**9. Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen
Punktes des Wasserstoffs;
von K. Olszewski.**

(Aus dem „Bulletin International de l'Academie des Sciences de
Cracovie“. Juli 1905.)

Im Jahre 1891 habe ich eine Methode beschrieben¹⁾, mittels welcher es möglich war, den kritischen Druck des Wasserstoffs zu bestimmen; im Jahre 1895, also drei Jahre vor der Verflüssigung des Wasserstoffs durch Dewar, habe ich dieselbe Methode, die ich die Expansionsmethode nannte, auch für die Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs²⁾ angewendet. Diese Methode der Bestimmung des kritischen Punktes von Gasen wurde von E. Mathias im Jahre 1904 in seinem Werke „*Le point critique des corps purs*“ beschrieben; da in den geschichtlichen Teil ein gewisser Fehler eingeschlichen ist, erlaube ich mir, denselben an dieser Stelle richtigzustellen. p. 107 befindet sich unter Hinweis auf eine Litteraturangabe bei Dewar der folgende Passus: „*Cette méthode qu'on peut appeller „méthode de la détente“ a été employée par Wróblewski dès 1883 (Cité par J. Dewar, Weekly evening meeting, Friday, January 20, 1899, Royal Institution) et a été reprise par K. Olszewski en 1895 dans le but de déterminer la température et la pression critiques de l'hydrogène.*“ Der obige Absatz benötigt insofern eine Richtigstellung, als Cailletet der erste war, der die Entspannung als Hilfsmittel zwecks Verflüssigung der Gase noch 1877 angewendet hat. Im Jahre 1883 wurde dieses Verfahren von mir und von Wróblewski gleichzeitig und unabhängig voneinander aufgenommen, um Wasserstoff unter Zuhilfenahme von flüssigem Sauerstoff als Kältemittel zu verflüssigen. Die

1) K. Olszewski, Rozpr. Akad. 23. p. 385. 1891; Phil. Mag. (5) 39. p. 199. 1895.

2) K. Olszewski, Rozpr. Akad. 29. p. 404. 1895; Wied. Ann. 56. p. 133. 1895; Phil. Mag. (5) 40. p. 202. 1895.

Resultate dieser Versuche wurden in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Krakau sowie in den Comptes Rendus der Pariser Akademie im Jahre 1884 veröffentlicht. Von der Anwendung der Expansionsmethode behufs Bestimmung des kritischen Punktes irgend welchen Gases befindet sich in der Literatur keine Erwähnung vor 1891 bez. 1895, wo ich die eingangs angeführten Arbeiten veröffentlichte und zum erstenmal an der Hand der Versuche mit Wasserstoff, Sauerstoff und Äthylen zeigte, daß bei der Entspannung eines Gases vom hohen Drucke die Spuren der Verflüssigung in Gestalt eines Nebels in dem Momente auftreten, in welchem der Druck bis auf seinen kritischen Wert sinkt.

Wróblewski hat öfters bei seinen Versuchen behufs Messung niedriger Temperaturen sich eines Thermoelements Kupfer-Neusilber bedient und er behauptete, daß ein solches bessere Resultate ergibt, als ein Wasserstoffthermometer, dessen ich mich stets bediente; er nahm an, daß der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs in der Nähe von -200° beträchtlich zunimmt, und daß ein Wasserstoffthermometer bei solchen Messungen unbrauchbar wird. Doch haben die Versuche von mir¹⁾, von Dewar²⁾, Travers³⁾ und anderen ergeben, daß eine solche Annahme gänzlich einer Begründung entbehrt, da sich im Gegenteil ein Wasserstoffthermometer zur Messung der niedrigsten Temperaturen sehr gut eignet und in dieser Hinsicht nur vom Heliumthermometer übertroffen wird, welches zuerst von mir angewendet und empfohlen wurde.⁴⁾ Wróblewski versuchte mittels eines Thermoelements auch die Temperatur des Wasserstoffs im Augenblicke der Entspannung bis auf 1 Atm. zu messen, wobei er als Siedetemperatur des Wasserstoffs -223° erhielt⁵⁾, was um $29,5^{\circ}$ höher ist, als die von Dewar sowie von Travers und Jaquerod gefundene Temperatur. Dieser bedeutende Unterschied beweist, daß sich ent-

1) K. Olszewski, Wied. Ann. **31**. p. 70. 1887; **59**. p. 191. 1896.

2) J. Dewar, Ann. Chim. Phys. **23**. p. 423. 1901.

3) M. W. Travers, Phil. Trans. **200A**. p. 152. 1902.

4) K. Olszewski, Bull. Intern. Acad. Crac. 1896; Wied. Ann. **59**. p. 191. 1896.

5) S. Wróblewski, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **97**. IIa. p. 1379. 1888.

weder bei Wróblewskis Versuchen der Wasserstoff gar nicht verflüssigte, oder aber, daß sich das von ihm angewendete Thermoelement zu solchen Messungen nicht eignet.

Die kritische Temperatur des Wasserstoffs.

Die von mir 1895 in Anwendung gebrachte Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur des Wasserstoffs beruhte auf der Messung des elektrischen Widerstandes eines Platindrahtes im Augenblicke der adiabatischen Entspannung des Wasserstoffs vom hohen Drucke bis auf den kritischen (20 Atm.) bez. bis auf den atmosphärischen Druck. Als Versuchsergebnis wurden folgende Zahlen gefunden:

Kritischer Druck (bei welchem der Nebel erschien)	20 Atm.
Kritische Temperatur	$-234,5^{\circ}$
Siedetemperatur	$-243,5^{\circ}$

Das bei diesen Versuchen angewendete Widerstandsthermometer wurde mit dem Wasserstoffthermometer bei den Temperaturen 0° , $-78,2^{\circ}$, $-182,5^{\circ}$ und $-208,5^{\circ}$ verglichen, wobei es sich herausstellte, daß die Widerstandsänderungen den Temperaturänderungen nicht proportional sind, sondern daß der Widerstand etwas schneller abnimmt. Da jedoch die Krümmung der Kurve, welche die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur darstellt, nur unbedeutend war, habe ich angenommen, daß der Fehler, durch die Extrapolation der Temperaturen unterhalb $-208,5^{\circ}$ verursacht, nicht allzu groß sein wird. Versuche, welche einige Jahre darauf zuerst von Dewar, dann von Travers und Jaquerod sowie auch von mir ausgeführt wurden, haben diese Annahme nicht gerechtfertigt, und dieses kann als weiterer Beweis dienen, daß alle durch eine Extrapolation erhaltenen Messungen als eine mehr oder weniger kühne Hypothese anzusehen sind. Nach den Bestimmungen von Dewar, sowie nach den äußerst genauen Messungen von Travers und Jaquerod, kann als abgerundeter Wert für die Siedetemperatur des Wasserstoffs $-252,5^{\circ}$ angenommen werden. Die von mir 1902 mittels eines Heliumthermometers mit konstantem Volum (Thermometergefäß von kleinem Fassungsraum) ausgeführten Temperaturbestimmungen, wenn sie auch, was die Präzision anbelangt,

den Messungen von Travers und Jaqueroz nicht gleich kamen, ergaben jedoch für die Siedetemperatur des Wasserstoffs einen dem obigen angenäherten Wert, und unterscheiden sich von ihm bloß um wenige zehntel Grade (sie sind höher).

Der Unterschied zwischen meinen früher angestellten Siedetemperaturbestimmungen und den neueren ist bedeutend, da er 9° beträgt. Zur Rechtfertigung möge der Umstand dienen, daß es auch Dewar nicht besser gegangen ist, als er drei Jahre darauf dieselbe Temperatur mittels eines Platinwiderstandsthermometers maß, obwohl ihm eine genügende Menge (50 cm^3) des flüssigen Wasserstoffs zu Gebote stand. Bei seinen ersten Versuchen¹⁾ erhielt er -238° , bei den folgenden $-243,6^{\circ}$ ²⁾ als Siedetemperatur.

Die erste Zahl ist um $14,5^{\circ}$ höher als $-252,5^{\circ}$, die zweite um beinahe 9° ; die letzte ist also beinahe identisch mit der von mir 1895 bestimmten.

Es ist noch zu bemerken, daß diese Differenz von 9° in meinen Versuchen ausschließlich der Extrapolation zuzuschreiben ist, denn die Widerstandsmessungen des Platinthermometers haben sich als ganz richtig erwiesen, obwohl sie unter schwierigen Umständen ausgeführt wurden, d. i. im Momente der Entspannung des Wasserstoffs. In Prozenten ausgedrückt änderte sich der Widerstand des Thermometers von 100 Ohm bei 0° auf 35,9 Ohm in der Siedetemperatur des Wasserstoffs.

Nachdem ich 1902 Apparate verfertigt habe³⁾, die mir erlaubten, einige hundert Kubikzentimeter flüssigen Wasserstoffs ohne Schwierigkeit darzustellen, wiederholte ich die obige Widerstandsmessung in der Temperatur des siedenden Wasserstoffs, wobei ich Zahlen erhielt, welche mit den früheren ganz übereinstimmend waren, d. i. es ergab sich eine Widerstandsabnahme um 64,1 Proz. Diese Übereinstimmung beweist unzweideutig, daß sich bei meinen Versuchen von 1895 der Wasserstoff in einer Menge verflüssigte, welche ausreichend war, um das Platinwiderstandsthermometer bis auf die Siede-

1) J. Dewar, Proc. Chem. Soc. p. 146. 1898.

2) J. Dewar, Chem. News 84. p. 50. 1901.

3) K. Olszewski, Bull. Acad. Cracovie, Mai 1903, Ann. d. Phys. 12. p. 196. 1903.

temperatur jenes Gases abzukühlen, die, wie wir es jetzt wissen, — 252,5° beträgt.

Diese Übereinstimmung erlaubt auch, meine früheren Bestimmungen der kritischen Temperatur des Wasserstoffs zu korrigieren, indem dieselbe statt durch Extrapolation durch Interpolation ermittelt werden kann. Die ergänzte Kalibrierung des Platinthermometers läßt sich nunmehr auf diese Weise darstellen:

Temperatur (Wasserstoffskala)	Widerstand
0°	100 Ohm
— 78,2	80 „
— 182,5	52,3 „
— 208,5	45,3 „
— 252,5	35,9 „ ¹⁾

Einem Grade der Wasserstoffskala entspricht also im Intervall — 208,5 bis — 252,5° . . . 0,2136 Ohm.

Im Augenblicke der Entspannung des Wasserstoffs bis zum kritischen Drucke betrug der Widerstand des Thermometers 38,3 Ohm. Berechnet man mittels Interpolation die diesem Widerstande entsprechende Temperatur, dann erhält man — 240,8°, was als die korrigierte kritische Temperatur des Wasserstoffs anzusehen ist. Soviel mir bekannt ist, ist dieses der bisher einzige experimentell gefundene Wert für diese Konstante.

Auf Grund des Gesetzes von der thermodynamischen Übereinstimmung hat Witkowski die Temperatur der Inversion der Joule-Kelvinschen Erscheinung für Wasserstoff, mit Hilfe der Daten für Luft und für die kritische Temperatur von Wasserstoff gleich — 234°, zu — 46° berechnet.²⁾ Nimmt man nun als Basis der Berechnung die korrigierte kritische Temperatur — 241°, dann erhält man die Inversionstemperatur

1) Der bei diesen Bestimmungen benutzte Platindraht wurde als aus chemisch reinem Platin erzeugt angeschafft; doch sein Verhalten, was den elektrischen Widerstand anlangt, deutet darauf hin, daß dieses nicht der Fall war. Zwei von der Firma Heraeus im Jahre 1903 bezogene Drahtproben aus chemisch reinem Platin weisen ein ganz anderes Verhalten auf; in Prozenten ausgedrückt sinkt nämlich der Widerstand von 100 Ohm bei 0° auf 2 bez. 2,55 Ohm bei — 252,5°.

2) A. Witkowski, Rozpr. Akad. 35. p. 261. 1898.

— 87° , was nicht viel von $-80,5^{\circ}$ entfernt ist, d. i. von der von mir experimentell gefundenen Zahl.¹⁾

Neubestimmung des kritischen Druckes des Wasserstoffs.

In der eingangs angeführten Arbeit von 1891 habe ich mittels der Expansionsmethode den kritischen Druck des Wasserstoffs zu 20 Atm. gefunden. 1902 habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um diesen Druck mittels einer Methode zu bestimmen, welche auf dem Erscheinen und Verschwinden des Meniskus des flüssigen Wasserstoffs beruht. Da diese Versuche bisher nicht veröffentlicht wurden, mit Ausnahme einer kurzen Mitteilung in der deutschen Ausgabe des bekannten Werkes von Travers²⁾, führe ich hier die damals erhaltenen Resultate in der Kürze an.

Wasserstoff wurde im Glasrohre eines Cailletetschen Apparates einem Drucke von 12 Atm. unterworfen, unter gleichzeitiger Abkühlung mittels flüssigen Wasserstoffs, welcher sich in einem unversilberten Vakuumgefäß befand. Nach Verflüssigung des Wasserstoffs in der Glasröhre bis zu einer Höhe von 2—3 cm wurde das Vakuumgefäß mit flüssigem Wasserstoff gesenkt, so daß die untere Spitze des Röhrchens die Oberfläche des flüssigen Wasserstoffs kaum noch berührte, und der Druck durch Zudrehen der Schraube des Kompressionsapparates so lange erhöht, bis der Meniskus im Inneren des Röhrchens ganz verschwand. Darauf wurde durch allmähliches Zurückdrehen der Schraube der Druck bis zum Wiedererscheinen des Meniskus des flüssigen Wasserstoffs erniedrigt. Diese Versuche wurden etwa 20 mal wiederholt, und es wurde jedesmal an einem Metallmanometer der Druck abgelesen, bei welchem der Meniskus verschwand, sowie der Druck, bei welchem er wieder erschien; die abgelesenen Drucke wurden darauf durch Vergleichen des Metallmanometers mit einem Luftmanometer korrigiert. Folgende Zahlen sind als Mittelwerte aus mehreren Ablesungen zu betrachten:

Druck des Verschwindens	} des Meniskus	15 Atm.
Druck des Erscheinens		13,4 „

1) K. Olszewski, Rozpr. Akad. 41. p. 474. 1901; Bull. Intern. Acad. Cracovie 1901; Ann. d. Phys. 7. p. 818. 1902.

2) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig 1905. p. 263.

Nach den obigen Versuchen liegt der kritische Druck des Wasserstoffs in den Grenzen von 13,4 bis 15 Atm., je nachdem man bei dessen Bestimmung das Erscheinen oder das Verschwinden des Meniskus berücksichtigt.

Bei der Ausführung dieser Versuche trachtete ich den Grund des Unterschiedes von 5 Atm. aufzusuchen, welcher zwischen meinen früheren und den neueren Bestimmungen besteht, und ich überzeugte mich, daß ein Unterschied von 3 Atm. durch die Ungenauigkeit des früher benutzten Metallmanometers verursacht worden ist; die übrigbleibenden 2 Atm. sind wahrscheinlich der Ungenauigkeit der Messungen während der plötzlichen Entspannung zuzuschreiben, verursacht durch die elastische Nachwirkung der Federröhre des Metallmanometers. Es ist dabei zu bemerken, daß diese Korrektur des kritischen *Druckes* keinen Einfluß auf die Bestimmung der oben angegebenen kritischen *Temperatur* des Wasserstoffs ($-240,8^{\circ}$) hat, da diese Messungen bei einem Drucke ausgeführt wurden, bei welchem der für den kritischen Druck charakteristische Nebel auftrat.

Im Jahre 1895 berechnete Natanson¹⁾ auf Grund des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände die kritische Temperatur des Wasserstoffs zu -232° , indem er zur Berechnung als den kritischen Druck den zuerst gefundenen Wert 20 Atm. nahm. Nimmt man aber bei der Berechnung als den kritischen Druck 15 Atm., dann erhält man als die kritische Temperatur -242° , was von der von mir mittels Extrapolation meiner früheren Versuche gefundenen ($-240,8^{\circ}$) nur wenig abweicht.

Wróblewski berechnete mittels der Formel von van der Waals auf Grund seiner Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs²⁾ kritische Konstanten für dieses Gas, welche mehrmals von Dewar mit denen von mir auf experimentellem Wege bestimmten verglichen wurden. In der nachfolgenden Tabelle befinden sich die Daten von Wróblewski zusammengestellt mit den meinigen, welche gemäß den neuesten Versuchen korrigiert wurden:

1) W. Natanson, Bull. Intern. Acad. Crac. p. 93. 1895.

2) S. Wróblewski, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 97. p. 1362. 1888.

Kritische Konstanten	Wróblewski	Olszewski
	ber. 1888	gef. 1895 u. 1902
Druck	13,3 Atm.	13,4—15 Atm.
Temperatur	— 240,4°	— 240,8°

Angesichts der merkwürdigen Übereinstimmung der obigen Zahlen und der Wichtigkeit des Gegenstandes würde die Untersuchung seitens eines Theoretikers sehr wünschenswert erscheinen, inwiefern die Berechnung dieser Zahlen von den Rechnungsfehlern beeinflusst wurde, welche sich in die Arbeit von Wróblewski eingeschlichen haben, und in der zitierten Abhandlung p. 1356 von Hrn. Prof. Zakrzewski, welcher dieselbe nach dem Tode des Verfassers zum Druck vorbereitet und mit Anmerkungen versehen hat, aufgewiesen wurden.

Anmerkung. In der Sitzung der hiesigen Akademie der Wissenschaften vom 5. Juni d. J. hat Prof. A. Witkowski die Resultate seiner langjährigen Arbeit über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs vorgelegt. Auf meine diesbezügliche Anfrage hat er sich dabei geäußert, daß in der zitierten Arbeit Wróblewskis außer der erwähnten Rechnungsfehler auch zahlreiche experimentelle Ungenauigkeiten vorhanden sind, aus welchem Grunde die obige Übereinstimmung der kritischen Daten als eine zufällige zu betrachten ist.

Krakau, I. chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 2. August 1905.)