

UNDERSØGELSER OVER ISENS DAMPTRYK.

AF

SOPHUS WEBER.

At finde Sammenhængen mellem Temperaturen og den mættede Damps Tryk er en Opgave, som altid baade teoretisk og experimentelt har interesseret Fysikerne, og mange empiriske Formler har været opstillede for at give de experimentelle Data. Af disse Formler¹ skal jeg kun omtale nogle af de vigtigste, og da først den saakaldte DUPRÉ-KIRCHHOFF-RANKINE's Formel:

$$\log p = a + \frac{b}{T} + c \log T,$$

hvor p er Trykket og T den absolute Temperatur.

Denne Formels Fortrin bestaar i, at Konstanterne a , b og c har fysisk Betydning, d. v. s., at disse kan udtrykkes ved Stoffets andre fysiske Konstanter som Varmefylde, Fordampningsvarme og Molekularvægt. Teoretiske Uledelser af Formlen er gennemført af HERTZ², GIBBS³ og PLANCK⁴, alle dog under den Forudsætning, at BOYLE-MARIOTTES Lov gælder for den luftformige Fase; dette vil altsaa sige, at Formlen med de teoretiske Konstanter kun kan ventes at gælde for smaa Damptryk, medens den blot som empirisk

¹ Angaaende den meget omfangsrige ældre Litteratur henvises til Comm. from the phys. Lab. of Leiden. Suppl. Nr. 23. H. KAMERLINGH-ONNES und W. H. KEESOM: Die Zustandsgleichung.

² Wied. Ann. 13, p. 198, 1881.

³ Thermodynamische Studien, 1881.

⁴ Wied. Ann. 13, p. 535, 1881.

Formel betragtet har et meget stort Gyldighedsomraade¹. Som vi senere ser, staar den i nær Forbindelse med NERNST's Formel.

Senere har ogsaa SCHEEL² beskæftiget sig med Formlen og har anvendt den paa mættet Vanddamps Tryk.

En anden af de Damptrykformler, som har spillet en stor Rolle, er VAN DER WAALS Formel:

$$\log \frac{P_k}{P} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right),$$

hvor P_k og T_k er de kritiske Konstanter for Tryk og Temperatur for det paagældende Stof. f , der har en Værdi i Nærheden af 3 (angives i Alm. til 3.06), er dog ingen universel Konstant, men varierer dels med Stoffet og dels med Temperaturen. I et interessant Arbejde har CEDERBERG³ fundet empirisk, at f 's Temperaturafhængighed kan udtrykkes paa følgende Maade:

$$f = \alpha \cdot \beta^{\left(\frac{T}{T_k} - \gamma\right)^2}$$

og angiver samtidig Værdier for α , β og γ . Overensstemmelsen for de undersøgte Stoffer, særlig Vand og Benzol, er meget smuk.

Ved Omformning af VAN DER WAALS Formel faas:

$$\log P = (\log P_k + f) - f \cdot \frac{T_k}{T},$$

hvorved ses, at den kan opfattes som DUPRÉ-KIRCHHOFF-RANKINE's Formel, hvor sidste Led mangler.

Af senere teoretiske Arbejder over Fordampning af Stofferne skal jeg nævne et Arbejde af STERN⁴, hvor han bestemmer Damptrykket for et enatomigt fast Stof, dels fra et kinetisk og dels fra et termodynamisk Standpunkt. Den fundne Formels Udseende er, hvad Temperaturafhængigheden angaar, af samme Form som DUPRÉ-KIRCHHOFF-RANKINE's.

¹ P. JULIUSBURGER: Drud. Ann. 3, p. 618, 1900.

² Verh. d. deutsch. phys. Ges. 3, p. 391, 1905.

³ IWAR W. CEDERBERG: Phys. Z. 1914, p. 697.

⁴ O. STERN: Phys. Z. 1913, p. 629.

NERNST¹ er gaaet en anden Vej, idet han gaar ud fra CLAUDIUS-CLAPEYRON's Ligning:

$$\lambda = T \cdot \frac{dp}{dT} (v - v_o) \quad (1)$$

λ er, naar Enheden er et gr. Mol., den molekulare Fordampningsvarme (Sublimationsvarme), T den absolute Temperatur, v og v_o det specifikke Rumfang af henholdvis den luftformige og flydende (faste) Fase, p de mættede Dampes Tryk svarende til den absolute Temperatur T . Kender man nu λ , v og v_o 's Afhængighed af Tryk og Temperatur, er det muligt at bestemme p 's Afhængighed af T ved Integration af Ligning (1). Rent empirisk har NERNST for en Række forskellige Stoffer fundet, at følgende Tilstandsligning gælder:

$$(2) \quad p (v - v_o) = R \cdot T \left(1 - \frac{p}{\pi}\right),$$

hvor R er Gaskonstanten og π det kritiske Tryk; desuden fandt NERNST følgende Formel for Fordampningsvarmen λ ,

$$(3) \quad \lambda = (\lambda_o + \alpha T + \beta T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi}\right),$$

hvor α og β er Konstanter. Indføres (2) i (1) faas

$$\lambda = T^2 R \cdot \frac{d \log p}{dT} \left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

og ved Hjælp af (3)

$$\lambda_o + \alpha T + \beta T^2 = T^2 \cdot R \frac{d \log p}{dT};$$

dette giver ved Integration

$$\log p = -\frac{\lambda_o}{R \cdot T} + \frac{\alpha}{R} \log T + \frac{\beta}{R} T + J^1.$$

Sætter vi Gaskonstanten lig 1.985 og indfører alm. Logaritmer, faas

$$\log p = -\frac{\lambda_o}{4.571 T} + \frac{\alpha}{1.985} \log T + \frac{\beta}{4.571} T + J \quad (4)$$

hvor λ_o , α og β bestemmes ved den molekulære Fordamp-

¹ NERNST: Theoretische Chemie, 7. Auflage, 1913, p. 236.

ningsvarme, samt ved Varmefylderne af den luftformige og flydende (faste) Fase, idet

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c,$$

hvor c er Molekularvarmen i den flydende (faste) Fase og C_p i den luftformige Fase. J er den saakaldte kemiske Konstant, som NERNST¹ ved Hjælp af sit Varmeteorem bringer i Forbindelse med Varmetoningen ved den kemiske Reaktion.

Det har vist sig, at Størrelsen, J , den kemiske Konstant, er en Størrelse, som er karakteristisk for den paagældende Molekulsort, altsaa uafhængig af Tilstandsformen hos normale Stoffer. I Damptrykformlerne for f. Eks. fast og flydende Kulsyre² maa J , det konstante Led, altsaa være den samme. J lader sig altsaa experimentelt bestemme ved Hjælp af Damptrykformlen, og dette er allerede gjort for en Mængde Stoffer af NERNST og MÜNDEL³. Netop herved bliver Opstillingen af Damptrykformlen en vigtig Sag, da den altsaa giver en for Molekulararten karakteristisk Konstant, og da denne Konstant gør det muligt, naar man kender Varmetoningen, at beregne den kemiske Ligevægt.

Til NERNST's Formel maa naturligvis bemærkes, at den i (4) angivne Form kun gælder, naar Tilstandsligningen (2) gælder. Denne, som for smaa Tryk gaar over til MARIOTTES Lov, gælder for normale Stoffer naturligvis desto bedre, jo mindre Trykket er. Teoretisk skal man derfor vente den bedste Overensstemmelse ved lave Tryk og altsaa bestemme J ud af Maalinger af smaa Damptryk. Hvad Formlen (3) angaar, fremstiller den jo Fordampningsvarmens Afhængighed af Temperaturen, og denne synes efter de hidtil gjorte Erfaringer at kunne gengives med tilstrækkelig stor Nøjagtighed ved en anden Grads Funktion i T . For α har NERNST i

¹ Theor. Chemie, pag. 741.

² FALCK: Phys. Z. 1908, p. 433.

³ C. F. MÜNDEL: Z. f. phys. Ch. Bd. LXXXV 1913, p. 435.

en stor Række Tilfælde fundet 3.5, og man faar da den almindelige Form af NERNST's Formel:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4.571 T} + 1.75 \log T + \frac{\beta}{4.571} T + J. \quad (5)$$

Kender man imidlertid Temperaturafhængigheden af C_p og c , bør man dog indføre disse i Formlen for at gøre den saa rationel som muligt.

Da Ligningen (2) jo naturligvis støtter sig paa VAN DER WAALS Teori om overensstemmende Tilstande, kan man ikke vente, at Ligning (4) umiddelbart kan anvendes paa de Stoffer, de saakaldte anormale, som afviger stærkt fra Teorien om de overensstemmende Tilstande. Til disse hører Vandet, og Damptrykket af Vand følger da heller ikke Formel (5). En Forklaring af, at Vanddamp ikke følger den almindelige Tilstandsligning, faas i Følge NERNST¹ ved at antage, at der i Vanddamp eksisterer Dobbeltmolekuler, svarende til Ligningen



NERNST opstiller ud fra denne Forudsætning en Tilstandsligning for Vanddamp, som stemmer godt med Erfaringen, og herved igen en Damptrykformel for Vand:

$$\log p = \log \frac{1+\gamma}{2\gamma} - \frac{2936.39}{T} - 4.94 \log T + 23.44837,$$

hvor γ er Dissociationsgraden, som er lig $\frac{\delta - \Delta}{\Delta}$, naar δ er den teoretiske og Δ den observerede Værdi for Tætheden.

For Is finder NERNST Formlen:

$$\log p = -\frac{2611.7}{T} + 1.75 \log T - 0.00210 T + 6.5343,$$

som senere ved Indførelse af POLLITZER's Kvanteformel² for Isens Varmefylde gaar over til:

$$\log p = -\frac{5896.49}{T} + 4 \log T + 3 \log (e^{\frac{226}{T}} - 1) \\ + 6 \log (e^{\frac{1200}{T}} - 1) - 0.020837 \cdot 10^{-15} T^6 + 0.76876$$

¹ NERNST: Verh. d. d. phys. G. 1910, p. 313.

² NERNST: Verh. d. d. phys. G., p. 568, 1910.

Jeg skal imidlertid foreløbig henholde mig til den første Form, dels fordi de to Formler, som vi senere vil se, kun afviger meget lidt fra hinanden, og dels fordi POLLITZER's Udtryk for c for Is sandsynligvis næppe endnu har naaet sin endelige Form¹.

Endelig maa jeg henvise til O. SACKUR's² Arbejder, hvor han ud fra SOMMERFELD's Hypotese om Virkningskvantet ved Hjælp af kinetiske Betragtninger har opstillet Damptrykformler for en-, to- og treatomige Stoffer. Da Formlerne for de fleratomige Stoffer ikke stemmer saa godt med de experimentelle Data, sandsynligvis paa Grund af Usikkerheden i Beregningen af Molekulets Inertimoment, skal jeg ikke gaa nærmere ind paa disse Undersøgelser.

Af tidligere Maalinger over Isens Damptryk foreligger ikke mange. Den ældre Litteratur er omtalt og kritiseret af SCHEEL og HEUSE³, der ved Hjælp af RAYLEIGH's Hældningsmanometer har bestemt Damptrykket af Is ned til ca. — 70° C. Disse Maalinger maa gennemgaaende siges at være gode indtil — 60° C. Det synes, at de har valgt et vidt Damptryksrør af Hensyn til Indstillingstiden, og at de derved til Dels har undgaaet Fejl hidrørende fra de termiske Molekulartryk. Fejlene skyldes nærmest kun Aflæsningsnøjagtigheden, og Temperaturkonstansen af de forskellige Bade synes saaledes at have været tilfredsstillende. Med særlig Omhu er Damptrykket over Vand ved 0° C bestemt. Som Mid- del af fem Maalinger finder de

$$4.5788 \pm 0.0008 \text{ mm Hg.}$$

i fuldstændig Overensstemmelse med THIESEN og SCHEEL⁴,

¹ NERNST: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Kinetische Theorie fester Körper von W. NERNST, p. 85.

² O. SACKUR: Ann. d. Phys. Bd. 40, 1913, p. 100.

³ SCHEEL og HEUSE: Ann. d. Phys. Bd. 29, 1909, p. 723.

⁴ M. THIESEN og K. SCHEEL: Wiss. Abh. d. phys.—techn. Reichsa. 3 p. 71, 1900.

som ved 0° C har fundet Trykket over Vand til 4.5788 mm. Hg. Nu er ved Trippelpunktet, som for Systemet Is—Vand er $+ 0.008^{\circ}$, Damptrykket over Is og Vand det samme. Tager man Hensyn til Gangen af Damptrykket over Is og Vand i Nærheden af 0° C, faar man for Is ved 0° C

$$p_0 = 4.5785 \text{ mm Hg.}$$

eller at man praktisk talt har samme Damptryk i et Rør, som staar i smeltende Is, hvad enten der findes Is eller underafkølet Vand i Røret. Dette anvendes senere ved Justeringen af Varmtraadsmanometret.

NERNST¹ har i sine Undersøgelser over Vandets og Isens termodynamiske Egenskaber anvendt og diskuteret SCHEEL og HEUSE's Maalinger. Paa Grundlag af dem og i Forbindelse med en Række Maalinger, som han selv har foretaget, har han opstillet den tidligere omtalte Formel for Isens Damptryk. NERNST's Maalinger er foretaget med et følsomt Bourdonmanometer og strækker sig indtil -50° C. Overensstemmelsen med SCHEEL og HEUSE's Maalinger er tilfredsstillende. Under -60° C viser det sig, at SCHEEL og HEUSE's Værdier er mindre, end man skulde vente efter Formlen. Dette maa til Dels skyldes, at Grænsen for deres Maalenøjagtighed er ca. $3-4 \mu$ Hg., thi det, at de ikke har kendt de termiske Molekulartryk, skulde gøre de observerede Værdier for store. At Vanddampens Adsorption til Glasvæggen ogsaa her kan have spillet en Rolle, anser jeg for sandsynligt.

I Phys. Review, Januarheftet 1914, har SAUL DUSHMAN meddelt, at han har foretaget en Række Maalinger af Damptrykket over Is ved ca. -78° ved Hjælp af LANGMUIR's Manometer². Han angiver dog ingen Talværdier, men siger, at de stemmer med tidligere Maalinger.

¹ NERNST loc. cit.

² IRVING LANGMUIR: Phys. Rev. April 1913.

Ved Maalinger af smaa Damptryk vil den største Vanskelighed, som M. KNUDSEN¹ har paapeget, sandsynligvis være Korrektionen for de termiske Molekulartryk, idet denne Korrektion let kan blive af samme Størrelsesorden som selve Damptrykket. I alle de Maalemetoder, hvor Damptrykrøret med Stoffet har en anden og naturligvis lavere Temperatur end det dermed forbundne Trykmaalingsapparat, vil man paa Grund af de termiske Molekulartryk maale et større Tryk end Damptrykket. For i dette Tilfælde, som omfatter de almindelige statiske Maalemetoder, at undgaa Korrektionen for termiske Molekulartryk, vil det være nødvendigt, at Maaleapparatet har samme Temperatur som Damptrykrøret; dette vil dog i Almindelighed give saa store tekniske Vanskeligheder, at det kun nødtvungent gøres.

En anden Metode, hvorpaa man kan undgaa de termiske Molekulartryk, er at anvende Effusionen gennem et Hul, hvis Dimensioner er meget smaa i Sammenligning med Middeveljlængden. Denne smukke Metode, som er udarbejdet af M. KNUDSEN² og anvendt paa Kvægsølv, tillader en næsten ubegrænset Nøjagtighed, naar man raader over konstante Temperaturer. Da det imidlertid ikke er nogen direkte Trykmaaling, man her har med at gøre, har Metoden dog i visse Tilfælde sine Ulemper, f. Eks. er det nødvendigt at forudsætte, at Dampen af det paagældende Stof ikke er dissocieret eller associeret. Selv om dette var Tilfældet for Vanddamp, har jeg dog ikke turdet bruge denne Metode, som maa henregnes til de dynamiske, paa Grund af at Vanddamp ved lavt Tryk adsorberes stærkt til Glasvæggen. Netop paa Grund af denne Vanskelighed maa man, naar man vil arbejde med Glasinstrumenter, vælge en statisk Metode og indrette det saaledes, at man kan holde Tempe-

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 31, p. 205, 1910; Bd. 31 p. 633, 1910, og Bd. 33 p. 1435, 1910.

² MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 29, p. 179, 1909.

raturen saa længe konstant, at man kan være sikker paa, at alle Fænomener, som har med Adsorptionen at gøre, er forbi. Jeg har derfor valgt at anvende det absolute Manometer og Varmtraadsmanometret, begge konstruerede af M. KNUDSEN¹, i Forbindelse med den alm. statiske Metode, idet der samtidig ved passende Valg af Damptrykrør sørges for, at Korrektionerne for de termiske Molekulartryk gøres saa smaa som muligt². Desuden har jeg foretaget en Række Kontrolmaalinger med et Kvægsølvmanometer, som var indrettet til Aflæsning med optisk Kontakt efter K. PRYTZ³.

Varmtraadsmanometret maa naturligvis justeres for Vanddamp og anbringes derfor i Forbindelse med et Pipettesystem, som ses i Fig. 1. Af forskellige Grunde anbringes Wollastontraaden her i Midten af Beholderen. Justeringen foretages paa den Maade, at en bekendt Mængde Vanddamp, som findes i den lille Pipette p_1 , fordeles over p_1 og P_1 , idet Beholderen med Varmtraadsmanometret kaldes P_1 . Herved fremkommer der i Rummet $p_1 + P_1$ et Tryk, der er bestemt ved Vanddampens Tilstandsligning. Ved disse Justeringer var Trykket i den lille Pipette altid lig mættet Vanddamps Tryk ved 0°C , 4.579 mm, og Temperaturen af p_1 , ca. 20°C . Ved denne Temperatur er i Følge LEVY⁴ Tætheden af mættet Vanddamp lig 0.6223, medens den teoretiske Værdi er 0.6216. Afvigelsen for mættet Damp ved 20°C er altsaa 1⁰/₁₀₀. I dette Tilfælde er Trykket imidlertid kun 5 mm, hvorfor det med den her opnaaede Nøjagtighed er tilladt at regne med MARIOTTE-GAY-LUSSAC's Love som gyldige.

Som man ser af Fig. 1, bestaar Apparatet af de store Beholdere P_1 og P_2 , forbundne med den lille Pipette p_1 .

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 32, p. 809, 1910, og Bd. 35, p. 389, 1911.

² SOPHUS WEBER: Comm. from the phys. Lab. of Leiden, Nr. 137.

³ K. PRYTZ: Ann. d. Phys. 16, p. 735, 1905.

⁴ HERBERT LEVY: Verh. d. d. phys. G., p. 239, 1909.

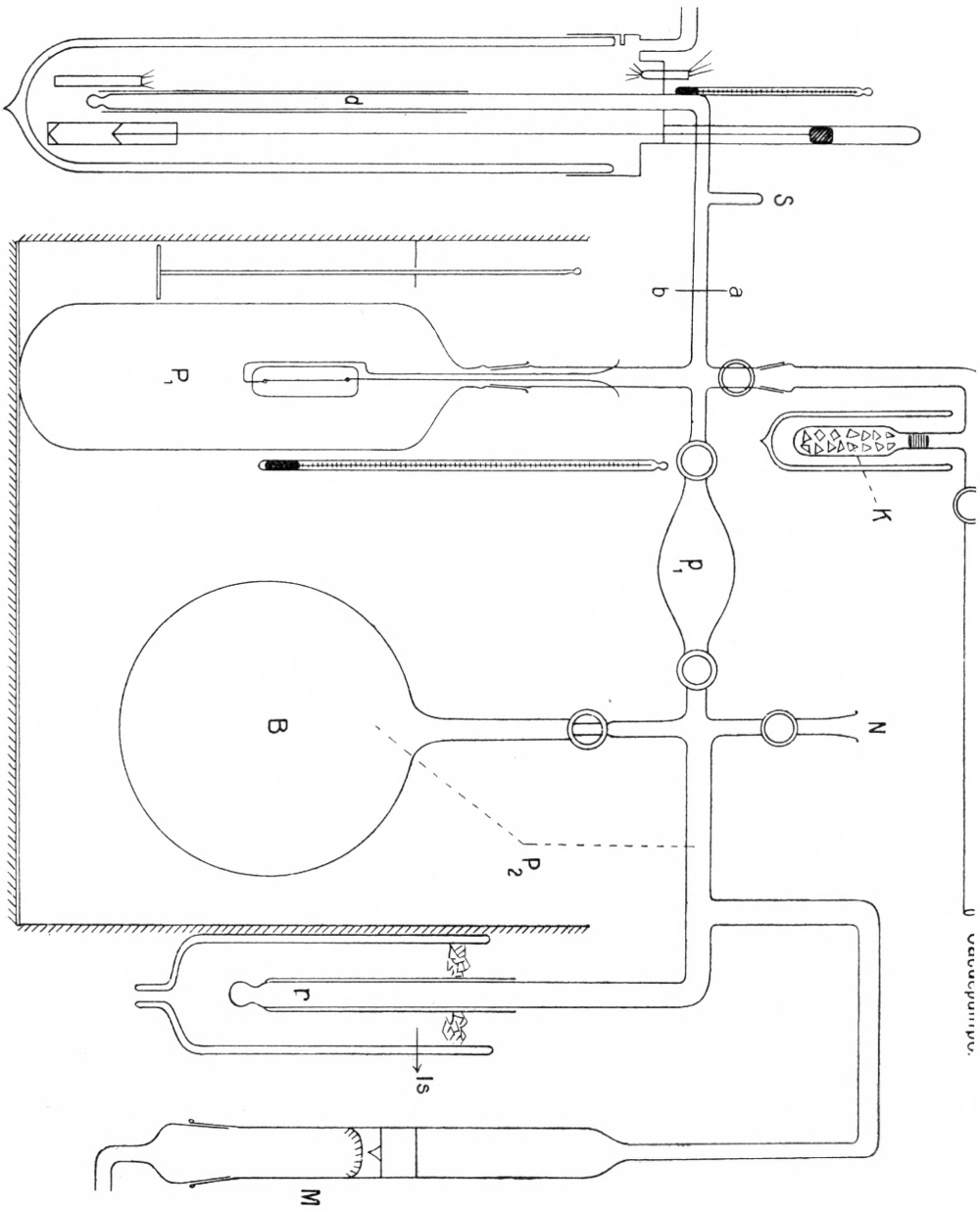


Fig. 1.

P_2 bestaar af en større Beholder B , som kan skilles fra den øvrige Del med en Hane. p_1 var udvejet med Kvægsølv og fundet til 16.966 cm^3 ved 15° C , og $B + \text{Hanegangen}$ var ved Udvejning med Vand ved 15° fundet til 1762.68 cm^3 . B var saa tykvægget, at Rumfangsforandringen for een Atmosfæres Trykforandring var forsvindende. Ved Hjælp af Manometret M og disse kendte Rumfang er det nu let at bestemme alle de andre Rumfang i Apparatet. I Forbindelse med P_2 er endvidere Damptrykrøret r og en Normalschliff N , hvorved det er muligt at forbinde P_2 med forskellige Hjælpeinstrumenter, f. Eks. Pumpe, Hjælpepipetter til Rumfangsbestemmelser, Beholder med luftfrit Vand o. s. v. P_1 staar i Forbindelse med en Gaedekvægsølvpumpe, som forpumpes med en Kapselpumpe. Foran Pumpen er indskudt et Rør med Kokusnødkul, som kan omgives med flydende Luft, hvorved et højere Vacuum end Gaedekvægsølvpumpens naas.

Af de enkelte Dele af Apparatet skal jeg først omtale Manometret M . Det ses i Fig. 2. Princippet i dette er at arbejde med een faststaaende Overflade samt en foranderlig Kvægsølv mængde. Ved Hjælp af Tregangshanen, t , kan Kvægsølv mængden forandres, saaledes at Kvægsølvoverfladen i den venstre Gren altid staar lige under Staalspidsen. Staalspidsen i højre Gren er, som man ser, bevægelig, idet den staar i Forbindelse med en Skrue, s , som ved Drejning af Schliffen, S , bevæges i den fastsiddende Møttrik, m . Ved Maalingen indstilles da den vandrette Traad i Katetometerkikkertens Okularmikrometer midt imellem Staalspidsen og dens Spejlbillede i Kvægsølvoverfladen. Paa en Invarmaale-stok, som sad mellem Grenene, og som var delt i mm, kan Højdeforskellen aflæses. Fordelen ved Manometret er den, at de to Grene med Kvægsølv er saa korte, at Temperaturforskelligheder i Kvægsølvet ingen nævneværdig Inflydelse kan faa. Aflæsningsnøjagtigheden kan regnes til ca. 3μ .

Damptrykrøret, r , var anbragt for bekvemt at kunne lave

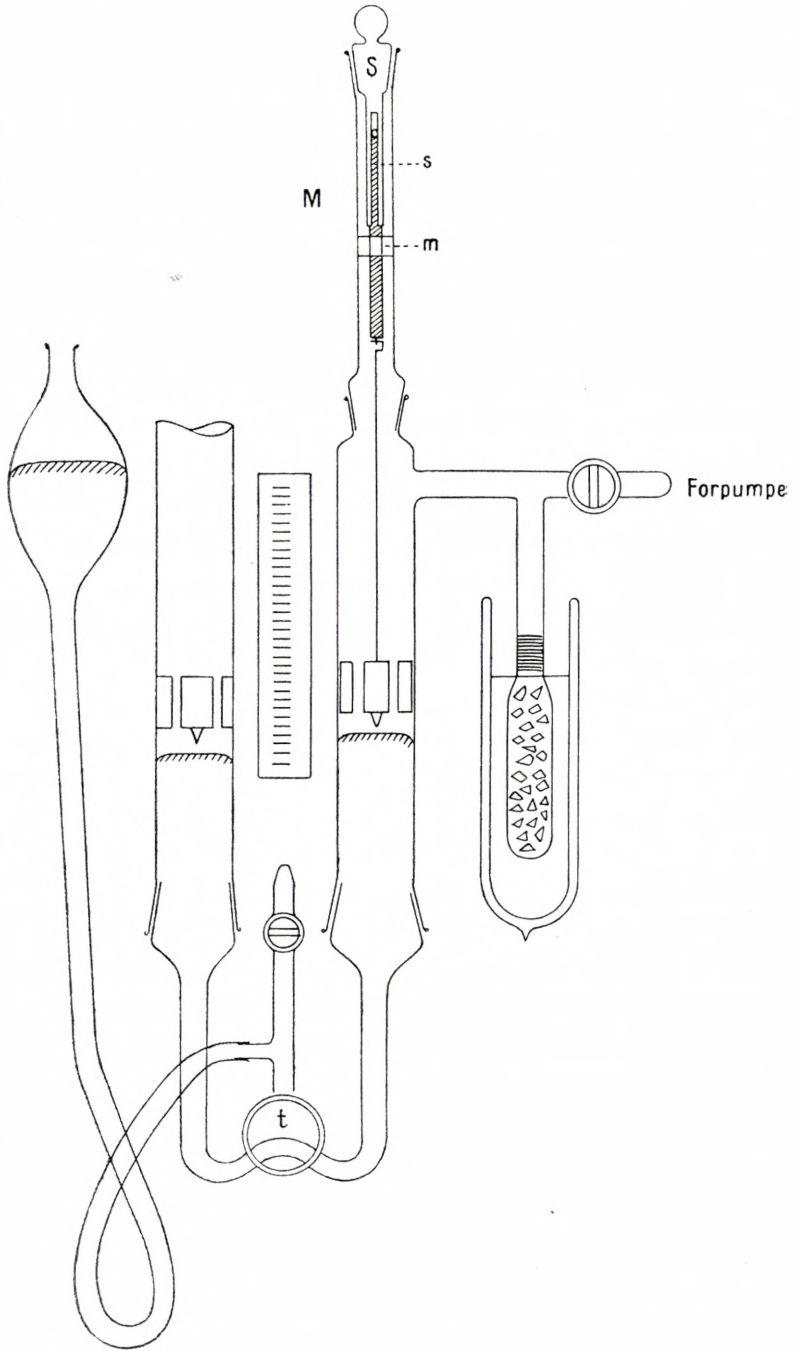


Fig. 2.

et konstant Vanddampstryk i p_1 . Luftfrit Vand destilleredes ind i r , som dernæst sættes i Dewarkarret, der fyldtes med Is. Denne var meget fint skrabet og omhyggeligt vasket med destilleret Vand. Smeltevandet kunde løbe bort gennem et Hul i Bunden af Dewarkarret. Damptrykrøret er, som man ser af Tegningen i Fig. 1 eller af Detailtegningen i Fig. 8, saaledes indrettet, at man kan være sikker paa, at Kuglen forneden har den laveste Temperatur, idet Varme tilføres langs Overfladen af Glasrøret ved Hjælp af et Kobberør, som sidder mellem de to foroven sammenblæste Glasrør. Selv om Overfladen af Badet paa Grund af Fordampning (smeltende Is eller Vædske, der koger under reduceret Tryk) skulde have en lidt lavere Temperatur, bliver paa denne Maade Kuglens dog den laveste. Gentagne Maalinger af Isens Damptryk ved 0°C gav:

4.579 mm Hg.

Under Justeringen brugtes Manometret, M , til at kontrollere, at Trykket i p_1 stadig holdt sig konstant og lig 4.579 mm. Ifølge den tidligere Diskussion er det indenfor den her opnaaede Nøjagtighed ligegyldigt, om der i Damptrykrøret findes underafkølet Vand eller Is.

Ved Hjælp af Pumpeperne og Kokusnødkulrøret i flydende Luft pumpedes Vacuum i Beholderen P_1 med Varmtraadsmanometret. P_1 bragtes ogsaa senere i Forbindelse med et absolut Manometer, som ligeledes justeredes med Pipettesystemet. Da der, som man ser, er flere Haner i Systemet, og da det naturligvis under Justeringen med Vanddamp er umuligt at holde et Rør, f. Eks. d , afkølet til flydende Lufts Temperatur for at udfryse Dampene fra Hanefedt, har jeg maalt Trykket af de Dampene, som Fedtet afgav.

For at faa et godt Vacuum, selv med Haner, anvendte jeg »destilleret Hanefedt«, \varnothing : en Blanding af Voks og Svinefedt, som i en lang Tid under stærk Afpumpen, f. Eks. med GAEDE's Pumpeaggregat eller Kul i flydende Luft, har været

opvarmet til 170° — 200° . Naar Hanerne og Schlifferne, som kun smurtes paa den øverste Halvdel, blev smurte med dette, og Apparatet dernæst henstod under stadig Pumpning i ca. fem Døgn, afgav Hanefedt saa godt som ingen Damp mere. Saa længe Hanen til Kulrøret i flydende Luft stod aaben, var Trykket ca. 0.02 Dyn./cm^2 . Lukkedes Hanen, steg Trykket i Løbet af kort Tid til 0.08 Dyn./cm^2 for derefter at holde

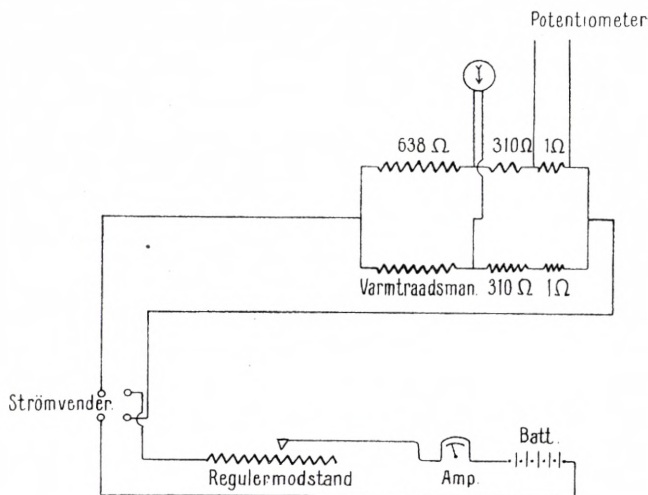


Fig. 3.

sig konstant¹. Da det ved Varmtraadsmanometret kun drejer sig om Differensmaalinger, kommer dette Tryk ikke i Betragtning. Det kaldes i Tabellerne 0.

Varmtraadsmanometret bestod af en Wollastontraad, som var udspændt i en Glasramme og loddet med Sølv til tykke Platintraade. Modstanden ved 0° C var 506.33Ω , og Modstandens Temperaturkoefficient mellem 0° og 100° C 0.002426 . Det anbragtes, som man ser i Fig. 3, som den ene Gren i en Wheatstones Bro. Naar Broen er i elektrisk Ligevægt, er Manometrets Modstand 638Ω , hvilket svarer til en Middeltemperatur af

¹ Hanerne maa naturligvis nu drejes med yderste Grad af Forsigtighed.

Traaden paa 107.20° C. Strømstyrken gennem Varmtraadsmanometret maales ved Hjælp af et termokraftfrit Kompensationsapparat (Potentiometer) fra Wolff; som Maal for Trykket tages Varmaefgivelsen pr. Grad, naar Wollastontraadens Middeltemperatur er 107.20° C og Vandbadets ca. 20° C, idet denne Temperatur holdtes konstant ved Hjælp af en Termostat.

Justeringen foretages paa den Maade, at P_1 pumpes lufttom, medens Trykket i p_1 indstilles paa 4.579 mm Hg. Trykket i $P_1 + p_1$ skulde nu ved Hanens Aabning blive 60.94 Dyn./cm^2 . Det viste sig imidlertid, at Vanddampen adsorberes til Glasvæggene, saaledes at den nødvendige elektriske Energi til at holde Varmtraadsmanometret paa Middeltemperaturen 107.20° C blev mindre og mindre. Som Eksempel paa Adsorptionen skal jeg anføre følgende Maalinger af Adsorptionen til »Geräteglas«. Begyndelsestrykket i P_1 var ca. 0.06 Dyn./cm^2 , og Tabellen giver Trykkets Afhængighed af Tiden, efter at første Pipette var ind-

ført.	Tid	$p \text{ Dyn./cm}^2$	Tid	$p \text{ Dyn./cm}^2$
	0 m 00 sec	[60.94]	21 m 00 sec	37.29
	4 00	39.15	27 00	37.03
	7 00	38.48	29 30	36.94
	8 25	38.26	35 00	36.77
	10 45	37.93	41 00	36.64
	13 00	37.77	45 30	36.56
	14 35	37.64	51 00	36.47
	16 40	37.53	55 00	36.39
	18 10	37.43		

I Fig. 4 ses en grafisk Fremstilling. Tiden i Minutter er Abscisse og Trykket i Dyn./cm^2 Ordinat. Trykket falder i Begyndelsen umaadeligt stærkt for senere at aftage ganske langsomt, indtil Trykket efter ca. 1 Times Forløb er faldet til sin halve Værdi. Geräteglasset har imidlertid den store Fordel, at Adsorptionen er praktisk talt forbi med den tredje Pipette, altsaa ved ca. 200 Dyn./cm^2 , samt at det afgiver den adsorbereede Vanddamp meget hurtigt igen ved Udpumpning. Desuden er Adsorptionen ogsaa betydelig mindre hos Geräteglasset end hos de andre alm. kendte Glassorter.

Hvis vi betragter Tabellen nærmere, ser vi, at Trykket i Begyndelsen falder umaadelig stærkt, og nogen simpel Lovmæssighed mellem den adsorberede Mængde og Tiden har

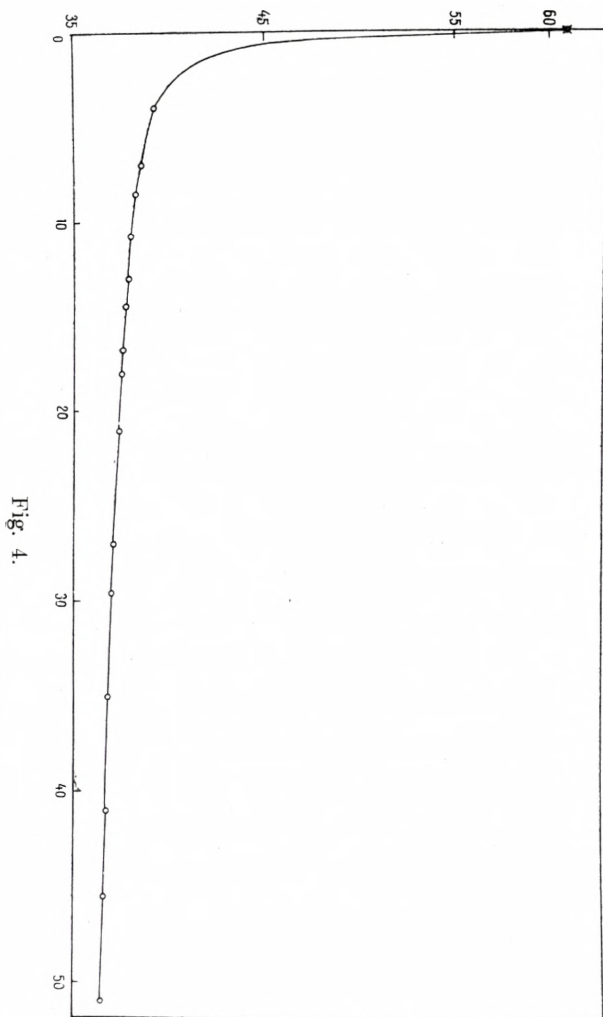


Fig. 4.

jeg ikke kunnet finde. Den Vægtmængde Vanddamp, som adsorberes af Overfladen, hvis Størrelse er ca. 1250 cm^2 , er, da Beholderens Rumfang er 1681 cm^3 , lig

$$1681 \rho_0 \cdot \frac{273.1}{291.4} \cdot 24.55 = 3.07 \cdot 10^{-5} \text{ gr eller } 2.46 \cdot 10^{-8} \text{ gr/cm}^2,$$

idet ρ_0 er Vanddampenes Vægtfylde ved 0° C og et Tryk paa 1 Dyn./cm^2 .

Efter den første Pipette indførtes, da Adsorptionen praktisk talt var forbi, en ny. Trykforløbet ses i følgende Tabel:

Tid	$p \text{ Dyn./cm}^2$	Tid	$p \text{ Dyn./cm}^2$
0 m 00 sec	[96.52]	11 m 40 sec	92.24
4 00	93.08	16 00	91.93
5 10	92.90	18 15	91.83
6 00	92.79	24 30	91.56
7 35	92.60	26 30	91.48
9 40	92.39	34 02	91.38

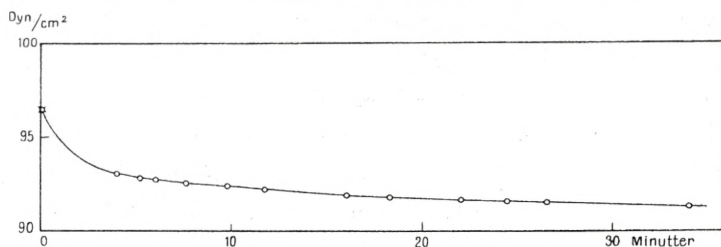


Fig. 5.

I Fig. 5 ses en grafisk Fremstilling. Trykket falder ogsaa her i Begyndelsen ret stærkt, og af Kurven fremgaar, at det endnu for dette Tryk vilde være umuligt at extrapolere til Trykket svarende til Tiden 0. Efter at Adsorptionen er færdig, findes her den adsorbereede Mængde lig

$$1681 \rho_0 \cdot \frac{273.1}{291.4} (121.26 - 91.38) = 3.75 \cdot 10^{-5} \text{ eller } 3.00 \cdot 10^{-8} \text{ gr/cm}^2$$

Trykket svarende til Indlukningsøjeblikket for den tredje Pipette kan imidlertid med Sikkerhed extrapoleres til Tiden 0, idet Adsorptionen her er temmelig ringe.

Ved et Tryk af 902.7 Dyn./cm^2 findes den adsorbereede Mængde til

$$1681 \cdot \rho_0 \cdot \frac{273.1}{291.5} \cdot 44.5 = 5.55 \cdot 10^{-5} \text{ eller } 4.44 \cdot 10^{-8} \text{ gr/cm}^2$$

Tilvæksten for de senere Pipetter er altsaa forsvindende,

svarende til, at Adsorptionen praktisk talt er forbi med Indførelsen af tredie Pipette eller et Tryk paa ca. 200 Dyn./cm^2 .

Thüringerglasset har jeg ogsaa undersøgt ret indgaaende, men hos det er Adsorptionen langt stærkere end hos Gerätglasset og ophører først ved et langt højere Tryk. En Opvarmning af Beholderen til 100°C forandrer ikke Adsorptionen kendeligt. Ved højere Temperatur forandres Adsorptionen dog stærkt.

Da det saaledes havde vist sig, at Gerätglasset havde ret store Fordele, besluttede jeg mig til at bruge det ved Forsøgene, og Størstedelen af Glasapparatet lavedes da af Gerätglas, idet jeg dog bibeholdt det ovenfor omtalte Kvægsølvmanometer, som var lavet af Thüringerglas; Gerätglas er jo kun nødvendigt i de Dele af Apparatet, der er indrettet til smaa Tryk. Thüringer- og Gerätglas kan sammenblæses ved Hjælp af et Par andre Glassorter (Jena- og Resistensglas), men her var Forbindelser med Schliff tilfredsstillende. En anden Fordel, som Gerätglas har overfor Thüringerglas, er den, at Vand ikke opløser det saa stærkt som Thüringerglas. Dette paavises let ved, at den elektriske Ledningsevne af Vand holder sig langt bedre i Gerätglas end i Thüringerglas.

Gerätglasset har dog ogsaa mindre heldige Sider, idet det ikke er let at forarbejde i Blæseflammen. Det er dels noget mere tungt smelteligt end Thüringerglasset, men det synes ogsaa, at det glødende Glas er mere sejt. Overfladespændingen af det glødende Glas synes meget betydelig, idet et lille Hul i Glasset i Almindelighed ikke flyder sammen, men derimod bliver større. En anden Ulempe er den, at Sammenblæsningsstedet af to Stykker Gerätglas viste sig meget følsomt for en lille Urenhed. Det kan vel sammenblæses og er ogsaa øjeblikkelig tæt, men ofte springer det da paa Sammenblæsningsstedet en Uge senere. Sørges man imidlertid altid for at smelte friske Overflader sammen og

at undgaa Luftblærer, har det ingen Vanskelighed at anvende Gerätéglass som Brugsglas.

Justeringen af Varmtraadsmanometret foretages, som tidligere berørt, da paa den Maade, at der i den lille Pipette stadig holdes et konstant Tryk, som er lig med Vandets Damptryk ved 0° C, og at disse Pipetter indføres i Beholderen med Varmtraadsmanometret. Svarende til hver Pipette maales da (sml. Fig. 3) den elektriske Energi, som afgives fra Traaden, naar denne stadig holdes paa Middelttemperaturen 107.20° C, og naar Omgivelsernes (Vandbadets) Temperatur holdes paa 20° C. Forsaavidt Apsorptionen ikke er færdig, bestemmes naturligvis en Kurve, som Fig. 4 og 5, hvorved man kan extrapolere til Tiden 0 eller Indlukningsøjeblikket.

For at støtte og kontrollere Justeringerne med Vanddamp (flere er bleven foretagne for stadig at kontrollere Varmtraadsmanometret) justerede jeg ogsaa Manometret med Ilt, som det ses i Tabel 1. I Kolonne 1 er Pipettens Nummer, i 2 Trykket p , i 3 E , som ved Multiplikation med $^{688}/_{4.2}$ giver den afgivne Varmemængde i gr cal. pr. Grads Temperaturforskel, i 4 $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ og i 5 Middetrykket \bar{p} for det Interval, i hvilket $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ gælder. Afsættes \bar{p} som Abscisse og $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ som Ordinat, faar man en ret Linie. Dette gælder ogsaa for de observerede Værdier af $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ for Vanddamp, Tabel 3. Man faar herigennem en simpel Metode til for 1. og 2. Pipette at bestemme den Værdi, som man egentlig skulde have for $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ svarende til første og anden Pipette. Derved er de to Værdier, svarende til Tiden 0 i Tabellerne for Glasvæggenes Adsorption af Vanddamp, bestemt. Justeringen med Vanddamp, som holdt sig uforandret under alle Forsøgene, ses i Tabel 3.

Som omtalt er de to første Værdier $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ i Tabel 3 extrapolerede, men vi kan kontrollere Værdierne af $\frac{\Delta p}{\Delta E}$ og vise,

at de er rigtige. Den Varmemængde, som ved den elektriske Opvarmning udvikles i Traaden pr. Sek., kalder vi Q . Den er i gr. cal. lig $\frac{638}{4.2} E$. Denne Varmemængde ledes bort, dels gennem Overfladen af Traaden og dels gennem Enderne af Traaden. Lad de dertil svarende Varmemængder være betegnede ved Q_1 og Q_2 . Vi har da:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

M. KNUDSEN¹ har nu vist, at følgende Relationer mellem Q , Q_1 og Q_2 eksisterer

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{cx^2}{1 - \frac{1}{x} Tgx}, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = cx^2 \quad \text{og} \quad \frac{Q_2}{\Delta t} = cx^2 \frac{\frac{1}{x} Tgx}{1 - \frac{1}{x} Tgx}.$$

I disse Ligninger er Δt Forskellen mellem Traadens Middeltemperatur og Omgivelsernes (Vandbadets) Temperatur, medens c er bestemt ved Ligningen:

$$c = 4 \frac{A}{L} \cdot z,$$

hvor A og L er Traadens Tværsnit og Længde, og z Wollastontraadens Varmeledningsevne. Tgx er den hyperbolske Tangens af x . Af den observerede Varmemængde Q beregnes Q_1 .

I Tabel 2 ses saaledes Justeringen af Varmtraadsmanometret for Ilt korrigeret for Tabet gennem Enderne, idet $\frac{A}{L}$ er bestemt af den elektriske Ledningsmodstand. Man ser i Tabel 2, at $\frac{\Delta Q_1}{\Delta p} \cdot 10^6$ er konstant ved lave Tryk, svarende til at Varmeledningen i Luftarten her, hvor Middelvejlængden er stor i Forhold til Wollastontraadens Diameter, er ligefrem proportional med Trykket², eller lig med $a\varepsilon p$, hvor a er Accommodationskoefficienten, p Trykket og ε den molekulare Varmeledningsevne. Ved højere Tryk ses $\frac{\Delta Q_1}{\Delta p}$ at aftage, svarende til at Middelvejlængden vokser og bliver sammenlignelig med Wollastontraadens Diameter.

¹M. KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 34, p. 628, 1911.

²M. KNUDSEN: loc. cit.

I Tabel 4 ses ligeledes Justeringen for Vanddamp, naar den er korrigeret for Afledningen gennem Enderne af Traaden. Ogsaa her er $\frac{\Delta Q_1}{\Delta p}$ ved de lave Tryk konstant, for ved højere Tryk, naar Middelvejlængden bliver sammenlignelig med Diametren af Wollastontraaden, at aftage.

Af disse Tabeller finder vi,

$$\text{for Ilt } \frac{\Delta Q_1}{\Delta p} \cdot 10^6 = 0.02275 = (a\varepsilon)_{O_2} \cdot \text{const.}$$

$$\text{og for Vanddamp } \frac{\Delta Q_1}{\Delta p} \cdot 10^6 = 0.03774 = (a\varepsilon)_{H_2O} \cdot \text{const.}$$

ε for Ilt er¹ $2.803 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}}$ og findes for Vanddamp lig $3.798 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}}$, naar $\frac{c_p}{c_v}$ med R. COHEN² for Vanddamp sættes lig 1.287.

$$\text{Heraf findes } \frac{a_{H_2O}}{a_{O_2}} = 0.932$$

For en Wollastontraad fandt M. KNUDSEN³ for Brint $a = 0.35$. Denne Ruhedsgrad af Overfladen svarer til⁴ $a = 0.83$ for Ilt, hvorfor a for Vanddamp for den samme Ruhedsgrad bliver 0.77.

Ved højere Tryk, hvor Forholdet mellem Wollastontraadens Diameter og den fri Middelvejlængde bliver større, bliver $\frac{\Delta Q_1}{\Delta p}$ mindre. I dette Omraade kan, som M. KNUDSEN⁵ har vist, Varmeafgivelsen ved Trykket p , Q_p , skrives:

$$Q_p = Q_\infty \left(1 - e^{-\frac{a\varepsilon}{Q_\infty} \cdot p}\right) \text{ pr. cm}^2 \text{ og pr. Grad Celsius.}$$

Ved Differentiation faas

$$\frac{\partial Q_p}{\partial p} = a\varepsilon e^{-\frac{a\varepsilon}{Q_\infty} \cdot p},$$

eller da jeg ikke kender Overfladens Størrelse:

$$\frac{\partial Q_p}{\partial p} = \text{const.} \cdot a\varepsilon e^{-\frac{a\varepsilon}{Q_\infty} \cdot p}$$

¹ M. KNUDSEN: loc. cit., p. 607.

² R. COHEN.

³ loc. cit., p. 632.

⁴ M. KNUDSEN: loc. cit., p. 645.

⁵ loc. cit., p. 637.

Herved findes, da $\frac{(a\varepsilon)_{O_2}}{(a\varepsilon)_{H_2O}}$ jo kendes:

$$\frac{Q_{\infty H_2O}}{Q_{\infty O_2}} = 1.03 = \frac{\kappa_{H_2O}}{\kappa_{O_2}},$$

hvor κ er den sædvanlige Varmeledningskoefficient af Luftarten. Sættes κ for Ilt = 0.00005694, faas

$$\kappa \text{ for Vanddamp} = 0.00005865.$$

Tabel 1.

Justering af Varmtraadsmanometret med Ilt.

Temp. af Wollastontraaden 107.20 ° C. (638 Ω) · Temp. af Badet 18.23
 „ „ Stuen 20.3

Nr.	p Dyn./cm ²	$E = \frac{t^2}{4t} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta p}{\Delta E} \cdot 10^{-8}$	\bar{p}
0	0	0.43134	63.01	12.05
1	24.09	0.81358	63.37	35.91
2	47.72	1.18651	63.84	59.32
3	70.91	1.54965	64.32	82.88
4	93.65	1.90325	63.60	104.81
5	115.96	2.25410	64.85	126.91
6	137.85	2.59146	64.86	148.59
7	159.32	2.92252	64.99	169.86
8	180.39	3.24669	64.97	190.73
9	201.06	3.56479	65.81	211.20
10	221.35	3.87542	65.36	231.30
11	241.25	4.18004		
0	0	0.4335	64.23	111.5
1	223.0	3.9061	67.32	332.4
2	441.8	7.1561	70.11	549.2
3	656.5	10.2179	72.71	761.8
4	867.0	13.1130	75.41	970.3
5	1073.6	15.8515	77.94	1174.9
6	1276.2	18.4511	80.67	1375.6
7	1475.0	20.9154		

Tabel 2.

Justering for Ilt korrigeret for Afledning gennem Enderne.

$$4 \frac{A}{L} \cdot x = 1.446 \cdot 10^{-8} = c, \quad x = 0.137, \quad Q = \frac{638}{4.2} \cdot \frac{t^2}{\Delta t}$$

p , Dyn./cm ²	Δp	$\frac{Q}{c}$	$\frac{Q_1}{c}$	$\frac{\Delta Q_1}{\Delta p} \cdot 10^6$
0		45.313	38.137	0.02258
24.09	24.09	85.467	75.763	0.02281
47.72	23.63	124.643	113.048	0.02271
70.91	23.18	162.791	149.561	0.02280
93.65	22.74	199.936	185.322	0.02308
115.96	22.31	236.793	220.930	0.02267
137.85	21.89	272.233	255.245	0.02274
159.32	21.47	307.011	289.010	0.02305
180.39	21.07	341.065	322.605	0.02242
201.06	20.67	374.481	354.648	0.02267
221.35	20.29	407.113	386.457	0.02268
241.25	19.91	439.113	417.675	
0		45.44	38.26	0.02278
223.0	223.0	410.35	389.61	0.02209
441.8	218.8	751.76	723.86	0.02130
656.5	214.7	1073.41	1040.16	0.02058
867.0	210.6	1377.55	1339.95	0.01940
1073.6	206.5	1665.23	1623.94	

Tabel 3.

Justering af Varmtraadsmanometret med Vanddamp.
Middeltemp. af Wollastontraaden 107.20° C. Vandbadets

Temp. = 20.0°.

Nr.	p Dyn./cm ²	Δp	$E = \frac{t^2}{\Delta t} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta p}{\Delta E} \cdot 10^{-8}$	\bar{p}
0	0	60.94	0.4331	37.82	30.47
1	60.94	60.32	2.0444	38.76	91.10
2	121.26	59.72	3.6007	39.75	151.12
3	180.99	59.13	5.1033	40.73	210.6
4	240.12	58.54	6.5549	41.69	269.4
5	298.65	57.95	7.9593	42.60	327.6
6	356.61	57.36	9.3194	43.55	385.3
7	413.98	56.80	10.6364	44.50	442.4
8	470.79	56.25	11.9127	45.41	498.9
9	527.02	55.68	13.1513	46.34	554.9
10	582.70	55.12	14.3529	47.22	610.3

Nr.	p Dyn./cm ²	Δp	$E = \frac{t^2}{\Delta t} \cdot 10^8$	$\frac{\Delta p}{\Delta E} \cdot 10^{-8}$	p
11	637.82	54.57	15.5203	48.33	665.1
12	692.39	54.02	16.8483	49.24	719.4
13	746.41	53.49	17.7454	49.92	773.2
14	799.90	52.94	18.8168	50.63	826.4
15	852.84	52.42	19.8624	51.92	879.1
16	905.26		20.8778		

Tabel 4.

Justering for Vanddamp korrigeret for Afledning gennem

Enderne, $4 \frac{A}{L} k = 1.446 \cdot 10^{-8} = c$, $k = 0.137$, $Q = \frac{638}{4.2} \cdot \frac{t^2}{\Delta t}$

Nr.	p Dyn./cm ²	Δp	$\frac{Q}{c}$	$\frac{Q_1}{c}$	$\frac{\Delta Q_1}{\Delta p} \cdot 10^6$
0	0	60.94	45.497	38.184	0.03831
1	60.94	60.32	214.76	199.63	0.03766
2	121.26	59.72	378.25	358.33	0.03843
3	180.99	59.13	536.10	512.46	0.03654
4	240.12	58.54	688.59	661.87	0.03578
5	298.65	57.95	836.12	806.72	0.03506
6	356.61	57.36	979.00	947.22	0.03434
7	413.98	56.80	1117.35	1083.44	0.03364
8	470.79	56.25	1251.43	1215.57	0.03324
9	527.02	55.68	1381.54	1343.88	0.03207
10	582.70	55.12	1507.77	1468.45	0.03176
11	637.62	54.57	1630.41	1589.53	0.03102
12	692.39	54.02	1748.90	1706.59	0.03049
13	746.41	53.49	1864.15	1820.49	0.03008
14	799.90	52.94	1976.71	1931.75	0.02966
15	852.84	52.42	2086.54	2040.37	0.02911
16	905.26		2193.21	2145.89	

Hvad Brugen af Justeringen angaar, er ved højere Tryk brugt Tabel 3, medens Tabel 4 er brugt ved Tryk mindre end 100 Dyn./cm², idet den observerede Varmemængde da korrigeres for Afledning gennem Enderne. Efter at være formindsket med Straalingen, som bestemmes ved de samme Formler af Observationen til $p = 0$, multipliceres den med $\frac{\Delta p}{\Delta Q_1}$, hvorved Trykket faas bestemt.

Til at maale de mindste Tryk anvendte jeg et absolut Manometer, idet jeg til Forbillede havde taget M. KNUDSEN's sidste Model¹. Manometret ses i Fig. 6; det blev lavet af »Gerätéglass«, og der fandtes af Metal i Apparaten kun Aluminiumbladet, idet det indre Metalrør hos KNUDSEN erstattedes af et Glasrør med to indslebne Vinduer. Aluminiumbladet var klemt fast mellem et Par flade Glasstrimler, som smeltedes sammen i Enderne og fæstedes til det indre Rør. De nærmere Enkeltheder ses bedst i Tegningen. Manometret justeredes med Ilt ved Hjælp af Pipettesystemet, som til det Brug var forsynet med en Hjælpepipette. Følsomheden indenfor Proportionalitetsområdet var omtrent et Udslag paa 10 Okularmikrometerskaladele for 1 Dyn./cm^2 , naar Temperaturdifferensen var 10° C . Et Tryk paa 0.001 Dyn./cm^2 kan altsaa konstateres. Ved de almindelige Maalinger arbejdedes med Temperaturer, der laa lige langt paa hver sin Side af Stuetemperaturen. I dette Tilfælde er Udslaget meget nær proportionalt med Temperaturforskellen.

Medens Trykmaalingen saaledes var bragt i Orden, stod endnu Maalingen af Temperaturen, ved hvilket Damptrykket skulde bestemmes, tilbage. Hertil anvendtes et Platintermometer, som ses i Fig. 7 a. Termometret ældedes først kunstigt ved at nedsænkes i flydende Brint flere Gange. Modstanden maales ved KOLRAUSCH's Shuntmetode (übergreifende Nebenschluss). Opstillingen ses skematisk i Fig. 7 b. Naar Differentialgalvanometret staar paa 0, er $x = R$. Man opnaar let en Nøjagtighed paa $1/1000 \Omega$.

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 44, p. 525, 1914.

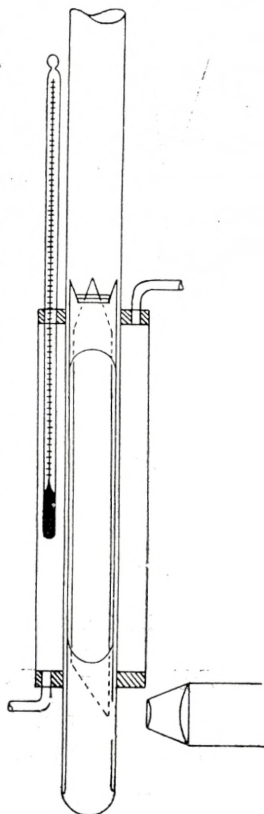


Fig. 6.

Termometret P_{t_w} justeredes ved Hjælp af et Standardplatin-termometer P_{t_I} , som dels i LEIDEN's cryogene Laboratorium og dels paa den phys.-techn. Reichsanstalt var sammenlignet med Brint- og Heliumtermometret og dernæst omregnet til den absolute Skala.

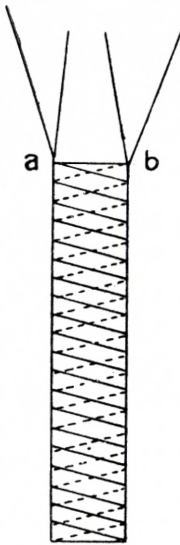


Fig. 7 a.

P_{t_w} .	
w_0 førend Justeringen	52.7540 Ω
w_0 efter „	52.7543 „
w_0 efter Maalingernes Tilendeb bringelse	52.7545 „

Sammenligningen gav følgende Resultater:

P_{t_w}	P_{t_I}	$T - 273.09$ (abs. Skala)
47.9582 Ω	122.9653 Ω	— 23.34
44.9992 „	115.3071 „	— 37.50
41.6373 „	106.5958 „	— 53.55
36.2645 „	92.6581 „	— 79.14
31.0249 „	79.0734 „	— 103.79
28.8720 „	73.4840 „	— 113.84

Den letteste Maade,* hvorpaa Temperaturen T bestemmes ud fra den maalte Modstand w , er at beregne T_1 af Ligningen $T_1 = -251.19 + 4.7510 w$ og dernæst afsætte

Differenserne $T - T_1$, grafisk som Funktion af T_1 . Man har da kun, for at faa den virkelige Temperatur T , at bestemme T_1 og hertil addere den tilsvarende Korrektion, som tages af Kurven.

Efter at Kalibreringerne af Manometrene saaledes var færdige, sattes først Varmtraads- og senere det absolute Manometer i Forbindelse med Damptrykrøret, hvis Udseende ses i Fig. 8. Som tidligere omtalt er Røret saaledes indrettet, at den laveste Temperatur i Røret findes nede i Kuglen. Man ser ligeledes, at Røret forneden er indsnævret, saaledes at de Molekuler, som rammer Overfladen af Isen,

har stødt saa mange Gange mod Væggene, at de kan forudsættes at have den kinetiske Energi, som svarer til den lave Temperatur. Den første Forsigtighedsregel er ret væsentlig her, hvor de konstante lave Temperaturer frembringes ved at lade en Vædske koge under reduceret Tryk. Her kan man nemlig risikere, selv med kraftig Omrøring, at Overfladen paa Grund af Fordampningen er lidt koldere end den øvrige Del af Vædsken. Den anden Forsigtigheds-

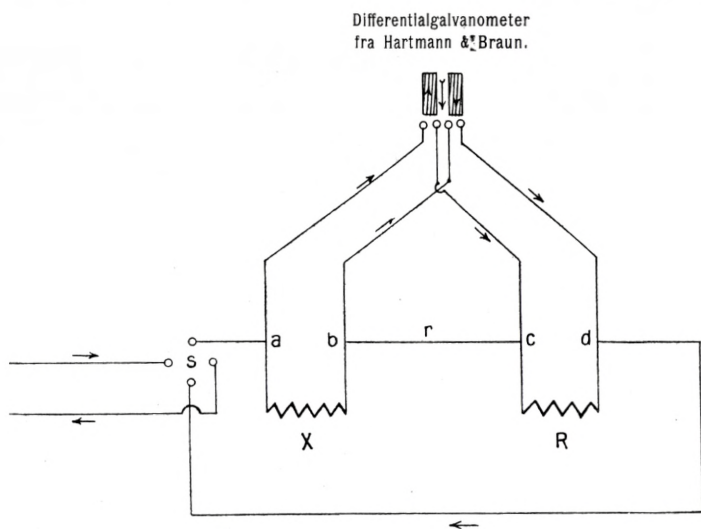
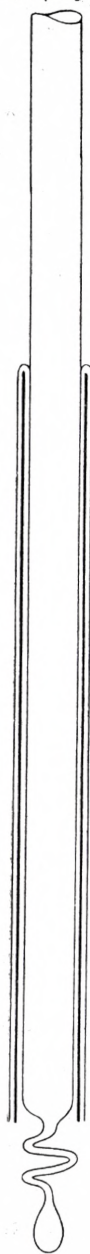


Fig. 7 b.

regel er naturligvis væsentlig, hvor man arbejder med særlig vide Damptrykrør. Sørger man som her for, at den indsnævrede Del altid staar nede i Vædsken, kan man ikke risikere nogen Fejl fra de termiske Molekulartryk. Apparatet udpumpedes nu i nogen Tid ved Hjælp af Røret med Kul i flydende Luft; Udpumpningen fortsattes, indtil Væggene ikke længere afgav Luft. Damptrykrøret, se Fig. 1, bragtes da efterhaanden paa forskellige Temperaturer mellem -110° C og 0° for at undersøge, om Vacuet afhang af Damptrykrørets Temperatur. Med den Nøjagtighed af Tempera-

Damptrykrør.



Kobberrør.

Fig. 8.

turen, som her er nødvendig, anvendes med Fordel en Blanding af Alkohol og flydende Luft. Resultatet af Maa-lingen var, at Vacuets Variation med Temperaturen var saa lille, at den ikke i mindste Maade vilde influere paa Damptrykmaalingerne, idet Tryk- ket praktisk talt var konstant mellem -110° C og -30° C.

Ved Valget af Metoden til at frem- stille de konstante Temperaturer for selve Damptrykmaalingen maa det ledende Princip være det, at man, paa Grund af Adsorptionsfænomenerne, kan holde Temperaturen saa længe kon- stant, at man er sikker paa, at enhver Indvirkning af Væggene er ophørt. Dette lykkes ved Hjælp af at anvende H. KAMERLINGH ONNES Metode¹. Ved i lukkede Kryostater at lade Vædsker koge under forskellige Tryk er det muligt, naar man har en kraftig Om- røring og en god Regulering af Tryk- ket, at reducere Svingningerne af Tem- peraturen indtil $1/50^{\circ}$. Metoden er ud- mærket, men fordrer en ret stor Mængde Materiel i Retning af Ledninger og Sugepumper, men raader man derover, er det sikkert den bedste Metode til at fremstille konstante lave Tempera- turer. For at fremstille de her ønskede Temperaturer anvendes Klormethyl og

¹ Comm. from. the phys. Lab. of Leiden. Nr. 94 b.

Æthylen som Vædske. Damptrykrør og Termometer samt en kraftig Rører (Pumpe) anbragtes i Dewarglasset¹ (se Fig. 1). Maalingerne foretages nu paa den Maade, at Tryk-
ket over Vædsken (Æthylen eller Klormethyl) i Kryostaten reduceres til en lille Værdi, hvorved Temperaturen af Vædsken falder. Trykket over Isen, svarende til denne Temperatur, maales med Varmtraadsmanometret. Dernæst lader man Vædsken i Kryostaten koge under et højere Tryk, og Damptrykket over Isen maales, o. s. v. Ved hver Temperatur ventes saalænge, at man er sikker paa, at Trykket er konstant. Forsøgsrækken gaar her fra lavere til højere Temperatur. Paa denne Maade bestemmes en Række Punkter af Damptrykkurven. Naar den højeste Temperatur, som ønskedes, var naaet, gentoges Forsøgsrækken, idet de samme Punkter af Damptrykkurven bestemmes igen, men her gaar Forsøgsrækken fra højere til lavere Temperatur. Da de to Bestemmelser af Damptrykket, svarende til en bestemt Temperatur, altid stemte med hinanden, faar man Sikkerhed for, at det saaledes bestemte Damptryk er uafhængigt af Adsorptionsfænomenerne. Samtidig aflæses naturligvis de nødvendige Data, Stuetemperatur, Badtemperatur, o. s. v. Jeg skal her kun gøre opmærksom paa, at man paa Grund af de elektriske Maalingers store Nøjagtighed her har en Metode til direkte at bestemme $\frac{dp}{dT}$ (f. Ex. for at prøve CLAU-SIUS-CLAPEYRON's Ligning). Forandrer man nemlig Trykket over Vædsken i Kryostaten en lille Smule, forandres ogsaa Temperaturen af Vædsken med en lille Størrelse. Ved Hjælp af den følsomme Spejlaflæsning af Differentialgalvanometret kan man maale denne Ændring med stor Nøjagtighed. Maales samtidig Ændringen i Wollastontraadens Varmeafgivelse ved Galvanometret i Kompensationsapparatet, kan denne ogsaa

¹ Angaaende Enkelthederne i Montering af Kryostaten i Forbindelse med Sugeledninger og Burchhardt-Pumperne skal jeg henvise til Comm. etc. Nr. 94.

maales meget nøjagtigt, hvorved $\frac{dp}{dT}$ er bestemt temmelig nøjagtigt, idet alle andre Faktorer i den korte Tid ikke har haft Tid til at ændre sig.

Ved Maalingerne med det absolute Manometer, som paasættes Apparatet ved *S* i Fig. 1, blev naturligvis den Del af Apparatet, som bestod af Damptrykrør og Manometer afsmeltet fra det øvrige, idet der ved *ab* indblæstes et Glasrør, hvis Form ses i Fig. 8a.

Ved Forsnævringen 1 afsmelttes Systemet, efter at der over Isen er pumpet et saa godt som muligt Vacuum. Ved Rørene 2, 3 og 4 er det muligt at udfryse og fjerne eventuelle tilbageværende Dampe af Hanefedt og dels variere Mængden af Isen, hvis Damptryk maales.

Isen, som omhyggeligt samledes i Kuglen forneden, Fig. 8, stammede fra Vand, der først var destilleret i Luft nogle Gange og dernæst under lavt Tryk i Vacuum. Til Destillationen i Vacuum anvendtes Gerätéglass, da det angribes mindre af Vandet end Thüringerglas. Efter hver Destillation udpumpedes Rummet stærkt med Kul i flydende Luft. Destillationen foregik altid ved lavt Tryk, for at den indefrosne Luft ikke skulde rives med af den strømmende Vanddamp.

Som det fremgaar af Maalingerne, er den elektriske Led-

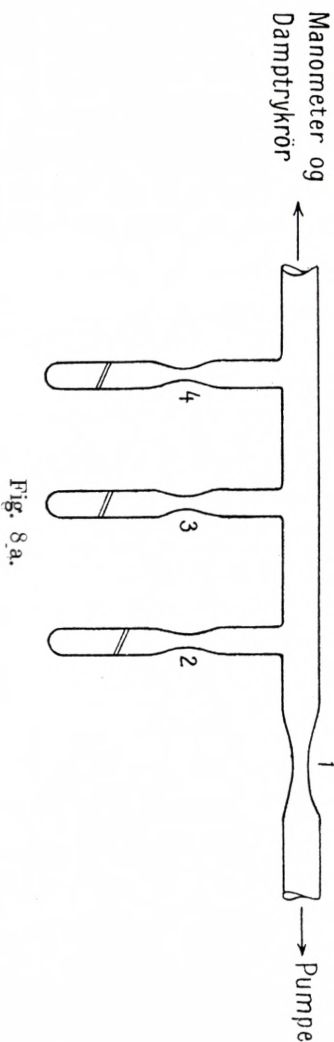


Fig. 8.a.

ningsevne α tilfredsstillende, og dog har det, som det ses i Tabellerne, voldt megen Vanskelighed at faa Vacuum over Isen, naar den havde en saa lav Temperatur, at man ifølge Analogi med andre Stoffer absolut intet maaleligt Damptryk skulde vente.

I det hele taget maa man naturligvis ved Maalinger af Damptryk have sin Opmærksomhed henledt paa Renhedsgraden af Stoffet og specielt ved Maaling af de ganske lave Damptryk, idet man netop kan vente, at en lille Urenhed i Stoffet, som ved større Damptryk ingen Rolle spiller, ved lave Damptryk kan blive en dominerende Faktor. I Tabellerne over Maalingsresultaterne ses saaledes, at der stadig er maalt med forskellige Mængder af Stoffet, og at der er fundet, at Damptrykket ved alle Temperaturer er uafhængigt af Mængden af Stoffet.

For dog at undersøge om Vand, fremstillet paa en hel anden Maade, gav andre Resultater, fremstilledes ca. 1 cm^3 Vand af kemisk ren Ilt og Brint. Ilten udvikledes (se Fig. 9) af Kaliumpermanganat. For at ilte eventuelt CO (hidrørende fra organiske Urenheder i $K_4Mn_2O_7$) ledes den udviklede Ilt over glødende platineret Kvarts. Ved at ledes gennem en Spiral i flydende Luft vil da den dannede CO_2 udfryses. Ilten fortættes ved Hjælp af flydende Luft som en smuk blaa Vædske i Kuglen C , hvorfra den kan indføres i Explosionspipetten. Brinten tages fra en Cylinder og ledes gennem et Rør med Kul, omgivet af flydende Luft, idet den herved fuldstændig renses¹. Efter Explosionen udfryses det dannede Vand, og ny Ilt og Brint ledes igen til, o. s. v.

I Tabel 1 ses en Maalingsrække med Varmtraadsmanometret for «alm. destilleret Vand». I første Kolonne ses Temperaturen i Kelvingrader, dernæst de tre Maalingsrækker og endelig Middelværdien af dem. I 7. Kolonne staar $p_{corr.}$, som er Damptrykket, korrigeret for de termiske Mole-

¹ H. KAMERLINGH ONNES and SOPHUSWEBER. Comm. Nr. 134b, 1913.

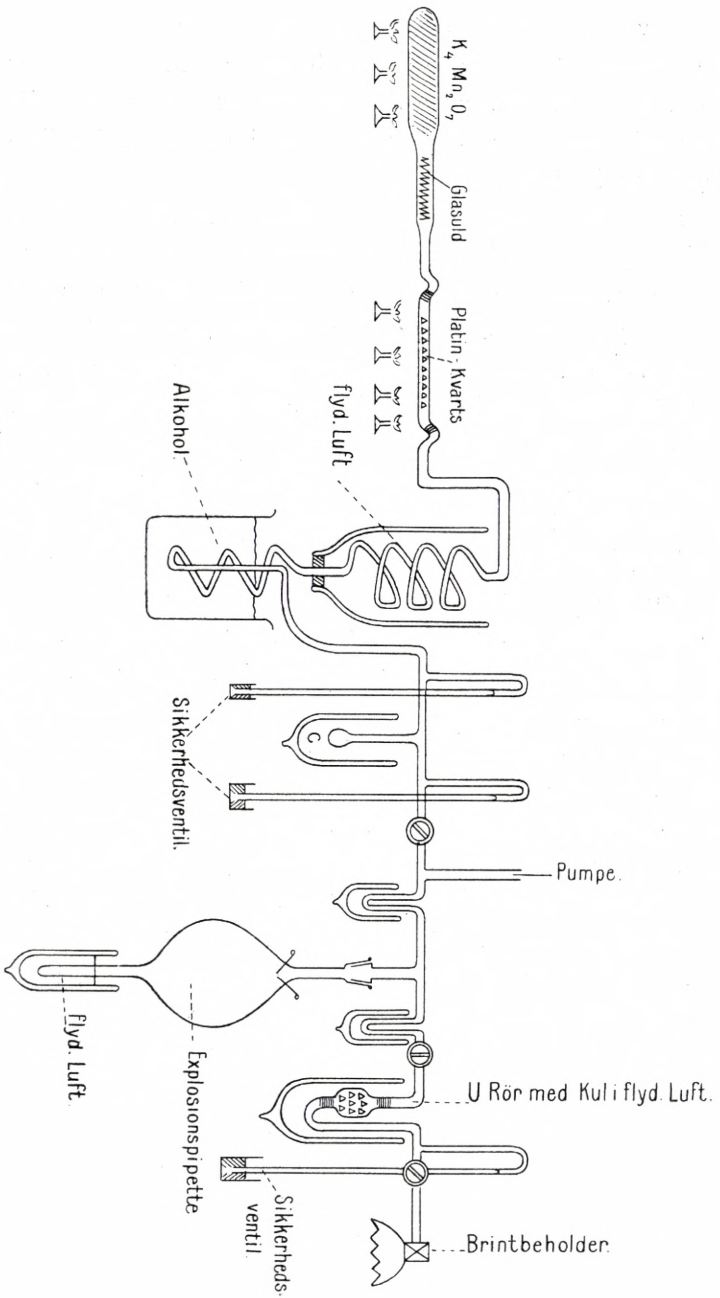


Fig. 9.

kulartryk, og endelig i den sidste Kolonne, Damptrykket p , beregnet efter NERNST's Formel.

I Tabel 2 ses en lignende Maalingsrække med et andet Damptrykrør.

I Tabel 3 findes en Maalingsrække, hvor der for det samme Damptrykrør er Maalinger med Varmtraads- og det absolute Manometer. Disse Maalinger voldte dog af Hensyn til Indstillingstiden nogen Vanskelighed. Man ser, at »Vacuet over Isen«, Resttrykket, som jeg skal kalde det, i dette Tilfælde er $0,070 \text{ Dyn./cm}^2$. I sjette Kolonne, $p_{corr.}$, staar Damptrykket, som fremkommer ved, at Maalingerne korrigeres, dels for de termiske Molekulartryk og dels for Resttrykket.

I Tabel 4 findes en Maalingsrække med det absolute Manometer, hvoraf det fremgaar, at Damptrykket er uafhængigt af Mængden af Isen.

I Tabel 5 er endelig Maalingerne med det Vand, der er fremstillet af Ilt og Brint. Man ser, at Resttrykket er ca. halvt saa stort som hos det andet Vand, medens der ingen Forandring er at spore i Damptrykkene.

Tabel 1.

Damptrykrørets Diameter: $2 R = 2.10 \text{ cm.}$

1 Maalr. ca. $1 \text{ cm}^3 \text{ Is.}$

2 „ „ $\frac{1}{3}$ „ „ $\alpha = 1.0 \cdot 10^{-6}$

3 „ „ $\frac{1}{10}$ „ „

$T \text{ i } K^\circ$	$T - 273.09$	1 Maalr.	2 Maalr.	3 Maalr.	Middel	$p_{corr.}$	$p_{ber.}$
250.34	$\div 22.75$	791.0	790.8	791.2	791.0	791.0	791.2
248.40	24.69	652.9		652.9	652.9	652.9	653.1
245.91	27.18	508.0		508.2	508.1	508.1	508.3
242.70	30.39	365.4	365.2		365.3	365.3	365.1
240.04	33.05	275.6			275.6	275.6	275.9
237.40	35.69	207.4			207.4	207.4	207.2
232.63	40.46	121.6	121.8	122.0	121.8	121.8	121.72
227.14	45.95	64.29		64.31	64.30	64.25	64.20
222.54	50.55	36.72			36.72	36.64	36.65
217.12	55.97	18.52			18.52	18.38	18.36
211.81	61.28	9.20	9.24	9.25	9.23	9.02	9.004
209.53	63.56	6.72	6.74	6.73	6.73	6.49	6.559
205.36	67.73	3.89	3.92	3.86	3.89	3.58	3.607

Tabel 2.

2 R = 1.24 cm. 1 Maaling ca. 1 cm³ Is.

2 „ „ 0.1 „ „

<i>T i K</i> °	<i>T</i> - 273.09	1 Maal.	2 Maal.	Middel	<i>p</i> _{corr.}	<i>p</i> _{ber.}
250.84	÷ 22.75	790.6	791.0	790.8	790.8	791.2
248.40	24.69	652.8	652.8	652.8	652.8	653.1
245.91	27.18	507.2	508.8	508.0	508.0	508.3
242.70	30.39	365.0		365.0	365.0	365.1
240.04	33.05	275.5		275.5	275.5	275.9
237.40	35.69	207.5		207.5	207.5	207.2
232.63	40.46	121.8	122.0	121.9	121.8	121.72
227.14	45.95	64.38	64.38	64.38	64.25	64.20
222.54	50.55	36.80	36.86	36.83	36.63	36.65

Tabel 3.

2 R = 0.25 cm, $\kappa = 1.0 \cdot 10^{-6}$

1) Maalinger med Varmtraadsmanometret.

<i>T i K</i> °	<i>T</i> - 273.09	1 Maalr.	<i>p</i> _{corr.}	<i>p</i> _{ber.}
250.34	÷ 22.75	790.8	790.6	791.2
248.40	24.69	652.8	652.5	653.1
245.91	27.18	508.5	508.1	508.3
217.12	55.97	19.91	18.38	18.36
211.81	61.28	10.15	9.07	9.004
209.53	63.56	7.40	6.50	6.559
205.36	67.73	4.25	3.66	3.607

2) Maalinger med abs. Manometer.

<i>T i K</i> °	<i>T</i> - 273.09	1 Maalr.	2 Maalr.	Middel	<i>p</i> _{corr.}	<i>p</i> _{ber.}
203.96	÷ 69.13	3.53	3.55	3.54	2.97	2.936
202.37	70.72	2.76	2.80	2.78	2.30	2.315
199.55	73.54	1.80	1.77	1.785	1.53	1.504
190.36	82.73	0.468	0.459	0.464	0.339	0.338
177.01	96.08	0.101	0.104	0.103	0.029	0.0293
143.0	130.1	0.070	0.070	0.070		0.0005

Tabel 4.

$2 R = 1.45 \text{ cm.}$ 1 Maal. ca. $1 \text{ cm}^3 \text{ Is.}$ $\alpha = 1.0 \cdot 10^{-6}$
 2 „ „ 0.05 „ „ „ „

$T \text{ i } K^\circ$	$T - 273.09$	1 Maalr.	2 Maalr.	$p_{corr.}$	$p_{ber.}$
193.32	÷ 79.77	0.720	0.725	0.560	0.555
190.36	82.73	0.460	0.450	0.376	0.388
185.51	87.58	0.225	0.230	0.141	0.145
175.21	97.88	0.090	0.085	0.027	0.0293
163	110	0.056	0.050		

Tabel 5.

$2 R = 0.51 \text{ cm.}$ Isen er fremstillet af Vand, som fremstilledes ved Explosion af ren Ilt og Brint. $\alpha = 0.5 \cdot 10^{-6}$

$T \text{ i } K^\circ$	$T - 273.09$	1 Maalr.	2 Maalr.	$p_{corr.}$	$p_{ber.}$
203.96	÷ 69.13	3.363	3.405	2.92	2.936
202.37	70.72	2.664	2.773	2.32	2.315
199.55	73.54	1.785	1.814	1.50	1.504
193.32	79.77	0.690	0.699	0.552	0.555
190.36	82.73	0.440	0.446	0.338	0.338
187.10	85.99	0.263	0.255	0.190	0.192
185.51	87.58	0.204		0.141	0.145
185.05	88.04	0.191	0.194	0.130	0.133
177.01	96.08	0.063	0.060	0.029	0.0293
175.56	97.53	0.056	0.051	0.020	0.0220
175.21	97.88	0.055	0.052	0.020	0.0205
170.15	102.94	0.031	0.035		0.00718
164.82	108.27	0.030			0.00222
157.61	115.48	0.028	0.031		0.00040
140.29	132.80	0.029	0.030		0.00032
79.79	193.30	0.030			$1.3 \cdot 10^{-23}$

Hvis man ikke som f. Eks. ved Effusionsmetoden kan undgaa de termiske Molekulartryk helt, maa man søge at reducere dem til det mindst mulige. Dette gøres ved høje Tryk ved at vælge Damptrykrøret saa vidt som muligt, thi derved nærmer man sig til Trykligevægtsbetingelsen $p_1 = p_2$, hvor p_1 og p_2 er Trykkene svarende til Temperaturerne T_1 og T_2 , medens man ved lave Tryk maa vælge Rørdiametren saa

lille som muligt for at komme saa nær som muligt til Trykligevægtsbetingelsen $\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$. Sagt med andre Ord vil det sige, at hvis man ikke kan vælge Damptrykrørets Diameter saaledes, at Middelveljængden i Dampen er mange Gange mindre (mindst 10) end Diametren af Røret, skal man vælge dette saaledes, at Rørets Diameter bliver mange Gange mindre end Middelveljængden i Dampen. Praktisk set faar man naturligvis altid en Grænse for, hvor snævert man kan tage Røret af Hensyn til Indstillingstiden. Allerede med det Rør, hvis Diameter var 2.5 mm, var Indstillingstiden temmelig stor.

Jeg skal nu nærmere omtale Korrektionerne for Molekulartrykkene. Disse er beregnede ved Hjælp af MARTIN KNUDSEN's Formler¹. I en Afhandling over Kulsyrens Damptryk har jeg² vist, at man efter de foreliggende Maalinger for Ilt og Brint kan anvende Formlerne med god Tilnærmelse, naar omtrent følgende Trykomraade, $1 < \frac{2R}{\lambda} < 10$, undgaas³.

I Udtrykket $\frac{2R}{\lambda}$ er R Damptrykrørets Radius og λ den frie Middelveljængde i samme Enhed. For at beregne Middelveljængden maa man kende den indre Gnidning i Vanddamp samt dens Temperaturafhængighed. Efter de foreliggende Maalinger kan man sætte $\eta = 904 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{273.1}\right)^{1.088}$. Hvor stor Nøjagtigheden af dette Udtryk er, er det ikke let at danne sig nogen Forestilling om, da der kun foreligger meget faa Bestemmelser af η og dens Temperaturafhængighed. Da det imidlertid her kun drejer sig om smaa Korrektioner, dels paa Ligevægtsbetingelsen $p_1 = p_2$ og dels paa Ligevægtsbetingelsen $\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$, er Nøjagtigheden af Bestemmelserne sikkert tilstrækkelig. Af Værdien for η beregnes

¹ MARTIN KNUDSEN: Se p. 10.

² SOPHUS WEBER: Comm. Nr. 137, p. 31.

³ Sammenlign: H. KAMERLINGH ONNES og SOPHUS WEBER: Comm. of the phys. Lab. of Leiden, 147 b.

$$p \cdot \lambda = 6.48 \cdot \left(\frac{T}{273.1} \right)^{1.588},$$

hvor p er Trykket i Dyn./cm^2 og λ Middelvejlængden i cm. Heraf findes for 0°C $p\lambda = 6.48$, medens vi for Ilt ved samme Temperatur finder $p\lambda = 10.3$. Dette stemmer med, at Varmeledningen $\frac{4Q_1}{4p}$ i de korrigerede Justeringer for Ilt og Vanddamp, Side 481 og 482, begynder at aftage ved et mindre Tryk for Vanddamp end for Ilt.

I de første Maalingsrækker med Varmtraadsmanometret Tabel 1, 2 og Begyndelsen af 3 er Middelvejlængden λ lille i Forhold til $2R$. Vi befinder os i Trykområdet, hvor $\frac{2R}{\lambda} > 10$, og vi anvender der følgende Formel:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{0.00139 \cdot \frac{\eta_0}{V\rho_0} \cdot k_1 \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{0.588}}{R + k_2 \cdot \frac{V\rho_0}{\eta_0} \cdot R^2 \cdot 273^{1.088} \cdot \frac{p}{T^{1.588}}}$$

Ved Hjælp af denne Formel, som altsaa kan antages at gælde, naar $\frac{2R}{\lambda} > 10$, kan vi korrigere Maalingerne med Varmtraadsmanometret i Tabel 1, 2 og Begyndelsen af 3. I Tabel 1 er $2R = 2.10$ cm og den højeste Temperatur, som kommer i Betragtning, ca. $+20^\circ$. For $+20^\circ$ er $p\lambda = 7.3$. Formlen kan altsaa anvendes, indtil $p = 35$ Dyn./cm^2 . For Røret: $2R = 1.24$ cm bliver $p = 59$ Dyn./cm^2 , og for $2R = 0.25$ cm bliver $p = 292$ Dyn./cm^2 .

Vi har altsaa her Grænserne for Trykket, for hvilket $\frac{2R}{\lambda}$ er lig med 10, og dermed Grænserne for Formlerne, men da Korrektionerne i disse Tilfælde for det meste er saa smaa, at de som oftest er sammenlignelige med Forsøgsøjagtigheden, har jeg tit extrapoleret Formlen lidt.

Hvis vi betragter det andet Grænsetilfælde, hvor $\frac{2R}{\lambda} < 1$, anvender vi Formlen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}} \cdot \frac{p}{T}$$

Vi ser, at denne Formel, naar $\frac{2R}{\lambda}$ er tilstrækkelig lille, gaar over til

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p}{T} \text{ eller } \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Det ses her umiddelbart af Formlen, at en eventuel Usikkerhed i λ kun indgaar i Korrektionen paa Ligevægtsbetingelsen

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

For de tre Rør, som her kommer i Betragtning, faas $\frac{2R}{\lambda} = 1$, naar p har følgende Værdier:

$$2R = 0.25 \quad 0.51 \quad 1.45 \text{ cm.}$$

$$p = 20.0 \quad 7.8 \quad 2.7 \text{ Dyn./cm}^2$$

idet $p\lambda$ her sættes lig 4.00, svarende til, at den laveste Temperatur, hvor Korrektionen kan komme i Betragtning, er ca. -70° .

Lad os nu først betragte:

$$\frac{2R}{\lambda} > 10.$$

Vi bruger her Differentialformlen:

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{0,00139 \cdot k_1 \cdot \frac{\eta_0}{\sqrt{\rho_0}} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{0.588}}{R + k_2 \cdot 273^{1.088} \frac{\sqrt{\rho_0}}{\eta_0} \cdot R^2 \cdot \frac{p}{T^{1.588}}}$$

Her er $\frac{\eta_0}{\sqrt{\rho_0}} = 6.48$, medens k_1 og k_2 er to Konstanter, som efter den kinetiske Luftteori skulde være uafhængige af Luftarten. Dette gælder efter Undersøgelserne til Dels ogsaa for Ilt og Brint. Værdierne er $\frac{k_1}{k_2} = 2.3$ og $k_2 = 0.95$. De samme Værdier har jeg med tilstrækkelig Nøjagtighed anvendt ved Undersøgelser over Kulsyrens Damptryk. Da Korrektionerne ogsaa her er meget smaa, vælger jeg de samme Værdier for k_1 og k_2 .

Ligningen kan da skrives:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{m \cdot T^r}{R + n \cdot R^2 \cdot \frac{p}{T^{r+1}}},$$

hvor $\log m = \nu 4.5551$, $\log n = 2.4111$ og $r = 0.588$.

Principielt vil der, saaledes som det ses af nedenstaaende Regning, ikke være noget i Vejen for at integrere Ligningen (1):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{m \cdot T^r}{R + n \cdot R^2 \cdot \frac{p}{T^{r+1}}} = \frac{a \cdot T^{2r+1}}{b \cdot T^{r+1} + p}$$

Sættes $b \cdot T^{r+1} + p = y$, faas $\frac{dy}{dT} = \frac{dp}{dT} + b(r+1) \cdot T^r$

eller:
$$\frac{dy}{dT} = b(r+1) \cdot T^r + \frac{a \cdot T^{2r+1}}{y}$$

Sættes heri $y = T^{r+1} \cdot z$, faas

$$\frac{dy}{dT} = T^{r+1} \cdot \frac{dz}{dT} + (r+1) \cdot z \cdot T^r$$

eller:
$$T \frac{dz}{dT} = \frac{a}{z} + b(r+1) - (r+1)z$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dz}{\frac{a}{z} + b(r+1) - (r+1)z}$$

Ligningen er nu henført til simpel Kvadratur, men da det i dette Tilfælde kun drejer sig om meget smaa Korrektioner, saaledes som det ses af Tabel 1, 2 og 3, har jeg i de fleste Tilfælde kunnet regne med Middelværdier for p og T i højre Side af Ligning (1).

$$\frac{2R}{\lambda} < 1.$$

I dette Tilfælde bruges Formlen:

$$(2) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}} \cdot \frac{p}{T}$$

hvor $p \cdot \lambda = \text{const. } T^{1+r}$. Integrationen af Ligningen volder

ingen Besvær, idet den integreres ved Substitutioner af samme Art som Ligning (1). Man kan dog i Almindelighed ogsaa her med tilstrækkelig Nøjagtighed regne med en Middelværdi af $\frac{2R}{\lambda}$ indenfor det betragtede Interval. Den Omstændighed, at den samme Værdi af λ ogsaa anvendes for Resttrykket, naar man korrigerer, kommer ikke i Betragtning ved den her opnaaede Nøjagtighed.

$$10 > \frac{2R}{\lambda} > 1$$

Paa dette Omraade kan Formlerne næppe anvendes, naar man ønsker Korrektionerne rigtige paa nogle Procent. Som det imidlertid ses af Tabellerne, er det heller ikke nødvendigt at korrigerer paa dette Omraade, naar man vælger Diametrene af Rørene rigtigt. Da jeg dog har taget enkelte Maalinger med Varmtraadsmanometret (i Tabel 1 og 2), hvor $\frac{2R}{\lambda}$ ikke helt naaede Værdien 10, har jeg extrapoleret Formlen (1). Da Korrektionerne kun er smaa og som Følge deraf kun behøver at kendes med ringe procentisk Nøjagtighed, er dette berettiget, som det vil ses af Fig. 10, der er taget fra mit tidligere Arbejde over Kulsyre¹. Tegningen giver for en konstant Middeltemperatur, T , hvorledes $\frac{dp}{dT}$ varierer med Middeltrykket p i et Rør, som er fyldt med Ilt med Middeltryk p , og hvis Diameter er 0.563 cm. Kurve I giver Forløbet af $\frac{dp}{dT}$ efter Formel (1) og Kurve II efter Formel (2), medens III giver det virkelige Forløb, saa godt som Observationerne tillader det.

I Tabellerne er under $p_{corr.}$ angivet de saaledes korrigerede Værdier. Værdierne under $p_{corr.}$ er dog ikke alene korrigeret for de termiske Molekulartryk, men ogsaa for det saakaldte Resttryk.

¹SOPHUS WEBER: Comm. from the phys. Lab. of Leiden, Nr. 137 1913, p. 33.

I den sidste Kolonne i Tabellerne er under $p_{ber.}$ angivet de Værdier, som findes ved Hjælp af NERNST's Formel:

$$(I) \log p_{(p \text{ i mm Hg.})} = -\frac{2611.7}{T} + 1.75 \log T - 0.00210 T + 6.5343$$

Som det vil ses, er Overensstemmelsen særdeles god med de Konstanter, som NERNST har angivet, og der har saaledes

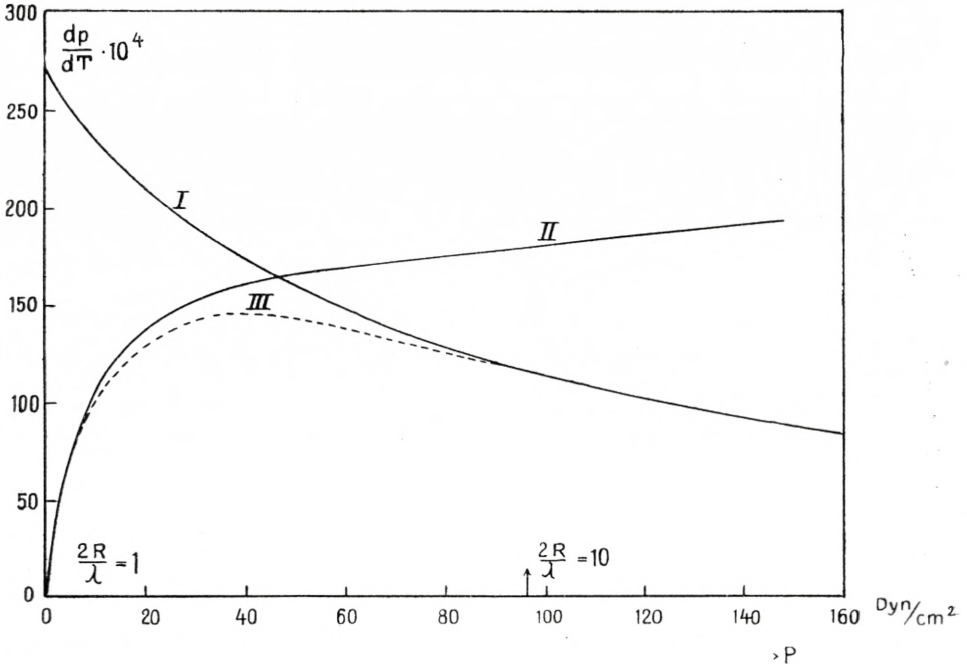


Fig. 10.

ingen Grund været til at søge at forbedre Konstanterne. At Overensstemmelsen er saa god, som den er, er egentlig ikke forbavsende, naar man ser hen til, at NERNST har haft et ret stort Materiale til sin Disposition, dels egne Bestemmelser og dels SCHEEL og HEUSE's, som stemmer med mine indtil -60° . Hvad saaledes NERNST's teoretiske Diskussion af Ligningens Koefficienter angaar, ændres denne ikke.

Som allerede tidligere omtalt har NERNST i sit senere Ar-

bejde gjort sin Formel mere rational, idet han for Isens Varmefyldes Variation med Temperaturen har indført en Kvanteformel, som POLLITZER har beregnet, og som ganske godt gengiver den stærke Stigning i Isens Varmefylde i Nærheden af Smeltepunktet.

For C fandt POLLITZER følgende Formel:

$$C = 5.955 \left[\frac{e^{\frac{226}{T}} \cdot \left(\frac{226}{T}\right)^2}{(e^{\frac{226}{T}} - 1)^2} + \frac{2 e^{\frac{1200}{T}} \cdot \left(\frac{1200}{T}\right)^2}{(e^{\frac{1200}{T}} - 1)^2} \right] + 4.0 \cdot 10^{-15} \cdot T^6$$

C kan altsaa udtrykkes som EINSTEIN'S Formel for Varmefylden, forøget med et empirisk Led.

Ved Integration findes da følgende Formel for p :

$$(II) \log p = -\frac{5896.46}{T} + 4 \log T + 3 \log (e^{\frac{226}{T}} - 1) + 6 \log (e^{\frac{1200}{T}} - 1) - 0.020837 \cdot 10^{-15} T^6 + 0.76876$$

I følgende Tabel ses en Sammenligning af p efter de to Formler:

Temp. i K°	p (Form. I)	p (Form. II) mm Hg.
100	$5.09 \cdot 10^{-17}$	$7.47 \cdot 10^{-17}$
200	0.00121	0.00121
205	0.00251	0.00255
213	0.00796	0.00799
223	0.0291	0.0292
233	0.0953	0.0955
243	0.2825	0.284
253.09	0.775	0.772
263.09	1.950	1.946
273.09	4.579	4.579

Det har ikke været muligt for mig at afgøre, hvilken af de to Formler man skal give Fortrinet, men Formel II maa naturligvis siges at være den mest rationelle Formel. Muligvis vil en Række Præcisionsmaalinger mellem 0° og -20° være tilstrækkelig til at afgøre det.

Jeg skal i denne Forbindelse kort omtale en Række Kontrolmaalinge, som jeg har foretaget ved Hjælp af et i Is staaende Kvægsølvmanometer, som kunde aflæses med optisk Kontakt. Da de lukkede Kryostater til Kogning af Vædske under forskellige Tryk ikke ved den Lejlighed stod til min Disposition, fremstillede jeg de konstante Temperaturer paa følgende Maade. I et stort Dewarkar, Fig. 11, sættes et mindre, i hvilket en Metalcylinder, der kunde varmes elektrisk, anbragtes. Det indre Kar fyldes til over Metalcylindere med Alkohol eller Pentan, medens Mellemlummet mellem Dewarkarrene fyldes med fast Kulsyre eller med flydende Luft. Ved dels at variere Forsølv-

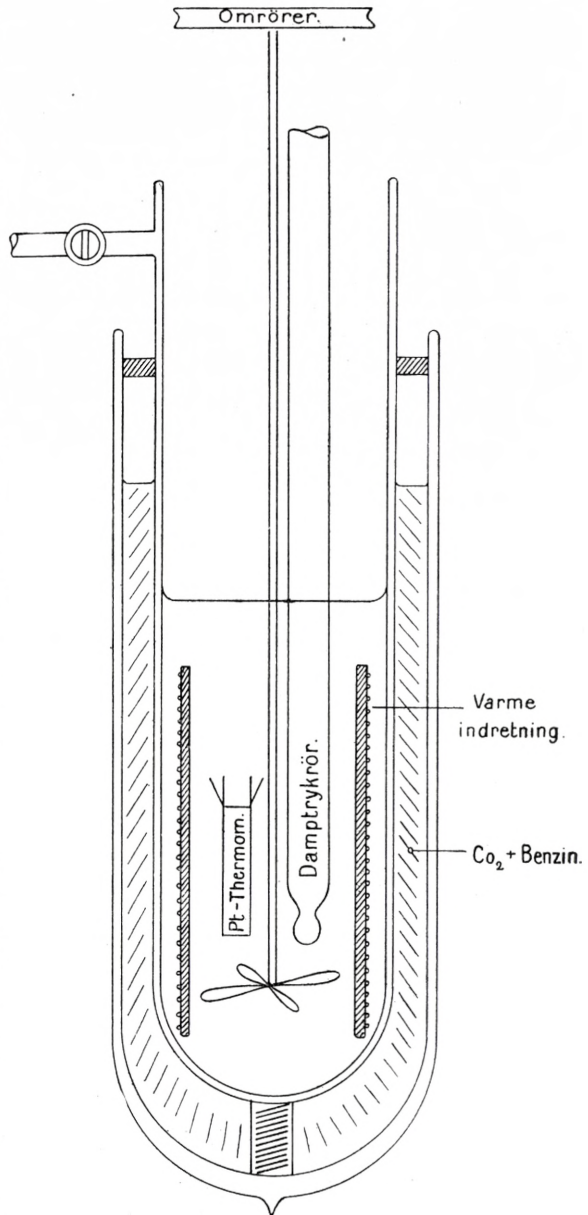


Fig. 11.

ningens Udstrækning i det indre Kar, dels Brintrykket mellem dets Vægge og eventuelt anvende en svag Varmestrøm i Metalcylinderen, er det muligt at faa forskellige konstante Temperaturer af Badet. Ved forskellige Forsøg overbeviste jeg mig om, at man med god Omrøring ikke faar større Temperatursvingninger end $1/20^\circ$.

Maalingsrækken, som kun var beregnet til en Kontrolrække, gav følgende Resultat:

$T - 273.1$	p i mm Hg.
0.00	4.579
13.61	1.407
17.97	0.934
42.50	0.066
44.38	0.058
45.57	0.050
73.87	0.000

Observationerne stemmer indenfor Forsøgsnøjagtigheden godt med NERNST's Formel, men deres Nøjagtighed er ikke stor nok til at drage Slutninger angaaende Formlerne. En af Grundene til, at Nøjagtigheden er for lille, var den, at Isfyldingen omkring Manometret ikke var tilfredsstillende.

Ved at gennemse Tabellerne ser man, at Resttrykket, det Tryk, som findes over den frosne Is ved de Temperaturer, hvor man efter Formlen ikke skulde vente noget Tryk, er ret betydeligt.

Resttrykket, maalt med det absolute Manometer, er i

Tabel 3	0.070	Dyn./cm ²
„ 4	0.053	„
„ 5	0.030	„

I Tabel 5 ses, hvad der ogsaa gælder i de andre Tilfælde, at disse Resttryk er uafhængige af Temperaturen.

I det hele taget er det ikke lykkedes mig at komme under dette Tryk, naar der var Is i Apparatet, hvor lav end

Temperaturen af Isen var, medens det var muligt at opnaa et Tryk, paa 0.005 Dyn./cm^2 ¹ uden Is, naar Apparatet var udpumpet i længere Tid, og Damptrykrøret omgaves med flydende Luft eller Brint. Da det næppe kan antages, at Isen skulde beholde et med Manometret maaleligt Damptryk ved 80° abs. , da ingen andre undersøgte Stoffer f. Eks. fast CO_2 synes at gøre det, maa en anden Forklaring søges. En af dem, som tilbyder sig, er den, at Vanddampen over Isen er delvis dissocieret i Ilt og Brint. Ved Afpumpning, som her med Kul i flydende Luft, vilde man da fortrinsvis udpumpe Ilten. Hvis denne Teori er rigtig, vil en af Konsekvenserne være den, at Resttrykket ikke skulde ændre sig kende- ligt ved, at man nedsænker Damptrykrøret i flydende Brint.

Jeg foretog derfor et Par Forsøg, hvor Damptrykrøret med Isen stod i flydende Brint, og fandt:

Damptrykrørets Temperatur	— 110° C.	$p = 0.030 \text{ Dyn./cm}^2$
„	„ i fl. Luft	„ 0.030 „
„	„ i fl. Brint	„ 0.025 „

Man ser altsaa, at Trykket praktisk talt ikke er gaaet yderligere ned i fl. Brint. Dette kan ikke skyldes, at Observationstiden har været for kort, thi Røret stod i flydende Brint i ca. 8 Timer, og i de syv Timer var der ingen Ændring at spore i Trykket.

Gennem tidligere Forsøg har jeg overbevist mig om, at hverken Kvælstof eller Ilt har noget maaleligt Damptryk i fl. Brint, saaledes at det nogenlunde kan anses for givet, at Resttrykket ikke hidrører fra atm. Luft, som det havde været umuligt at faa destilleret ud af Isen².

¹ Straalingstrykket for det absolute Manometer vil her ikke beløbe sig til mere end $0.05 \cdot 10^{-3} \text{ Dyn./cm}^2$.

² Den Teori, at Resttrykket skulde hidrøre fra atm. Luft, som det selv ved den her foretagne Destillation i Vacuum under lavt Tryk, var umuligt at faa ud af Isen, støttes af de nyere Undersøgelser overlyselektriske Celler, idet det har vist sig, at det ved Kalium-Rubidium Cellerne er meget vanskeligt at blive fri for den adsorberede Brint (G. WIEDMAN und W. HALLWACHS: Berichte der d. physicalisch. Ges. 1914, p. 117.

Hvis det er rigtigt, at dette Resttryk bestaar af Brint, maa man vente, at Vægtfylden af den Luftart, som udøver

Resttrykket, vil vise sig meget lille, selv om man maaske næppe kan vente at finde selve Brintens Molekularvægt.

For at prøve dette besluttede jeg mig til at forsøge at bestemme Molekularvægten af Restluften og eventuelt af Vanddampen over Isen. Ved Hjælp af den smukke Metode, som M. KNUDSEN¹ nylig har angivet, lykkedes dette, idet Apparatet med det absolute Manometer kombineredes med et Svingningsapparat, der ses i Fig. 12.

Svingningssystemet bestaar af en i sit eget Plan svingende Aluminiumskive, som ophænges i en tynd Phosphorbronce-traad og indblæses i et Glas, saaledes at Afstandene til Væggene er saa smaa som muligt. I dette Tilfælde var den største Afstand ca. 1 cm.

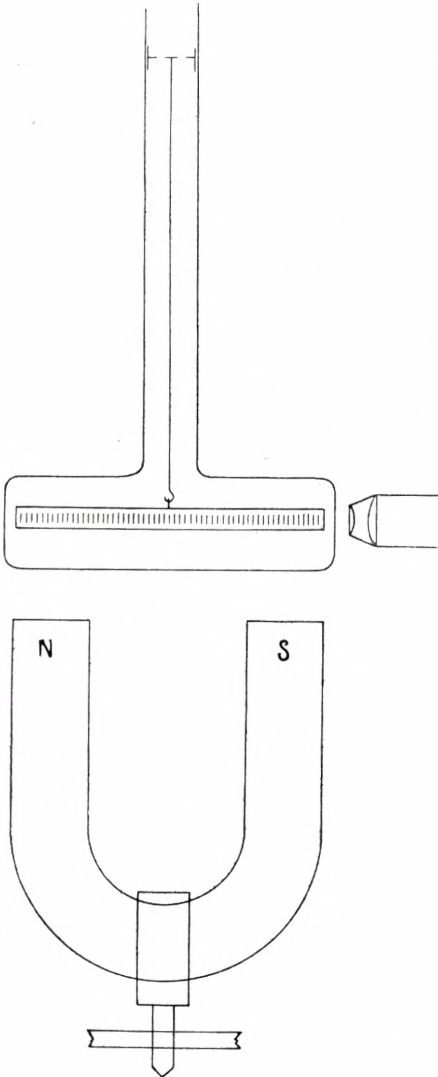


Fig. 12.

Randen af Skiven var delt saaledes, at Udsvinget kunde

¹ MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 44, 1914, p.525.

aflæses med et Mikroskop. Pladen sættes i Svingning ved Hjælp af en permanent Hesteskomagnet, som ved Hjælp af et Haandsving drejedes under den.

Svingningstiden, T_0 , for en hel Svingning var 63.35 sec. Maalingerne her bliver naturligvis ret simple, da det kun drejer sig om relative Maalinger. Først justeredes Apparatet med Ilt for at bestemme Konstanten k i KNUDSEN'S Formel:

$$M = \text{Molekularvægt} = k \cdot T \left(\frac{dD}{dp} \right)^2$$

Her er M Molekularvægten, T den abs. Temperatur og D proportional med det logaritmiske Dekrement.

Forsøg med Ilt. $M = 32$.

p Dyn./cm ²	D	T
0.084	0.000532	293.1
2.605	0.001402	
0.056	0.0005030	293.1
0.892	0.0007305	
2.690	0.001455	

Vi faar i Middel $\frac{dD}{dp} = 3.538 \cdot 10^{-4}$, hvoraf $k = 0.8723 \cdot 10^6$

Maalinger for Is.

Temp. af Isen	p	D	$\frac{dD}{dp}$	T	M
ca. —110	0.057	0.0005200	$2.834 \cdot 10^{-4}$	298.1	20.88
79	0.804	0.0007317	$2.743 \cdot 10^{-4}$	„	19.57
73	1.957	0.001048	„	„	

Derefter opvarmes Isen til ca. —20° og afpumpes her en Tid med Kul i flydende Luft, hvorefter Damptrykrørets Temperatur igen bringes ned til —110° C. p og D maales igen.

p	D
0.585	0.0006107

Kombineres dette med $p = 0.057$, $D = 0.0005200$, faas

$$\frac{dD}{dp} = 1.718 \cdot 10^{-4},$$

hvilket giver $M = 7.7$; altsaa en betydelig Nedgang i Molekularvægten.

Det første, man ser, er, at Molekularvægten af Vanddamp over Is er ca. 20 ved -80° og synes maaske at stige lidt med aftagende Temperatur. Dette kan tydes som en Association af en Del af Vanddampmolekulerne. Det er jo i denne Forbindelse ikke uden Interesse at erindre, at NERNST netop udleder sin Tilstandsligning under den Antagelse, at der i Vanddampen findes Dobbeltmolekuler svarende til Ligningen:



samt at Temperaturforløbet af Isens Molekularvarme tyder paa, at Molekularvægten af Isen er 32^1 .

Man kunde maaske tænke sig, at Fordampningen af et fast Stof i visse Tilfælde, f. Eks. ved lave Temperaturer foregik saaledes, at det ikke var Molekuler, men Konglomerater af Molekuler, der gik bort fra Overfladen. Ved indbyrdes Sammenstød og ved Stød mod de varmere Vægge vilde disse Konglomerater da tilsidst spaltes i enkelte Molekuler. Hvis dette var rigtigt, vilde man finde en større Molekularvægt lige ved Overfladen af Isen end i et dermed kommunikerende Rum paa Stuetemperatur. Jeg maa dog hertil bemærke, at det er lykkedes DUNOYER² ved Hjælp af optisk Resonans at paavise, at de Partikler, som ved Effusion af Kaliumdamp udslynges gennem det lille Hul, ikke er Konglomerater, men enkelte Molekuler.

At Molekularvægten af Vanddamp over Is ved lavere Temperatur er større end 18, fremgaar ikke alene af mine Maalinger, men opgives ogsaa af M. KNUDSEN. Ved -75° fandtes 21.1.

¹ NERNST: Kinetische Theorie fester Körper, p. 86, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Electricität. B. G. Teubner.

² DUNOYER: Comptes rendus, avril, 1913.

Hvad den senere Værdi 7.7 angaar, støtter den jo Hypotesen om Tilstedeværelse af Brintmolekuler, men Undersøgelsesmaterialet er desværre aldeles utilstrækkeligt til at sige noget bestemt om Molekularvægten af Luftarten, som udøver Resttrykket over Isen. Paa den anden Side er der ogsaa noget, der taler mod en slig Dissociation af Vandmolekulerne, men maaske er det muligt delvis at forklare Resttrykket ved Hjælp af Adsorptionsfænomenerne, hvis nærmere Undersøgelser næppe vilde være uden Interesse og sandsynligvis endda af stor Betydning f. Eks. for Glødelampeindustrien.

Ved Afslutningen af dette Arbejde er det mig en Glæde at takke Hr. Professor, Dr. H. KAMERLINGH ONNES i Leiden for hans Hjælp til Arbejdets Tilendebringelse og hans stedse vedvarende Velvilje. Ligeledes er det mig en kær Pligt at bede Hr. Professor MARTIN KNUDSEN modtage min bedste Tak for den mig i saa rigeligt Maal ydede Hjælp. Desuden skylder jeg Carlsbergfondet Tak for Pengebevillinger.