

**7. Bestimmung der Inversionstemperatur
der Kelvin'schen Erscheinung für Wasserstoff;
von K. Olszewski.**

(Aus dem Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, December 1901.)

Im Jahre 1854 zeigte Kelvin gemeinsam mit Joule, dass der Wasserstoff während einer nicht umkehrbaren Expansion sich anders verhält als alle übrigen Gase: die Luft, vom höheren Drucke zu einem niedrigeren ohne Leistung einer äusseren Arbeit expandirt, kühlt sich nämlich ab proportional der Differenz der Drucke, während sich der Wasserstoff in solchem Falle erwärmt. Wie bekannt, wurde die Kelvin-Joule'sche Erscheinung von Hampson und von Linde zur Darstellung von flüssiger Luft in grösserem Maassstabe ausgenützt; was die Verflüssigung von Wasserstoff anbelangt, so konnte man auf Grund jener Erscheinung im Voraus vermuten, dass die Apparate von Hampson und von Linde zu diesem Zwecke nicht direct anwendbar sind; die in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten wirklich jene Vermutung. Es schien jedoch keinem Zweifel zu unterliegen¹⁾, dass der Linde'sche und speciell der Hampson'sche Apparat nach entsprechender Modificirung auch zur Verflüssigung des Wasserstoffs dienen könnte: es würde sich nur um eine entsprechende Abkühlung des dem Apparate zugeführten Gases handeln, um seine Temperatur noch vor der Expansion unter diejenige der Inversion der Kelvin'schen Erscheinung zu bringen, wonach sich der Wasserstoff selbst im weiteren Verlaufe bis zur Verflüssigungstemperatur abkühlen würde.

Thatsächlich gelang es, mit Hülfe der auf der obigen Basis zuerst von Dewar und dann von Travers²⁾ gebauten

1) Prof. Kamerlingh Onnes (Communications of the Leiden Laboratory, Nr. 23. p. 16. 1896) bewies die Möglichkeit der Verflüssigung von Wasserstoff im Linde'schen Apparat, und gab die Bedingungen an, berechnet auf Grund von thermodynamischer Aehnlichkeit zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, bei welchen die Verflüssigung stattfinden kann.

2) M. W. Travers, Phil. Mag. (6) 1. p. 411. 1901.

Apparate, die Verflüssigung dieses Gases zu stande zu bringen. Jene Forscher wandten zur Abkühlung des Wasserstoffs flüssige Luft an, welche unter vermindertem Druck siedete, und kühlten dadurch den Apparat bis etwa -200° ab. Es fragt sich nun, ob eine so starke Abkühlung des Wasserstoffs eine unumgängliche Bedingung seiner Verflüssigung mittels nicht umkehrbarer Entspannung ist, oder ob eine weniger energische Abkühlung zu diesem Zwecke ausreichen würde.

Diese Frage würde man leicht beantworten können, ohne eine Serie von Versuchen in verschiedenen Temperaturen durchführen zu müssen, wenn die Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung für Wasserstoff bekannt wäre.

Es wurde aber diese Temperatur experimentell bis jetzt noch nicht bestimmt: theoretisch hat sie Witkowski¹⁾ in zweierlei Weise berechnet: erstens, indem er sich dabei auf die Annahme der thermodynamischen Uebereinstimmung der Inversionstemperatur für Wasserstoff und für Luft stützte, wobei er die Temperatur von etwa -46° erhielt; zweitens, indem er eine empirische Formel von Rose-Innes²⁾ in Anwendung brachte. Dieser Forscher stellte folgende Formel auf zur Bestimmung des Kühlungseffectes bei der Joule-Kelvin'schen Erscheinung:

$$e = \frac{\alpha}{T} - \beta,$$

wo α und β , berechnet nach den Versuchsdaten von Joule und Kelvin, für Wasserstoff 64,1 bez. 0,331 betragen. Bei der Annahme, der Kühlungseffect sei Null, erhalten wir mit Hilfe der Formel selbstverständlich die Inversionstemperatur, die in diesem Falle $193,7^{\circ}$ absolut, d. i. $-79,3^{\circ}$ C. beträgt.

Angesichts des bedeutenden Unterschiedes der Zahlen, die auf jenen beiden Wegen erhalten wurden, erschien es wünschenswert, diese Temperatur experimentell zu bestimmen.

Beschreibung des Apparates.

Der bei diesen Versuchen angewendete Wasserstoff wurde durch Einwirkung von käuflichem Zink auf reine verdünnte

1) A. Witkowski, *Rozprawę* der Krakauer Akademie, math.-naturw. Classe, 35. p. 247 ff. 1898.

2) J. Rose-Innes, *Phil. Mag.* (5) 45. p. 228. 1898.

Schwefelsäure erhalten; das Gas wurde behufs Reinigung durch Waschflaschen geleitet, die Lösungen von Natriumhydroxyd bez. Kaliumpermanganat enthielten, und zuletzt durch einen Thurm, der mit Bimssteinstücken gefüllt war, welche mit Quecksilberchlorid getränkt waren; von dort gelangte er in ein grosses Gasometer aus Zinkblech von 1200 Liter Inhalt, um schliesslich mit Hülfe eines Whitehead'schen Compressors in eine stählerne Flasche von 13 Liter Fassungsraum unter einem Druck von etwa 180 Atm. hineingepresst zu werden;

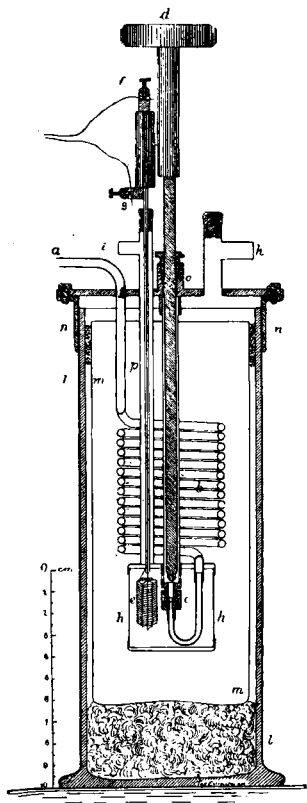
im Innern dieser Flasche befand sich eine lange, aus Drahtnetz hergestellte Röhre, die mit Kaliumhydroxydstangen gefüllt war.

Bei der Darstellung des Wasserstoffs und dem Comprimiren desselben in der Flasche war man bemüht, aus allen Apparaten und Gefässen die atmosphärische Luft zu entfernen; den Wasserstoff kann man also als rein betrachten, soweit man bei solcher Gasdarstellung im grösseren Maassstabe kleine Verunreinigung mit Luft vermeiden kann.

Der Hauptteil des angewendeten Apparates ist in nebenstehender Figur abgebildet.

Die oben beschriebene Stahlflasche, welche den Wasserstoff unter hohem Druck enthält, ist mittels einer sich abzweigenden Kupferröhre mit einem metallenen Manometer verbunden, sowie mit der Kupferröhre *a*, welche im weiteren Verlaufe in die Schlangen-

röhre *b* übergeht und in dem Ventil *c* endigt; dieses Ventil ist in dem Deckel *nn* mittels Asbest und der Mutter *o* gedichtet. Mittels des Griffrades *d* kann das Ventil geöffnet werden, wobei der Wasserstoff in die im Innern mit Sämisch-



leder ausgefütterte Blechbüchse hh bis zum gewöhnlichen atmosphärischen Druck entspannt wird, und dann durch das Rohr pi nach aussen entweicht. In derselben Blechbüchse befindet sich ein Widerstandsthermometer e , dessen nähere Beschreibung sich in meiner Abhandlung über die Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs befindet.¹⁾ Die Klemmschrauben f und g dienen zur Verbindung des Thermometers mit der Wheatstone'schen Brücke des Widerstandskastens. Dieser Apparat ist mit Hülfe der metallenen Einfassung nn in den dickwandigen Glascylinder ll eingekittet, in dessen Innerem sich ein dünnwandiges Becherglas mm befindet, welches zur Aufnahme des Kühlmittels dient.

Als solches kamen in Anwendung: flüssige Luft, flüssiges Aethylen, sowie ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether. Die Luft, bez. das Aethylen, wurde durch die obere Oeffnung des T-förmigen Rohres k eingegossen; diese verflüssigten Gase sammelten sich im Gefäss mm bis oberhalb des Schlangenrohres b an. Die Oeffnung k dient zur Ableitung des Dampfes des Kühlmittels, oder aber — nach gasdichter Verschlüssung der oberen Oeffnung — zum Verbinden des Inneren des Apparates mit einer Saugpumpe behufs Erniedrigung des Druckes sowie der Temperatur. Bei den Experimenten mit festem Kohlendioxyd wurde dasselbe vor der Befestigung des Deckels nn in den Apparat eingeschüttet. Zum Messen der Dampfdrucke des Kühlmittels diente ein Quecksilbermanometer, welches ebenfalls mit der Röhre k verbunden war, auf der Figur aber nicht eingezeichnet ist.

Beschreibung der Experimente.

Bei den Versuchen mit flüssiger Luft als Kühlmittel betrug die Anfangstemperatur ca. -190° , der Druck des Wasserstoffs vor der Expansion etwa 170 Atm. Die Entspannung geschah langsam und dauerte 4—5 Sec. Die Kühlung war eine bedeutende; der Ausschlag des Galvanometers betrug etwa 200 mm an der Scala. Angesichts dessen erschien es

1) K. Olszewski, *Rozprawy* der Krakauer Akademie, math.-naturw. Classe, 29. p. 404. 1895; Wied. Ann. 56. p. 135. 1895.

notwendig, ein weniger starkes Kühlmittel anzuwenden: dazu eignete sich zunächst flüssiges Aethylen. Bei Experimenten mit diesem Mittel betrug die Anfangstemperatur etwa -103° , der Anfangsdruck etwa 150 Atm. Bei der Expansion erniedrigte sich auch hier die Temperatur, doch in weit schwächerem Grade als bei Anwendung von flüssiger Luft: der Ausschlag des Galvanometers betrug etwa 30 mm an der Scala. Die Temperatur des flüssigen Aethylens erwies sich also als zu niedrig: zwecks Erreichung höherer Temperaturgrade eignet sich aber dieses Gas nicht, infolge dessen wurde in der dritten Versuchsreihe ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether angewendet. Die Anfangstemperatur betrug -78° , der Anfangsdruck ca. 117 Atm. In dieser Versuchsreihe wurden 25 Expansionen ausgeführt, während welcher der Druck in der Stahlflasche von 117 auf 110 Atm. sank, d. i. im Verlaufe einer einzigen Expansion änderte sich der Druck des Wasserstoffs um circa eine viertel Atmosphäre, wobei die Menge des expandirten Gases (unter Atmosphärendruck gemessen) ungefähr $3\frac{1}{4}$ Liter betrug. Auf diesen Punkt wurde speciell deshalb geachtet, weil in einigen früheren, hier nicht berücksichtigten, Versuchen, bei welchen der Druck um mehrere Atmosphären während einer Expansion sank, die Abkühlung eine viel stärkere war; bei diesen Versuchen war ausser der grossen Stahlflasche auch eine kleine von 0,6 Liter Capacität eingeschaltet, die als Reservoir für jede einzelne Expansion diente; bei solcher Anordnung tritt neben der Abkühlung infolge von nicht umkehrbarer Entspannung auch die Abkühlung wegen Leistung einer äusseren Arbeit hervor.

In der Temperatur -78° erwärmte sich der Wasserstoff bei der Entspannung ein wenig und verursachte einen Ausschlag des Galvanometers in der entgegengesetzten Richtung wie früher um etwa 3 mm. Beim langsamen Pumpen und der damit verbundenen Temperaturerniedrigung wurden die Ausschläge des Galvanometers infolge von Expansionen immer weniger sichtbar, bis man schliesslich bei $-80,5^{\circ}$ keinen Ausschlag beobachtete. Bei weiterer Temperaturerniedrigung kühlte sich der Wasserstoff wieder ab, und in der Temperatur -83° verursachte er den Ausschlag in der anderen Richtung um 5 mm.

Schlussfolgerungen.

Aus den obigen Experimenten geht hervor, dass die Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung für Wasserstoff $-80,5^{\circ}$ beträgt. Diese Zahl stimmt genügend mit der von Witkowski aus der Rose-Innes'schen Gleichung abgeleiteten überein ($-79,3^{\circ}$). Diese Uebereinstimmung der beiden Zahlen macht es interessant, die kritische Temperatur des Wasserstoffs auf Grund der voranzusetzenden thermodynamischen Uebereinstimmung der kritischen Temperaturen der Luft und des Wasserstoffs, sowie der Inversionstemperatur der Luft (abgeleitet von Witkowski aus der Rose-Innes'schen Gleichung) zu berechnen. Nehmen wir die kritische Temperatur der Luft zu 133° abs. (gleich -140° C.) an; die Inversionstemperatur des Wasserstoffs zu $192,5^{\circ}$ abs. (gleich $-80,5^{\circ}$ C.), die der Luft zu 633° abs. (gleich $+360^{\circ}$ C.), so erhalten wir als kritische Temperatur des Wasserstoffs $40,4^{\circ}$ abs., d. i. $-232,6^{\circ}$ C. Diese Temperatur weicht von der von mir experimentell gefundenen¹⁾ ($-234,5^{\circ}$ C.) nur um $1,9^{\circ}$ ab.

Auf Grund der obigen Versuche kann man also schliessen, dass zum Verflüssigen des Wasserstoffs mit Hülfe der Kelvin'schen Erscheinung die Abkühlung desselben vor der Expansion bis unterhalb -200° nicht unumgänglich notwendig ist, dass vielmehr bei sehr guter thermischer Isolation des Apparates schon die Temperatur von ca. -100° , die mittels festen Kohlendioxides und Aethers sehr leicht herzustellen ist, ausreichen könnte; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass eine stärkere Abkühlung mittels flüssiger Luft die Verflüssigung des Wasserstoffs fördert und beschleunigt.

Krakau, I. Chem. Inst. d. Jagellonischen Universität.

1) K. Olszewski, *Rozprawy* der Krakauer Akademie, sowie Wied. Ann. I. c.