øvrige i en med lidt lavere Værdier.

Det viste sig da ogsaa ved de Undersøgelser, jeg anstillede, at der

- 1) for et Stof var en ret betydelig Variation i $L(V-v_c) - L(V'-v'_c)$ ved forskellige Tryk og
- 2) at de herved fundne Værdier af $L \frac{q}{q'}$ ikke faldt nøjagtig sammen med de ved Vædskevolumina fundne, ja at Afvigelsen kunde være ret betydelig.

Hvad 1) angaar viste det sig, at for de tidligst undersøgte Stoffer var Variationen i Konstans mindst, for Ætherarterne vare Værdierne aftagende med voxende Tryk; for de sidst undersøgte: Pentan, Isopentan, Hexan, vare Værdierne stærkt svingende.

Jeg vil nu anføre en Del af Resultaterne. Under Navnet paa Stoffet anføres en Række Værdier af $L(V-v_c) - L(V'-v'_c)$; de ere fundne ved de samme Brøkdele af kritisk Tryk, som ere benyttede i de tidligere Tabeller, men det laveste Tryk, der er benyttet, er 0,01180. Den første af Værdierne i hver Kolonne svarer til dette Tryk.

$C_6 H_5 Cl$	$C_6 H_5 Br$	$C_6 H_6$	$Cl C_4$
0,05176	0,07512	9,97398	9,99198
0,05732	0,07805	9,97974	9,99789
0,05933	0,07913	9,98291	9,99840
0,05865	Middelværdi . . 0,07743	9,98316	9,99713
0,05622	Fra Vædskevol. 0,07674	9,97657	9,99551
Middelværdi . . 0,05666		9,97470	9,99876
Fra Vædskevol. 0,05451		9,97108	Middelværdi . . 9,99664
		9,96754	Fra Vædskevol. 0,00835
		9,97675	
		Middelværdi . . 9,97627	
		Fra Vædskevol. 9,97795	
Æthylformat	Propylformat	Methylpropionat	Methylisobutytrat
9,94480	0,03230	0,03633	0,10739
9,94490	0,03634	0,03541	0,10852
9,94127	0,03834	0,03721	0,11203
9,94324	0,03825	0,03596	0,10805
9,94235	0,03788	0,03439	0,10631
9,93869	0,03194	0,03284	0,10192
9,93891	0,03545	0,03414	0,09671
9,92990	0,03222	0,03274	0,08994
9,92659	0,02774	0,02663	0,09064
9,93751	0,02875	0,03303	0,09666
9,92342	Middelværdi . . 0,03392	0,01113	0,09089
Middelværdi . . 9,93742	Fra Vædskevol. 0,02511	Middelværdi . . 0,03180	Middelværdi . . 0,10082
Fra Vædskevol. 9,93117		Fra Vædskevol. 0,02145	Fra Vædskevol. 0,09961

Pentan	Isopentan	Hexan	Heptan
0,04930	0,03792	0,13572	0,21838
0,05813	0,04315	0,14286	0,21479
0,05481	0,04801	0,14504	0,21412
0,05557	0,04635	0,13943	0,21590
0,05672	0,04915	0,13770	0,21911
0,05057	0,04586	0,13318	0,21436
0,04989	0,04837	0,13109	0,21094
0,05231	0,03990	0,12637	0,20780
0,05368	0,04312	0,13085	0,21185
Middelværdi . . 0,05306	0,04691	0,13590	0,21342
Fra Vædskevol. 0,05832	Middelværdi . . 0,04487	Middelværdi . . 0,13756	0,19457
	Fra Vædskevol. 0,05258	Fra Vædskevol. 0,13255	Middelværdi . . 0,21229
			Fra Vædskevol. 0,19936

Under Talrækken for hvert Stof er anført Værdien af $L \frac{q}{q'}$, bestemt ved Vædskevolumina. Det ses, at den ikke falder sammen med Middelværdien af den ved Dampvolumina fundne; ved alle Ætherarterne er det sidstnævnte Tal det største; dog er der hertil at bemærke, at det væsentligst er Værdierne ved de lavere Tryk, der forårsage Afvigelsen; ved de højere Tryk, hvor Bestemmelserne formodentlig ere bedre, er Overensstemmelsen ret god eller i hvert Fald bedre. Hexan, Heptan, C_6H_5Cl og C_6H_5Br samt C_6H_6 give ogsaa lidt højere Værdier ved Dampvolumina end ved Vædsken; de øvrige vise det omvendte Forhold.

Da Bestemmelsen af q ved Vædskevolumina maa antages langt paalideligere end ved Dampvolumina, har jeg betragtet den som rigtig og har ved Hjælp deraf beregnet $\frac{V-v_c}{q}$, det ny Dampvolumen, for en Række korresponderende Tryk. Disse Størrelser indeholdes i den følgende Tabel. Ved det laveste af de anførte Tryk ere Bestemmelserne vistnok ret usikre.

Af Tabellen vil det ses, at Afvigelserne fra Konstans ved hvert Tryk er temmelig betydelig; den er dog mindre end den, der svarer til Afvigelsen i $\frac{V}{v_c}$ ved samme Tryk; Afvigelsen er størst ved de lave Tryk. Naar undtages $C Cl_4$, $Sn Cl_4$ — for hvilke der synes Grund til at formode ret betydelige lagttagelsesfejl — samt til Dels Isopentan, er Overensstemmelsen ved de højere Tryk ret god. Gruppeinddelingen er tydelig ved lavere Tryk, men er bortfalden ved høje Tryk.

Man kan altsaa ikke sige, at Undersøgelsen af Dampvolumina bekræfter Teorien; men paa den anden Side ere lagttagelserne paa dette Omraade saa meget usikrere end paa de

Tabel indeholdende $\frac{V-v_c}{q}$

Brøkdele af kr. Tryk	0,005898	0,01180	0,02241	0,04423	0,08846	0,14745	0,20640	0,29490	0,44230	0,58980	0,73720	0,82570	0,88460	0,94360
Fluorbenzol				54,45	27,39	16,13	11,19	7,373	4,349	2,73	1,71	1,222	0,9076	0,6266
Chlorbenzol				54,11	27,57	15,94	11,30	7,402						
Brombenzol				53,52	27,29	16,18	11,25							
Jodbenzol				54,04	27,4									
Benzol				53,07	27,14	16,20	11,32	7,462	4,336	2,71	1,683	1,193	0,9051	
CCl_4				51,77	26,38	15,75	10,94	7,185	4,223	2,671	1,659	1,166	0,8827	0,6216
$SnCl_4$				53,07	27,09	15,83	10,99	7,353	4,219	2,614				
Æther				53,96	27,18	16,01	11,09	7,341	4,336	2,724	1,688	1,204	0,9212	0,6102
Pentan				53,34	27,38	16,00	11,12	7,346	4,272	2,676	1,677	1,205	0,8979	0,5941
Isopentan				52,65	26,8	15,96	11,03	7,315	4,282	2,704	1,661	1,195	0,8958	0,5765
Hexan				54,85	28,02	16,60	11,37	7,461	4,356	2,721	1,725	1,217	0,9146	0,5986
Heptan				56,89	28,38	16,69	11,63	7,716	4,502	2,804	1,743	1,257	0,9374	0,6197
Methylformat				56,77	28,06	16,68	11,49	7,588	4,540	2,762	1,719	1,220	0,8936	0,5932
Æthylformat				56,19	28,27	16,51	11,51	7,566	4,425	2,779	1,707	1,209	0,9209	0,6155
Methylacetat				57,55	28,41	16,90	11,79	7,760	4,496	2,801	1,733	1,246	0,9453	0,6385
Propylformat				55,36	28,11	16,63	11,54	7,593	4,418	2,796	1,74	1,229	0,9152	0,5977
Æthylacetat				57,25	28,95	17,04	11,69	7,685	4,476	2,793	1,719	1,216	0,9091	0,6003
Methylpropionat				56,35	28,29	16,73	11,57	7,597	4,465	2,811	1,757	1,236	0,9321	0,6119
Propylacetat				57,37	29,05	17,21	11,96	7,809	4,517	2,793	1,741	1,234	0,9216	0,6169
Æthylpropionat				57,59	28,67	16,78	11,63	7,620	4,439	2,741	1,706	1,214	0,9188	0,6123
Methylbutyrat				55,33	28,19	16,74	11,54	7,590	4,409	2,775	1,738			0,6204
Methylisobutyrat				55,44	27,96	16,60	11,41	7,488	4,373	2,712	1,674	1,197	0,9014	0,6002

øvrige undersøgte Felter, hvor den fandtes bekræftet, at det formodentlig kan være tilladt heller ikke at betragte Resultaterne som benægtende Teoriens Gyldighed.

Gyldigheden af den opstillede Teori om fælles Isotermefflade for alle Stoffer skulde ogsaa gerne undersøges for Stofferne i Lufttilstand og Vædske-tilstand. Materialet til Undersøgelse heraf er kun ringe.

Til Undersøgelse over umættede Dampe har jeg haft til Raadighed Maalinger af Young over umættede Dampes Forhold for Hexan, Isopentan og Æther, samt for CO_2 af Amagat. Der foreligger Maalinger af Amagat for de egentlige Luftarter, men disse kunne ikke bruges til Sammenligning med ovennævnte Stoffer; dels faldt Bestemmelserne ikke

indenfor korresponderende Intervaller, og dels forelæder ikke Data til Bestemmelse af K og q . Der foreligger ogsaa Maalinger for Alkoholene, men disse kunne heller ikke bruges, da Alkoholene i den mættede Dampstilstand, hvor K og q bestemmes, ikke passe med Loven.

Tabellerne over Isopentan er udførlige og bekvemt ordnede for Interpolation. Jeg er derfor gaaet frem paa den Maade, at jeg for en given Temperatur, Tryk og Volumen af et af Stofferne Hexan, Æther og CO_2 har beregnet de efter Teorien korresponderende Størrelser for Isopentan og dernæst sammenlignet det beregnede Tryk med det ved samme Volumen og Temperatur af Tabellerne fundne.

Nedenstaaende Tabel indeholder disse Beregninger for Hexan og Isopentan.

Hexan¹⁾ og de dertil korrespon-

Hexan						Hexan ¹⁾ og de dertil korrespon-		
Volumen i Kubikem.	9	12	15	18	33	Volumen i Kubikem.	8,97	
Temp.	Tryk = p	Tryk	Tryk	Tryk	Tryk	Temp.	p bereg.	p iagtt.
170	7404	126,52
180	7686	135,98
190	7967	145,43
200	12456	8249	154,89
210	14439	13063	8507	164,35
220	16906	15184	13640	8775	173,8
230	19975	17882	15918	14230		183,3	22198	22205
240	21426	18900	16672	14812		192,78	23810	23738
250	22797	19822	17374	15385	9604	202,17	25333	25243
260	24163	20787	18101	15953		211,63	26852	26726
270	25491	21702	18784	16513	10144	221,09	28328	28165
280,45	26898	22645	19489	17049		230,97	29891	29681

¹⁾ Trans. chem. Soc. Vol. 67, 1894.

Det ses af denne, at Forskellen mellem den beregnede og iagttagne Værdi af Trykket kun i et Par Tilfælde naar 1⁰/₀, ellers kun er lidt over $\frac{1}{2}$ ⁰/₀ eller mindre. Denne Overensstemmelse maa sikkert regnes for at være overordentlig god i Betragtning af de mange Størrelser, der ere medvirkende ved Beregningen af Trykket; saaledes ere foruden *K* og *q* — til hvis Bestemmelse en Mængde Størrelser ere brugte — de kritiske Data for begge Stoffer benyttede. Den største Afvigelse (c. 1⁰/₀) findes ved Vol. 32,98 ved de 4 laveste Temperaturer. Ved den Forsøgsrække, hvoraf de ere tagne, opgives det, at Fejlen i Trykket — hidrørende fra en vanskelig bestemmelig Korrektion for Kviksølvdampenes Tryk — kan gaa op til 0,7⁰/₀. De Tryk, der i Isopentanets Tabel ere betegnede med «*p* iagtt.» ere fundne ved Interpolation som i en Logaritmetavle.

derende Værdier af Isopentan¹⁾.

Isopentan

11,84		14,98		17,91		32,98	
<i>p</i> bereg.	<i>p</i> iagtt.	<i>p</i> bereg.	<i>p</i> iagtt.	<i>p</i> bereg.	<i>p</i> iagtt.	<i>p</i> bereg.	<i>p</i> iagtt.
.....	8228	8143
.....	8541	8458
.....	8853	8766
.....	9176	9076
.....	16046	16036	14516	14477	9454	9388
18785	18864	16874	16854	15157	15112	9751	9718
19872	19974	17689	17647	15813	15753		
21002	21011	18527	18425	16460	16378		
22027	22034	19307	19204	17097	16996	10672	10582
23100	23074 (lidt >)	20115	19971 omtr.	17728	17595		
24117	24080	20874	20733	18350	18190	11273	11135
25165	25125	21657	21500	18946	18816		

¹⁾ Proceedings of the Physical Soc. of London Session 1894—1895.

$\frac{dP}{dT}$ for Hexan og de dertil korrespon-

Hexan											
Volumen i Kubikcm.	9	12	15	18	24	30	33	Volumen i Kubikcm.	8,97	8,5 9	
Temp.	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	Temp.	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$		
									bereg.	iagtt.	
180	31,8	28,2	135,98	$\left\{ \begin{array}{l} 130- \\ 140 \end{array} \right.$
190	42,4	31,9	28,1	145,35	$\left\{ \begin{array}{l} 140- \\ 150 \end{array} \right.$
200	41,1	31,7	28,2	154,89	$\left\{ \begin{array}{l} 150- \\ 160 \end{array} \right.$
210	60,7	40,7	29,5	25,8	164,35	$\left\{ \begin{array}{l} 160- \\ 170 \end{array} \right.$
220	57,7	39,2	30	26,8	173,8	$\left\{ \begin{array}{l} 170- \\ 180 \end{array} \right.$
230	97,6	73,4	59	40,4	30,3	27	183,3	$\left\{ \begin{array}{l} 180- \\ 185 \end{array} \right.$
240	145,1	101,8	75,4	58,2	40,8	31,5	28	192,78	$\left\{ \begin{array}{l} 190- \\ 195 \end{array} \right.$	170,5	198 166
250	137,1	92,2	70,2	57,3	41,1	31,3	27,9	202,17	$\left\{ \begin{array}{l} 200- \\ 210 \end{array} \right.$	161,1	168 156
260	136,6	96,5	72,7	56,8	39,8	30,1	26,6	211,63	$\left\{ \begin{array}{l} 210- \\ 220 \end{array} \right.$	160,5	164 152
270	132,8	91,5	68,3	56	39,4	30,9	27,4	221,09	$\left\{ \begin{array}{l} 220- \\ 230 \end{array} \right.$	156	165 153
280	134,6	90,2	67,5	51,3	36,5	27,3	24,5	230,97	$\left\{ \begin{array}{l} 230- \\ 240 \end{array} \right.$	158,1	163 152

derende Værdier af $\frac{dP}{dT}$ for Isopentan.

Isopentan

11,84	11 12	14,93	14 15	17,91	17 18	23,87	22 24	29,88	28 30	32,81	30 33
$\left(\frac{dP}{dT}\right)$		$\left(\frac{dP}{dT}\right)$		$\left(\frac{dP}{dT}\right)$		$\left(\frac{dP}{dT}\right)$		$\left(\frac{dP}{dT}\right)$		$\left(\frac{dP}{dT}\right)$	
bereg.	iagtt.	bereg.	iagtt.	bereg.	iagtt.	bereg.	iagtt.	bereg.	iagtt.	bereg.	iagtt.
.....	37,4	41,5 37	33,2	37 33,5
.....	49,8	53,5 47	37,5	37 33,5	33	33,5 31,5
.....	48,3	55 50,5	37,7	43 40	33,2	40 33,5
.....	71,3	71 67,5	47,8	52 46	34,7	38 34,5	30,3	34,5 32,5
.....	67,8	71 65,5	46,1	52 47	35,3	38 36	31,5	36 32,5
115	132 114	86,5	94 86	69,3	76 68	47,4	50 43,7	35,6	37,8 34,5	31,7	34,5 30,2
112	124 108	88,6	88 80	68,4	66 68	47,9	50 43,7	37	37,8 34,5	32,9	34,5 30,2
108,3	120 105	82,5	86 81	67,3	68 63	48,3	50 46	36,8	37,5 35	32,8	35 30,8
113,4	117 105	86,4	89 79	66,7	69 62	46,8	50 46	35,4	37,5 35	31,3	35 30,8
107,5	115 106	80,3	84 78	65,8	67 64	46,3	50 44,8	36,31	37,2 34	32,2	34 31,2
106	120 106	79,3	85 78	60,3	68 64	42,9	50 44,8	32,1	37,2 34	28,8	34 31,2

For Hexan og Isopentan foreligger der Bestemmelser af Størrelsen $\frac{dP}{dT}$ ved forskellige Volumina for en Række Temperaturintervaller (se foregaaende 2 Sider). Det synes mig af Interesse at sammenligne denne Størrelse for de to Stoffer i korresponderende Punkter, da den giver Retningen i et Punkt af Isotermfladen af «Isochoren» gennem Punktet, d. e. en Kurve med Koordinater P og T , idet Volumen tænkes konstant. Ogsaa her er der opgivet langt flere Bestemmelser for Isopentan end for Hexan. Jeg er da gaaet ud fra Værdierne for Hexan og har ud fra dem beregnet Værdierne af $\frac{dP}{dT}$ i korre-

Tabel over Ætherdampes Tryk og de dertil

Ætherdamp											
Volumen i Kubikem.	4	10	14	30	50	100	200	300	Volumen i Kubikem.	4,49	
Temp.	Tryk	Tryk	Tryk	Tryk	Tryk	Tryk	Tryk	Tryk	Temp.	p bereg.	p iagtt.
30	1260	860	41,34
100	2820	92,12
150	9350	6150	3280	142,8
175	10220	6620	3500	168,14
185	10600	6840	3600	178,27
190	22350	18740	6940	3680	183,34
192	22650	18960	185,37
195	7020	3710	1897	1275	188,41
197	28440	192,45	26291	26767
205	31840	24400	20250	198,54	29433	29080
210	34050	203,61	31477	30984
220	37830	26240	21240	213,75	34971	34779
223	38900	26670	21730	11970	7600	3950	1368	216,79	35960	35983
250	50260	30000	23770	244,15	46461	46351

¹⁾ Philos. Mag. 1887 Jan.—Juni.

sponderende Punkter for Isopentan og har dernæst sammenlignet disse med de af Tabellerne fundne. Ved Beregningen er jeg gaaet frem paa følgende Maade:

Tænker jeg mig konstrueret Isotermeflader med Koordinaterne Tryk, Volumen og Temperatur, angivne med Enhederne P_c , q og K og regnede ud fra det specielle Nulpunkt, kritisk Punkt, har man, idet Koordinaterne kaldes π , ω og θ :

$$\frac{d\pi}{d\theta} \text{ i et Punkt ens for alle Stoffer, hvor } \pi = \frac{P-P_c}{P_c}, \theta = \frac{T-T_c}{K},$$

korresponderende Værdier for Isopentan.

Isopentan

11,142		15,58		33,3		55,5		110,98		221,9		332,8	
p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.
.....	1165	1153	795	788
.....	2607	2615				
.....	8643	8590	5685	5697	3032	3048				
.....	9448	9410	6120	6137	3235	3262				
.....	9799	9734	6323	6314	3328	3350				
20660	20483	17324	17197	6415	6410	3402	3383				
20940	20790	17527	17380										
.....	6490	6504	3430	3430	1754	1749	1179	1181
22560	22363	18720	18418										
24260	24154	19635	19583										
24650	24450	20088	19823	11065	10900	7026	6940	3651	3598	1265	1263
27730	27667	21973	21874										

$\frac{d\pi}{d\theta} = \frac{K}{P_c} \cdot \frac{dP}{dT}$, altsaa maa denne Størrelse være ens i korresponderende Punkter. Med let forstaaelige Betegnelser faaes heraf for de her omhandlede to Stoffer:

$$\frac{K_H}{P_{cH}} \cdot \left(\frac{dP}{dT}\right)_H = \frac{K_I}{P_{cI}} \cdot \left(\frac{dP}{dT}\right)_I; \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_I = \frac{P_{cI}}{P_{cH}} \cdot \frac{K_H}{K_I} \left(\frac{dP}{dT}\right)_H.$$

Paa denne Maade ere de i Tabel Side 210—211 under Isopentan $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ bereg. betegnede Værdier fundne. Værdierne af $\frac{dP}{dT}$ variere altfor uregelmæssigt, til at man kan bruge sædvanlig Interpolation; jeg har derfor under $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ iagt. 1) anført Tabellens Værdier for denne Størrelse for det nærmest højere og nærmest lavere Volumen¹⁾, der findes i Tabellen, og for det Temperaturinterval¹⁾, hvori den beregnede Temperatur ligger. Et Blik paa Værdierne vil vise, at Overensstemmelsen maa kaldes tilfredsstillende for denne Størrelse, hvis Bestemmelse vistnok ikke gør Krav paa meget stor Nøjagtighed. I hyert Fald bemærker Young i Afhandlingen om Isopentan, at Værdierne af $\frac{dP}{dT}$ ved større Volumina end 400 synes ens ved forskellige Temperaturer: «Afvigelserne ligge i hvert Tilfælde indenfor Grænserne af Iagttagelsesfejlene», siger han, men den procentiske Afvigelse mellem Værdierne ved forskellig Temperatur ved disse Volumina er større end i den ovennævnte Tabel mellem beregnede og iagttagne Værdier. Endvidere siger Young: «Ved større Volumen end 30^{ccm} ere ved høje Temperaturer Værdierne praktisk talt identiske». Ved Temperaturer mellem 230° og 280° (de højest angivne) findes imidlertid ved nogle af disse Volumina saa forskellige Værdier som:

24,8	—27
21,5	—23,5
13	—14,2
9,67	—10,67

o. s. v. Disse Afvigelser maa vel saa kunne skyldes Iagttagelsesfejl.

Æther og Isopentan ere nu sammenlignede paa samme Maade som Hexan og Isopentan; de 2 foregaaende Sider indeholde en Tabel til Sammenligning mellem Tryk for Isopentan beregnet ud fra Iagttagelser over Æther og de direkte iagttagne Værdier for Trykket. Det ses, at her er udmærket Overensstemmelse, skønt det betragtede Interval af Temperatur og Volumina er stort. Afvigelsen mellem beregnet og iagttagen Værdi er ganske ringe, er sjældent 1 %. Lidt over 1 %, en enkelt Gang c. 2 %, findes ved Volumen 4 ved Temperaturer nær kritisk Temperatur; det benyttede Volumen er for begge

1) Anført i Tabellen med Kursiv-Tal.

Stoffer kun et Par Tiendedele Kubikcentimeter forskelligt fra kritisk Volumen; altsaa maa de Punkter, der dér ere sammenlignede, paa Isotermeffaden ligge ganske nær kritisk Punkt. Paa dette Sted er imidlertid Bestemmelserne meget vanskelige, og den benyttede Interpolationsmaade særlig unojagtig, saa at det nærmest er forbavsende, at Afvigelsen ikke er større.

Der foreligger nogle — ganske faa — Iagttagelser, der gøre det muligt at komme til at undersøge Teoriens Gyldighed for Vædske tilstanden for Æther og Isopentan; den følgende Tabel indeholder de ud fra givne Data for Ætheren i Vædskeform paa sædvanlig Maade beregnede Data for Isopentan, og Sammenstilling af beregnet og iagttagen Værdi for Trykket. Det bemærkes, at ved de benyttede Volumina varierer Trykket overmaade stærkt for en ringe Forandring i Temperatur og Volumen. Saaledes er ved Isopentan anført beregnet og iagttagen Værdi ved Volumen 2,6 og 2,7. Fra Volumen 2,5 til Volumen 2,6 aftager Trykket ved de benyttede Temperaturer 4300—5200^{mm} (15 à 16%), fra Vol. 2,6 til 2,7 aftager Trykket c. 3000^{mm} (c. 12%); en ringe absolut Fejl paa de benyttede Volumina vil altsaa medføre en stor Fejl i Trykket, men en Fejl paa nogle faa Hundredele Kubikcentimeter maa sikkert være uundgaelig, naar man betænker, at begge de kritiske Volumina ere medvirkende ved Beregningen, samt at de her betragtede Volumina ere saa smaa, at den samme absolute Fejl paa Bestemmelsen af kritisk Volumen og q her vil gøre sig langt stærkere gældende end ved større Volumina. Det maa derfor anses for godt, at Afvigelsen mellem beregnet og iagttagen Værdi ikke er større end godt 3%.

Ved sine Undersøgelser over Æther i luftformig Tilstand mente Young at have fundet en simpel Relation mellem Tryk og Temperatur ved konstant Volumen nemlig

$$p = bT - a,$$

hvor b og a kun afgang af Volumen, med andre Ord Isochorerne skulde være rette

Æther og Isopentan i Vædskeform.

Æther				Isopentan						
Volumen i Kubikem.	2,3	2,4	2,5	Volumen i Kubikem.	2,6		2,7		2,823	
Temp.	Tryk	Tryk	Tryk	Temp.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.	p bereg.	p iagtt.
185	28680	25250	...	178,27	26513	25641	23338	22990		
190	34000	30380	27920	183,34	31430	30603	28084	27356	25810	25141
192	36430	32320	29820	185,37	33680	32637	29877	29170	27566	26730

Linier. Han opgiver Værdier af $b = \frac{dP}{dT}$ ved en Række Volumina. Amagat mener ikke, at denne Relation har almen Gyldighed; han siger derom efter at have meddelt Resultatet af sine Undersøgelser over denne Størrelse for CO_2 og en Del permanente Luftarter¹⁾: «Det synes at følge af alle disse Opgivelser, at Variationen i $\frac{dP}{dT}$ stadig er meget lille, og at den bliver Nul ved tilstrækkelig høje Temperaturer og sandsynligvis ved enhver Temperatur ved tilstrækkelig store Tryk»; det sidste ses af Angivelserne for de permanente Luftarter. Young har dernæst undersøgt Forholdene i denne Henseende for Isopentan og mener derefter, at Amagat har Ret. Han siger efter en stor Række Angivelser af $\frac{dP}{dT} = b$ ved forskellige Temperaturer ved en Række konstante Volumina: «Det ses, at b er næsten, men ikke fuldstændig konstant; — Afvigelse i b fra Konstans synes at være for regelmæssige til at kunne skyldes lagttagelsesfejl. Ved Vol. $> 4,266$ og indtil 400 aftager b med Temperaturen. — Det er værd at lægge Mærke til, at Variationerne i Værdierne af b formindskes ved stigende Temperatur.»

Han giver dernæst for Isopentan en Tabel til over b , hvor der ved Volumen større end 400^{ccm} staar den konstante Værdi, mens der ved Volumina fra 2,4 til 400^{ccm} er opført Værdier for b i 2 Rækker. I den ene staar en Værdi af b , der er funden ved at trække en ret Linie, der saa nær som muligt indeholder Isochorens Punkter. I den anden Kolonne staar Værdien af b , beregnet under Forudsætning af, at Ligningen $p = bT - a$ gælder ved de 3 højeste af de benyttede Temperaturer. Det synes mig af Interesse at sammenligne Værdierne af b i denne Tabel med Værdierne af b for korresponderende Volumen for Æther, da Størrelsen af b , selv om den ikke nøjagtig giver Isochorenes Retning, dog giver en god Forestilling om denne og derigennem om Muligheden af at bringe dem til Dækning.

I den følgende Tabel er anført for en Række Volumina for Æther den af Young angivne Værdi for b , idet Young har antaget denne for at være konstant ved samme Volumen. Under Isopentan er anført i første Række den beregnede Værdi af b , i 2den Række ligeud for denne Værdi øverst den af Kurver paa ovennævnte Maade fundne Værdi, nederst den af de 3 højeste Temperaturer beregnede.

Overensstemmelsen maa sikkert regnes for god; ved de sidste store Volumina, hvor b virkelig kan betragtes som en Konstant for begge Stoffer, er Overensstemmelsen fuldstændig.

Jeg vil dernæst gaa over til at sammenligne Kulsyre og Isopentan.

Amagat har for et stort Trykinterval foretaget Maalinger af Rumfang af en Kulsyremængde ved en Række Temperaturer. Han opgiver i Tabeller Værdier af Produktet pV ved en Række forskellige Tryk og Temperaturer. Som Volumenenhed er benyttet Volumen

¹⁾ Ann. de Phys. et Chimie 1887.

$$\frac{dP}{dT} = b \text{ for } \text{\AA}ther \text{ og Isopentan.}$$

Æther		Isopentan		
Volumen	b	Korresp. Volumen	b (bereg.)	b af Tabeller
2,3	1117	2,6	1018,7	998,5 1028
2,4	1020	2,7	930,3	913 942
2,5	920,8	2,8	840,9	834,5 855
4	413,7	4,49	377,3	375 383
10	130,8	11,142	119,3	118 112,7
14	85	15,58	77,52	76,5 73,1
30	35,6	33,3	32,47	31,5 31,1
50	20,38	55,5	18,59	17,74 17,8
100	9,32	110,98	8,5	8,4
200	4,38	221,9	4,00	4
300	2,93	332,8	2,67	2,67

af den anvendte Vægtmængde ved 0° under 1 Atmosfæres Tryk. Denne Vægtmængdes Størrelse er ikke opgivet. For at kunne beregne Volumet i Kubikcentimeter af 1 gr. kan man gaa frem paa følgende Maade:

V betegner Volumet i Kubikcm. af den betragtede Vægtmængde ved Temperaturen t og Tryk p ; v_1 Volumet af samme Vægtmængde ved 0° og 1 Atm. Tryk. Af Tabellerne findes: $v = \frac{V}{v_1}$; dette Forhold ses at være uafhængigt af den benyttede Vægtmængdes

Størrelse; jeg vil da tænke mig, at den er 1^{gr.}; saa er $v_1 = \frac{1}{\delta}$, hvor δ er Tætheden ved 0° og 1 Atm. Tryk. Volumen i Kubikcm. af 1^{gr.} ved t° og p Atm. er da

$$V = \frac{v}{\delta}.$$

For Kulsyre er $\delta = 0,0019664$.

Den følgende Tabel giver paa sædvanlig Maade de Data for Isopentan, der efter Teorien skulde korrespondere til givne Data for CO_2 og Sammenstillen af beregnet og iagttagen Værdi af Trykket ved den fundne Temperatur og det fundne Volumen.

Kulsyre og de dertil korresponderende Data for Isopentan.

Kulsyre			Isopentan			
Temperatur i C.°	Tryk i Atm.	Volumen i Kubikcm. af 1gr.	Temperatur i C.°	Tryk i Millimeter		Volumen i Kubikcm. af 1gr.
				bereg.	iagtt.	
0	31	12,107	141,17	10637	10735	24,123
30	70	3,4177	185,79	24020	24166	6,784
40	40	11,742	200,67	13725	13846	23,4
40	70	4,889	200,67	24020	24080	9,721
40	100	1,571	200,67	34314	34402	3,101
80	50	11,137	260,18	17157	17353	22,187
80	100	4,437	260,18	34314	34450	8,819
80	150	2,307	260,18	51404	51469	4,57
90	50	11,727	275,04	17157	17290	23,37
90	100	4,849	275,04	34314	34473	9,641

Overensstemmelsen er ganske overordentlig god mellem beregnet og iagttagen Værdi i det her betragtede Interval, der for Isopentan omfatter Volumina 3—24 og Temperaturer 141—275°.

Det forekommer mig at være en betydningsfuld Bekræftelse af Loven, at den slaar saa godt til for to saa forskellige Stoffer, undersøgte af forskellige Iagttagere.

Tilstanden i Vædskeform har jeg kun haft Materiale til at sammenligne i 3 Punkter af Isotermeflæden. Sammenligningen følger i nedenstaaende Tabel; Overensstemmelsen er særdeles god; kun i det ene Tilfælde gaar Forskellen mellem beregnet og iagttagen Værdi op til 2%. Det er jo imidlertid for faa Tilfælde, til at man kan slutte noget sikkert om Overensstemmelsen.

Kulsyre og Isopentan i Vædskeform.

Kulsyre			Isopentan			
Temperatur i C. °	Tryk i Atm.	Volumen i Kubikcm. af 1gr.	Temperatur i C. °	Tryk i Millimeter		Volumen i Kubikcm. af 1gr.
				bereg.	iagtt.	
20	64,4	1,2713	170,92	22098	21900	2,503
30	71,5	1,607	185,79	24535	24331	3,1726
30	109	1,2713	185,79	37402	38193	2,503

Den følgende Tabel giver en Sammenligning mellem $\frac{dP}{dT}$ for CO_2 og Isopentan i korresponderende Punkter.

Gyldigheden af v. d. Waals Teori om de korresponderende Tilstande er tidligere kun undersøgt for mættet Damptilstand og i nogle Tilfælde for Vædske under mættet Damps Tryk. Først forrige Aar var der to Iagttagere, Amagat og Raveau, der forsøgte at prøve dens Gyldighed paa hele Isotermenættet for den luftformige og flydende Tilstand. Metoderne, der brugtes dertil, vare ganske ejendommelige. Amagat¹⁾ undersøgte Lovens Gyldighed for CO_2 , Æthylen, Æther og Luft. Hans Ræsonnement og Metode ere følgende: Han tænker sig tegnet Isotermenættet med Koordinater p og p_v . Hvis v. d. Waals' Teori er rigtig, maa det være muligt at faa disse til at falde sammen ved at ændre Enheden ved Kurvernes Afbildning, d. e. ved at forkorte eller forlænge dem i Retning af Axerne. Dette skulde prøves. Isotermene for 2 forskellige Stoffer fotograferedes da paa smaa

¹⁾ Journ. de Phys. 1897.

$$\frac{dP}{dT} = b \text{ for Kulsyre}$$

Kulsyre (p maalt i Atmosfærer).										
Volumen	12,19	8,4	6,611	3,906	1,607	1,2713	Volumen	24,123	Fra Tabel 24 26	
Temperatur i C.°	b	b	b	b	b	b	Temperatur i C.°	b bereg.	b iagtt.	
0—20	0,2	141—171	46,14	47 50,4 64	} lidt lavere Værdi.
20—40	0,2	0,315	0,43	4,53	156—200	46,14	46 47 44,7	
40—60	0,19	0,310	0,405	0,81	2,79	200—230	43,83	44,8 43,5
60—80	0,19	0,295	0,395	0,77	230—260	43,83	44,98 45,5	41,8 39
80—100	0,195	0,300	0,395	0,78	260—280	44,98	45,5	42,5

Glasplader (Dimensioner 1^{cm} og 2^{cm}), og disse anbragtes paa en optisk Bænk, saaledes at den ene kunde drejes i sin egen Plan og forskydes i Axernes Retninger, den anden kunde drejes om de to Axer. Et Bundt parallele Straaler sendes gennem den ene Glasplade, saa at dens Kurver projiceres paa den anden; Pladerne vælges smaa, for at Straalerne kunne regnes parallelle. Man forsøger nu, om man ved at dreje den ene Plade om Axerne og forskyde den anden (saa at Axerne og deres Projektioner dække hinanden), kan faa de projicerede, i Retning af Axerne forandrede Kurver, til at falde saaledes paa den anden Plade, at det ser ud, som om de hørte til samme Isotermesystem, som er afbildet paa denne, og som hører til et andet Stof. Amagat mener, at det er lykkedes for de 4 nævnte Stoffer.

og Isopentan.

Isopentan

(p maalt i Millimeter).

16,73	Fra Tabel 17 16		13,157	Fra Tabel 13 14		7,72	Fra Tabel 7,5 8,0		3,173	Fra Tabel 3,2 3,0		2,503	Fra Tabel 2,5 2,6		
b bereg.	b iagtt.		b bereg.	b iagtt.		b bereg.	b iagtt.		b bereg.	b iagtt.		b bereg.	b iagtt.		
72,66	71	79	99,19	102	lidt lavere Værdi.	1043	1073	960	
	71	77		104											
	76	78		92											
	72	76		98											
	66	74		102											
71,51	68	75	93,42	96	lidt lavere Værdi.	186,8	196	181	643,6	200—210°		624	708		
	69	72		95						193	178			620	722
	67	72		93						194	177			648	747
68,05	68	74	91,12	95	85	177,6	193	177	177,6	191	176	184	170		
	67	73		96										87	
	66	72		91										85	
69,02	65	70	91,2	93	lav. Værdi.	179,9	190	176	179,9	190	176	179	164		
	65	71		89											

Han opgiver intet om den Nøjagtighed, hvormed Sammenligningen kan ske. Af vedføjede Diagrammer i Afhandlingen fremgaar det, at Isotermerne $0^\circ CO_2$ og 150° Æther omtrent dække hinanden, samt at Isotermerne til 280° Æther falder temmelig nær $90^\circ CO_2$. Ellers opgives ikke, hvorledes Isotermerne til forskellige Temperaturer svare til hinanden.

Dette Resultat er en Bekræftelse paa den af mig fremsatte Theori om fælles Isotermeflade, som nu skal vises.

Jeg tænker mig valgt 3 Axer (vinkelrette paa hinanden) p Axe, pv Axe, og T Axe. Kurver tegnes med Abscisse p , Ordinat pv for T konstant, dernæst løftes de ud af (pv, p) Planet Stykket T ; man faar da en Isotermeflade. Nu tænkes Koordinatændring foretagen; først

foretages denne i (p, pv) Planet. Nulpunktet flyttes, og nye Enheder vælges; derved forandres Kurvernes Form. Dernæst flyttes Begyndelsespunktet for Temperatur, og Enheden forandres; dette har ingen Indflydelse paa Formen af Kurverne p, pv , da al Ændring sker langs Frembringere i de projicerende Cylindre.

Forskydningen i Volumennulpunktet er overordentlig ringe, saa ringe at den ved den af Amagat benyttede Afbildnings- og Sammenligningsmaade sikkert ikke vil kunne iagttages. Enhedsændringen bliver sikkert den eneste af Koordinatændringerne, der faar Indflydelse paa Isotermernes Form. Da nu Amagat fandt Teoremet om korresponderende Tilstande bekræftet ved at se paa Isotermene, er det ogsaa en Bekræftelse paa min Teori. Forskydningen i Temperatur-Nulpunktet mærkes ikke, da tilsvarende Temperaturer saa at sige ikke ere fundne. Det eneste opgivne Tilfælde 150° Æther til 0° CO_2 passer bedre med min Teori end med v. d. Waals. Efter min Antagelse svarer 150° Æther til $0,5^\circ$ CO_2 , efter v. d. Waals til 2,5.

Amagat antager nu Gyldigheden af v. d. Waals' Lov, altsaa fælles Nulpunkt for Temperaturer; at der her begaas en Unøjagtighed, kan maaske ses af, at de kritiske Konstanter, som han ud fra denne Antagelse finder af Isotermenættet for Æthylen, Æther og Luft, idet Kulsyrens betragtes som rigtige, ikke synes synderlig godt bestemte.

Raveau¹⁾ har undersøgt v. d. Waals' Lov paa Luftisotermenæt for Kulsyre og Æthylen ved at afbilde $L(p)$ og $L(v)$ som Abscisse og Ordinat i Steden for p og v ; var Loven rigtig, skulde de saaledes fundne Kurver blive parallelle, hvilket han mener at se. Af hans Bemærkninger derom kan det ses, at den Fejl, der begaas ved ikke at tage Hensyn til Volumenforskydningen, vil blive umærkelig. Han afbilder $L(v)$ saaledes, at $L10 = 200$, d. e. Enheden er 200^{mm} . En Fejl paa 1^{mm} i Afbildningen vil altsaa medføre en Fejl paa 5 i 3die Ziffer i Mantissen, hvilket svarer til en Fejl paa lidt over 1% i Volumen, hvilken Fejl er langt større end den, der i de allerfleste Tilfælde vil følge af ikke at tage Hensyn til Forskydningen i Volumennulpunktet. Altsaa ogsaa gennem hans Iagttagelser bliver Teorien bekræftet, hvad angaar Tryk og Volumen. Tilsvarende Temperaturer opgives heller ikke her.

Til Slutning vil jeg sammenfatte Resultatet af mine Undersøgelser paa følgende Maade.

I det foregaaende er ialt undersøgt 30 Stoffer. Jeg synes, at alt tyder paa, at Loven om fælles Isotermeflade gælder for de 25, idet jeg medregner HCl , fordi den fælles Damptrykskurve i det ny Maal viser, at den passer med de andre Stoffer. For de 3 Alkoholer og Eddikesyre gælder Loven ikke paa Grund af Polymerisation af Molekylerne ved aftagende Temperatur. For Vand synes den heller ikke at gælde; maaske er Grunden den

¹⁾ Journal de phys. 1897.

samme, maaske skyldes Afvigelserne for en Del lagttagelsesfejl, hvad Damptrykkurvens mærkelige Forløb synes at tyde paa.

Jeg synes, at der efter dette kan være Grund til at tro, at Loven gælder for Stoffer, for hvilke der ikke er forskellig Molekylsammenslutning paa forskellige Steder af Temperaturskalaen eller i Vædske eller Damptilstanden.

Hvis Loven gjaldt, vilde det have den Betydning, at man ud fra Maalinger for ét Stof kunde finde de tilsvarende Størrelser for et andet Stof, for hvilket de kritiske Data samt K og q ere bekendte. K vil kunne findes ud fra én nøjagtig Damptryksmaaling, f. Ex. ved Maaling af Kogepunktet under Atmosfærens Tryk. Til Bestemmelse af q fordres Kendskab til Volumen af 1st Vædske under mættet Damps Tryk, f. Ex. ved Kogepunktet under Atmosfærens Tryk.

K og q synes ikke paa nogen simpel Maade at afhænge af Molekyltal, kritiske Data eller Stoffets Art.

Exempler paa, hvorledes man, naar de omtalte Konstanter ere bestemte, ud fra Maalinger for ét Stof kan finde de tilsvarende for et andet Stof, ere jo netop i det foregaaende givne ved Undersøgelse af Forholdene for umættet Damp.

At dette kan være af Betydning, er jo umiddelbart indlysende; har man et Stof, der er let at faa rent, og som i det Hele taget ikke gør særlige Vanskeligheder for Iagttagelser, kan man bruge de Maalinger, man har gjort for dette, til at kontrollere og supplere de Maalinger, man gør for andre Stoffer.

Lovens Gyldighed vil ogsaa have teoretisk Betydning, idet den vil kunne give lidt Oplysning om Konstanterne i Tilstandsligningen for et Stof i flydende og luftformig Tilstand. Det er i Begyndelsen af denne Afhandling vist, at hvis Tilstandsligningen skal blive ens for alle Stoffer, ved at man bruger p_c , v_c og T_c som Enheder for Tryk, Volumen og Temperatur, maa den kun indeholde 3 af Stoffets Natur afhængige Konstanter. Det vides nu om Tilstandsligningen, at den — naar Begyndelsepunktet er flyttet til det Punkt, der er korresponderende til Nulpunktet for Fluorbenzol — vil kunne blive ens for alle Stoffer, hvis man som Enhed for Tryk, Volumen og Temperatur bruger de kritiske Data, regnede fra det ny Begyndelsepunkt. Dette betyder, at efter den omtalte Forskydning er der kun 3 af Stoffet afhængige Konstanter tilbage i Ligningen. Ved Forskydning i Nulpunktet for Temperatur og Volumen kunne 2 Konstanter bortskaffes; disse 2 maa da have været til Stede paa en simpel Maade — nemlig adderede til de tilsvarende Koordinater. Kaldes disse 2 Konstanter a og β , de, der bortskaffes ved Enhedsændringen, a , b og c , maa man for Tilstandsligningen have:

$$f(p, v + a, T + \beta, a, b, c) = 0.$$

Men Mulighedernes Række er jo stor endda. Der er gjort mange Forsøg paa at finde en saadan Tilstandsligning. v. d. Waals simple Form for den giver vel en Løsning af denne

Opgave, som i Hovedtræk kan passe, men som ikke har vist sig i Detailler at stemme med de experimentelle Resultater. Rose Innes har nylig søgt at danne en Tilstandsligning, der kunde passe for Isopentan og Hexan og Æther efter Youngs Maalinger. Han gaar ud fra, at man ved konstant Volumen har $p = bT - a$, hvor b og a ere Funktioner af Volumen alene. Han bestemmer saa disse Funktioners Form og Konstanter saaledes, at de tilfredsstille Youngs Maalinger. Hans Originalafhandling ¹⁾ har ikke været mig tilgængelig. Jeg synes imidlertid, at det er mærkeligt at gaa ud fra Gyldigheden af Ligningen $p = bT - a$, da baade Amagat og Young — paa Grundlag af senere Maalinger — have fundet, at b ved Temperaturer, der ikke ligge højt over kritisk Temperatur, og ved ikke meget store Volumina varierer med Temperaturen paa en saadan Maade, at man maa sige, at Variationerne vel ere smaa men dog større end lagtagelsesfejlene.

Young har ikke selv undersøgt denne Tilstandslignings Brugbarhed paa sine Forsøgsresultater, men har — som flere Gange nævnt — paa disse prøvet v. d. Waals' Teori om de overensstemmende Tilstande. Han er kommet til det Resultat, at den — (idet jeg baade her og i det følgende ikke medregner Alkoholer og Eddikesyre) — gælder for Vædskevolumina; prøver man derimod, hvorvidt $\frac{T}{T_c}$ er ens ved korresponderende Tryk, finder han Afvigelser, hvorefter han deler Stofferne i 2 Hovedgrupper: I. Benzol, dets Halogenderivater, Parafinerne, CCl_4 , $SnCl_4$ og Æther. II. Ætherarterne. Stofferne i Gruppe I vise mindst Afvigelse og regnes at passe med Loven. Stofferne i Gruppe II vise $\frac{T}{T_c}$ for stor og voxende med Molekylvægten.

Prøver jeg den modificerede Lov om overensstemmende Tilstande ved tillige at bruge forskelligt Nulpunkt, falder Gruppeinddelingen og Regelmæssigheden i Afvigelser bort; saaledes ses det af Tabellen S. 32—33, at Heptan slutter sig nærmere til de højere Ætherarter end til de 2 andre Parafiner, mens paa den anden Side Methylformat og Æthylformat slutte sig nær til Halogenderivaterne af Benzol. Afvigelserne gaa til forskellig Side ved forskellige Tryk. Forskydningen i Volumennulpunktet er ganske lille; dette stemmer med, at Young fandt, at v. d. Waals' Lov gælder for Vædskevolumina.

Det var af stor Interesse at faa at vide, hvorvidt Loven om fælles Isotermeflade ogsaa gælder for Stoffet i fast Form og i Opløsning, men foreløbig er det experimentale Materiale for ringe og usikkert til en indgaaende Undersøgelse deraf. Der er dog Fingerpeg i den Retning. Barus har ved Undersøgelse af Naphtalin ved Overgang fra fast til flydende Form under forskellige Tryk fundet, at Isotermenættets Form er analog med den, man har for Overgang fra Vædske til Dampform. En saadan Lighed for Opløsnings Vedkommende

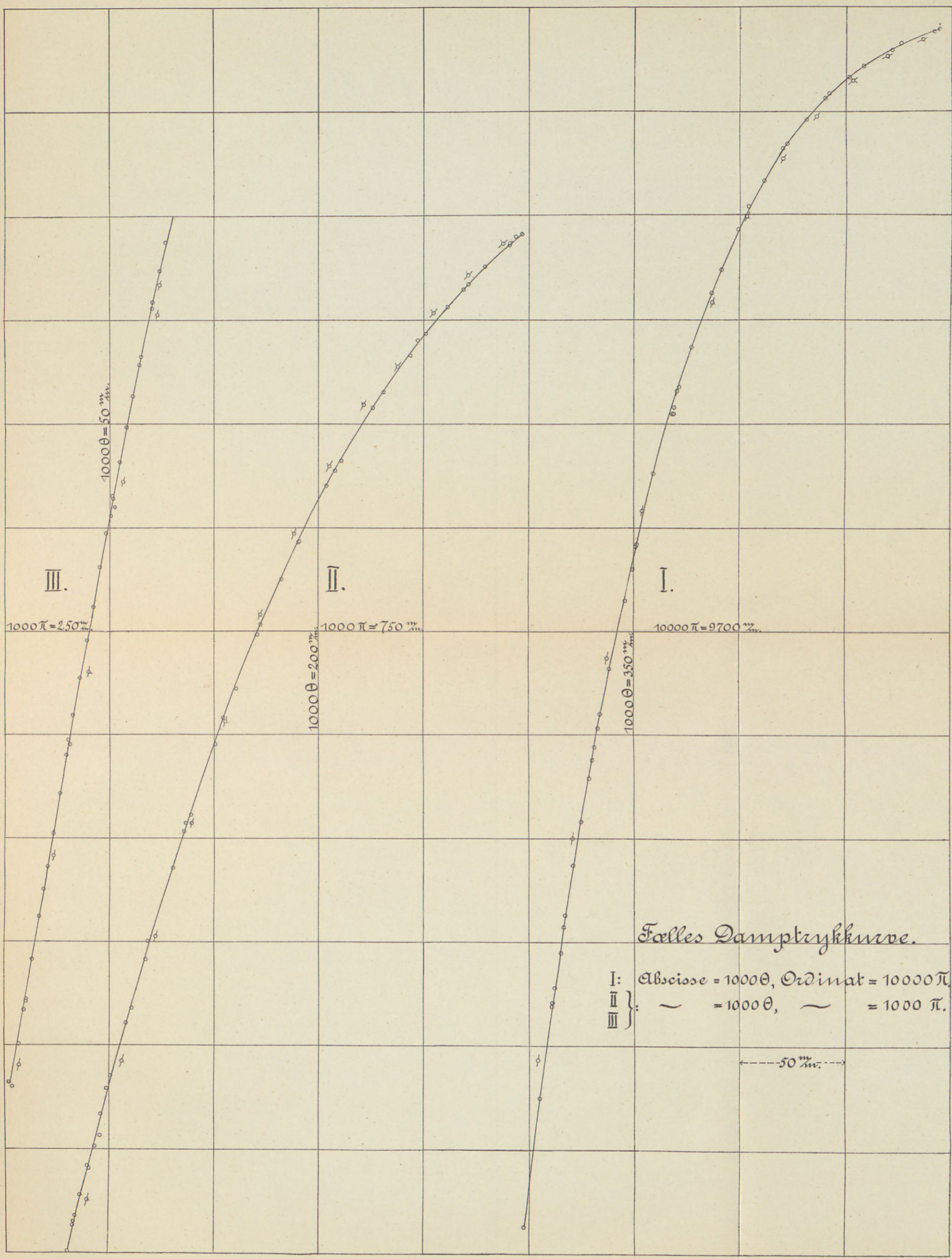
¹⁾ Proc. Phys. Soc. Vol. XV, XVI.

har Orme Massen paavist paa Grundlag af Alexejeffs Maalinger i en interessant Afhandling, der findes «Nature» 12. Febr. 1891. Men, selv om man maa indskrænke sig til, at Loven om de overensstemmende Tilstande gælder for Luft og Vædske tilstanden, er der dog noget tilfredsstillende ved paa et ret vidtstrakt Omraade at se den Enhed bag Mangfoldigheden, som den menneskelige Bevidsthed har en medfødt Trang til at forudsætte, fordi den kun derigennem kan naa til at overskue Fænomenerne.

København.

Høfden Løkke og Hof-Bogtrykker F. Dreyer.

1892



Følles Damptrykkurve.

I: Abscisse = 1000 θ, Ordinat = 10000 π
 II: ~ = 1000 θ, ~ = 1000 π
 III: ~ = 1000 θ, ~ = 1000 π

← 50 mm →