

## Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetze.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Bei Zusammendrückung eines permanenten, d. h. über seine kritische Temperatur erwärmten Gases erreicht, unter  $p$ ,  $v$ ,  $t$  beziehlich Druck, Volumen und Temperatur verstanden, der Ausdehnungscoefficient

$$a = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$$

bei einem gewissen Drucke ein Maximum, wobei  $\frac{da}{dp} = 0$  ist.

Bei geringer Dichte des Gases nimmt  $a$  mit dem Drucke jedenfalls langsam, aber mit allmähig wachsender Geschwindigkeit zu; dann sind also  $\frac{da}{dp}$  und  $\frac{d^2a}{dp^2}$  positiv. Da letzterer Quotient für das Maximum von  $a$  negativ wird, so muss es einen Druck geben, wobei  $\frac{d^2a}{dp^2} = 0$  ist; hier hat  $a$  einen Wendepunkt, wo

die Geschwindigkeit seiner Zunahme am grössten ist. Setzt man die Zusammendrückung über das Maximum von  $a$  hinaus fort, so nimmt diese Grösse ab und erreicht wieder einen Wendepunkt, wo die Geschwindigkeit ihrer Abnahme am grössten ist; zwischen diesen zwei Wendepunkten von  $a$  ist  $\frac{d^2a}{dp^2}$  negativ, sonst positiv.

Mit sinkender Temperatur nähern sich beide Wendepunkte von  $a$  seinem zwischen ihnen liegenden Maximum und bei der kritischen Temperatur fallen sie mit demselben, welches dann unendlich gross ist, zusammen; bei dieser Temperatur ist  $\frac{d^2a}{dp^2}$  für Drucke unter und ober dem kritischen stets positiv.

Einen ähnlichen Gang wie  $a$  befolgt bei Zusammendrückung eines permanenten Gases das Product  $apv$ . Auch dieses hat bei einer gewissen Verdichtung ein Maximum, bei einer kleineren Dichte einen Wendepunkt, wo seine Zunahme, und bei einer grösseren Dichte einen zweiten Wendepunkt, wo seine Abnahme am grössten ist; zwischen beiden Wendepunkten ist  $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$  negativ, sonst positiv. Bei der kritischen Temperatur fallen beide Wendepunkte von  $apv$  mit dem dann unendlich grossen Maximum desselben zusammen; bei dieser Temperatur ist folglich  $\frac{d^2(apv)}{dp^2}$  für Drucke unter und ober dem kritischen stets positiv.

Bei einem entsprechenden Drucke erreicht der Differentialquotient

$$\frac{d(pv)}{dp} = h$$

ein Minimum, welches für Temperaturen nahe ober der kritischen stark negativ ist, aber mit zunehmender Entfernung von derselben sich der Nulle nähert und endlich das Vorzeichen wechseln muss. So lange das Minimum von  $h$  negativ bleibt, hat  $pv$  ein Maximum und ein Minimum; ist dasselbe aber bereits positiv, so nimmt  $pv$ , wie bei Wasserstoff, mit dem Drucke ohne Unterbrechung zu. Der Druck, durch welchen  $h$  ein Minimum wird, wächst mit der Entfernung von der kritischen Temperatur, wo er dem kritischen Drucke gleich ist, und muss daher für Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls schon eine bedeutende Grösse haben.

Differentiirt man die vorstehende Formel für  $h$ , den Druck constant lassend, so ergibt sich

$$\frac{d(apv)}{dp} = \frac{dh}{dt}$$

und hieraus folgt durch eine weitere Differentiation für constante Temperatur

$$\frac{d^2(apv)}{dp^2} = \frac{d^2h}{dpdt};$$

was vorhin bezüglich des positiven oder negativen Werthes von  $\frac{d^2(pv)}{dp^2}$  gesagt wurde, ist somit auch für  $\frac{d^2h}{dp dt}$  giltig.

Man lasse nun ein Gas von seinem kritischen Zustande an, wo  $h$  sich im entsprechenden Minimum befindet, bei constanter Temperatur unter abnehmendem Drucke sich so weit ausdehnen, dass  $pv$  ein Maximum und  $h = 0$  werde. Hiebei ist  $\frac{dh}{dp}$  negativ, während  $\frac{dh}{dt}$  und  $\frac{d^2h}{dp dt}$  positiv sind, wonach sowohl  $h$  selbst als auch jener negative Quotient mit der Temperatur zunimmt. In letzterer Beziehung muss, wenn man die Temperatur des verdünnten Gases hinreichend steigert, endlich  $\frac{dh}{dp} = 0$  werden; dann ist  $h$  für veränderlichen Druck ein Maximum, während das Minimum bei der jetzt über die kritische erhöhten Temperatur auf einen Druck fällt, welcher grösser als der kritische ist.

Wegen des positiven Werthes von  $\frac{d^2h}{dp dt}$  rückt das Maximum von  $h$  mit steigender Temperatur auf grösseren, mit sinkender auf kleineren Druck fort; lässt man also die Temperatur wieder bis zur kritischen abnehmen, so fällt das Maximum von  $h$  auf einen Druck, welcher kleiner als derjenige des bezüglichen Maximums von  $pv$  ist. Bei der kritischen Temperatur eines Gases tritt sonach das Maximum von  $h$  jedenfalls erst bei einer sehr starken Verdünnung ein; weil dasselbe aber mit steigender Temperatur auf grösseren Druck fortrückt, kann es bei Temperaturen hoch ober der kritischen immerhin einem beträchtlichen Drucke entsprechen. Dies ist, wie es scheint, bei dem unter allen Gasen am höchsten oberhalb seiner kritischen Temperatur stehenden Wasserstoff der Fall. Nach den von Regnault aus seinen Versuchen berechneten Zahlen<sup>1</sup> nimmt nämlich für dieses Gas durch Compression bis 20 Met. nicht nur  $pv$ , sondern auch  $h$  zu; letztere Grösse muss daher, um nach dem Obigen bei einer schon stärkeren Compression ein Minimum zu werden, vorher und zwar bei einem Drucke ober 20 Met. ein Maximum erreichen.

<sup>1</sup> Wüllner's Lehrbuch der Experimental-Physik, vierte Auflage Bd. I, S. 429.

Lässt man Wasserstoff von seiner gewöhnlichen Dichte an sich ausdehnen, so nimmt  $h$  sich der Nulle nähernd ab; es ist daher die Vermuthung berechtigt, dass bei weit genug fortgesetzter Verdünnung  $h = 0$  wird. Dann ist  $pv$  ein Minimum, welches, weil zugleich  $\frac{dh}{dt}$  positiv ist, mit abnehmender Temperatur auf grösseren Druck fortrückt. Dem entsprechend, wird bei Gasen, wo  $pv$  durch Verdünnung ein Maximum erreicht, durch eine noch stärkere Verdünnung ein Minimum desselben eintreten, und zwar werden das Maximum und das Minimum mit abnehmender Temperatur einander immer näher kommen und endlich zusammenfallen.

---