

3190
xii O. u. B 1833

8146.

KAROL OLSZEWSKI.

O CIŚNIENIU KRYTYCZNEM
WODORU.

TOWARZYSTWO
BIBLIOTEKI POLSKIEJ
WE WIEDNIU

5190
xii



KRAKÓW.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1891.

OPTC
11x
-

KAROL OLSZEWSKI.

O CIŚNIENIU KRYTYCZNEM
WODORU.

5190

XII

TOWARZYSTWO
BIBLIOTEKI POLSKIEJ
WE WIEDNIU

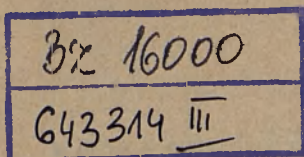


KRAKÓW.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1891.



B 1832



21-

Osobne odbicie z Tomu XXIII. Rozpraw Wydziału matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.

O ciśnieniu krytycznem wodoru

przez

K. Olszewskiego.

Wiadomość tymczasowa, podana na posiedzeniu z d. 20 Maja 1891.

W poprzednich moich pracach ¹⁾, wykonanych jeszcze w latach 1884 i 1885 wykazałem, że wodor oziębiony do możliwie najniższych temperatur nie da się zamienić w stan ciekły nawet pod wysokiem ciśnieniem, dochodzącem do 190 atm. i że dopiero podczas ekspansyi z wysokiego ciśnienia dają się na chwilę spostrzegać mniejsze lub większe ślady skroplenia, co zależy od temperatury użytego środka oziębiającego, jako też od wysokości ciśnienia, przy którym się robi ekspansyje. Jako środków oziębiających używałem wtenczas: tlenu wrzącego pod ciśnieniem atmosferycznem ($t = -181.4^{\circ}$) i w próżni dochodzącej do 9 mm. Hg. ($t = -211.5^{\circ}$), dalej powietrza wrzącego pod ciśnieniem atmosferycznem ($t = -191.4^{\circ}$) i w próżni dochodzącej do 10 mm. Hg. ($t = -220.0^{\circ}$)

¹⁾ Próba skroplenia wodu. Rozpr. i Spraw. Akad. Umiej. w Krakowie Tom XV str. LXXII. 1884.

Dalsze próby skroplenia wodu. Tamże str. LXXIV i str. XCVIII, 1884. Essais de liquéfaction de l'hydrogène. Comptes rendus T. 98, p. 365.

Nouveaux essais de liquéfaction de l'hydrogène. Solidification et pression critique de l'azote. Tamże p. 913—916. 1884.

O środkach oziębiających. Rozpr. i Spraw. Akad. Um. w Krakowie T. XIV, str. 193—196 r. 1885.

Sur la production des plus basses températures. Comptes rendus T. 101, pag. 238—240. 1885.

jakoteż azotu wrzącego pod ciśnieniem atmosferycznem ($t = -194.4^{\circ}$) i próżni dochodzącej do 60 mm. Hg. ($t = -213^{\circ}$).

Wykazałem również, że azot ciekły parujący w próżni dochodzącej do 4 mm. Hg daje możliwie najniższą temperaturę, dochodzącą do -225° , że jednak azot da się użyć z korzyścią jako środek oziębiający tylko w celu otrzymania temperatury nieprzechodzącej -213° , gdyż w niższych temperaturach odpowiadających ciśnieniom poniżej 60 mm. Hg krzepnie na masę śnieżną, przez co staje się nieprzezroczystym i złym przewodnikiem ciepła. Z powyższego wynika, że do otrzymania najniższych temperatur nadają się najlepiej tlen ciekły i powietrze skroplone, gdyż obydwie te ciecze nawet w największej próżni nie przechodzą w stan stały i nie tracą swej przezroczystości. Środków tych oziębiających używałem już w moich poprzednich pracach nad skropleniem wodoru, wyczerpnałem zatem wszystkie możliwe sposoby w celu uzyskania najniższej temperatury, bez otrzymania zadawalających rezultatów, pokazało się bowiem, iż temperatura -220° , t. j. najniższa temperatura, jaką można było uzyskać za pomocą skroplonego powietrza, leży powyżej krytycznej temperatury wodoru. Podejmując na nowo moje dawniejsze doświadczenia, nie miałem i teraz nadziei uzyskania niższej temperatury za pomocą środków oziębiających, lecz liczyłem na większą skuteczność ekspansji samego wodoru przy wykonaniu tych doświadczeń na większą skalę.

Ilość środków oziębiających, t. j. skroplonego tlenu i powietrza, używanych w dawniejszych doświadczeniach nie przewyższała 2—3 cm. sześć. pod ciśnieniem atmosferycznem, a zmniejszała się znacznie przy zastosowaniu próżni; stosownie też do tego, rurka szklanna, zawierająca wodor, posiadała tylko 2 mm. wewnętrznej średnicy. Zjawisko skroplenia a raczej zawrzenia wodoru, które pojawiało się w tej rurce podczas ekspansji, trwało tylko cząstkę jednej sekundy i wymagało stosunkowo naglej a niecałkowitej ekspansji. Oziębiony przez ekspansję wódór poniżej swej temperatury krytycznej, ogrzewał się w tej wąskiej rurce bardzo prędko do temperatury otaczającego rurkę środka oziębiającego.

Moje nowsze doświadczenia nad przelewaniem ciekłego tlenu ¹⁾ umożliwiły mi wykonanie doświadczeń z wodorem na większą skalę, przy użyciu nierównie większej ilości ciekłego tlenu, jako środka oziębiającego i znacznie szerszej rurki szklanej, służącej do ściskania i do ekspansji wodoru. Fiaszkę stalową, służącą do skroplenia tlenu, która w poprzednio opisanym przyrządzie ¹⁾ mieściła 100 cm. sześć. ciekłego tlenu,

¹⁾ Bulletin de l'Academie des Sciences de Cracovie 1890, p. 177.

zastąpiłem większą, mającą 200 cm. sześć. pojemności. Przez jednorazowe skroplenie tlenu w tej flasce i wypuszczenie go do otwartego naczynia szklanego, zabezpieczonego od zewnętrznego ogrzania, można z łatwością uzyskać przeszło 50 cm. sześć. tlenu ciekłego pod ciśnieniem atmosferycznym. Rurka szklanna umieszczona w tym ciekłym tlenie, służąca do ściskania i ekspansji wodoru, miała 11 mm. zewnętrznej a 7 mm. wewnętrznej średnicy; w rurce tej umieściłem nadto krótką rurkę szklaną o bardzo cienkich ścianach, mającą 6 mm. średnicy, która służyła dla izolowania oziębionego przez ekspansję wodoru od ścian szerszej i grubej rurki, stykających się bezpośrednio z ciekłym tlenem. Wodor dopływał do rurki szklanej z flaszki żelaznej, w której znajdował się pod ciśnieniem dochodzącem do 150 atm. Manometr metalowy włączony pomiędzy flaszkę żelazną i rurkę szklaną wskazywał ciśnienie, pod jakim znajdował się wodor w tej ostatniej.

Doświadczenia wykonywałem w sposób następujący: najprzód wypompowałem tlen ciekły aż do ciśnienia dochodzącego w przybliżeniu 10 mm. Hg, potem przez otwarcie kurka śrubowego dopuszczałem wodoru z flaszki żelaznej do rurki szklanej aż do żadanego ciśnienia które wskazywał manometr. Skoro wodor przyjął już temperaturę środka oziębiającego, wykonywałem zwolna ekspansję wodoru przez powolne otwarcie kurka śrubowego, zamykającego rurkę wodorową. Zjawiska zagotowania się wodoru, które przy tych doświadczeniach obserwowałem, były daleko silniejsze i dłużej trwające, aniżeli przy doświadczeniach dawniejszych, przezroczystość jednak naczyń szklanych w skutek marznięcia śladów wilgoci powietrza w nich zawartego, nie była zupełna i dla tego nie mogłem na pewno stwierdzić, czy przy ekspansji wodoru pojawia się także jego menisk. Kilka razy zdawało mi się, że widziałem ciecz nader subtelną i zaledwie spostrzegalną, z powodu jednak niezupełnej przezroczystości naczyń szklanych otaczających tlen ciekły, jako też rurkę wodorową, nie chcę tej kwestyi jeszcze stanowczo rozstrzygać i pozostawiam sobie dokładniejsze jej zbadanie do następnych doświadczeń.

Przy tych doświadczeniach zwróciła moją uwagę ta okoliczność, iż przy powolnej ekspansji pojawia się zawrzenie wodoru stale przy tem samym ciśnieniu, bez względu na ciśnienie pierwotne, z którego uskutecznia się ekspansja, jeśli tylko to ciśnienie pierwotne nie jest zbyt niskie. I tak: przy ekspansjach wykonanych z ciśnienia pierwotnego, wynoszącego: 80, 90, 100, 110, 120, 130 i 140 atm. pojawiała się pierwsze zawrzenie wodoru stale przy ciśnieniu 20 atm., jeśli zaś ciśnienie pierwotne wynosiło 70, 60 i 50 atm., natenczas zawrzenie poja-

wiało się przy ciśnieniu coraz mniejszem a mianowicie w przybliżeniu przy 18, 16 i 14 atm. Doświadczenie to powtarzałem kilkadziesiąt razy i zawsze otrzymywałem te same rezultaty. Doświadczenia te zmuszają mnie do wniosku, iż te 20 atm., przy których stale pojawia się zawrzenie wodoru, oznaczają jego ciśnienie krytyczne. Jeśli wodor oziębiony za pomocą ciekłego tlenu wrzącego w próżni do temp. — 211° , które dajmy na to, leży o kilkanaście stopni wyżej od temp. krytycznej wodoru, poddamy z wysokiego ciśnienia powolnej ekspansji, natenczas temperatura wodoru zniża się do nieznaney nam jeszcze jego temperatury krytycznej. Jeśli ciśnienie pierwotne wodoru jest dosyć wysokie — w moich doświadczeniach wyższe od 80 atm. — natenczas przy powolnej ekspansji понижение температуры wodoru do jego temp. krytycznej następuje jeszcze powyżej ciśnienia krytycznego, i w takim przypadku objawi się ciekły wodór przez zawrzenie w chwili, w której zniżymy ciśnienie do ciśnienia krytycznego. Jeżeli zaś ciśnienie pierwotne wodoru jest za małe, natenczas przy powolnej ekspansji oziębi się on do temperatury skroplenia dopiero poniżej ciśnienia krytycznego; im niższe ciśnienie pierwotne, tem znaczniejszą trzeba uskutecznić ekspansyję, aby oziębić wodor do jego temperatury skroplenia.

Tym sposobem tłumaczy się zmienność ciśnienia zawrzenia czyli chwilowego skroplenia, przy ekspansji z niedostatecznie wysokiego ciśnienia pierwotnego. Jeśli nareszcie ciśnienie pierwotne jest jeszcze niższe, natenczas zawrzenie, czyli chwilowe skroplenie, wcale się nie pojawi.

W celu przekonania się o prawdziwości powyższego twierdzenia, wykonałem dwa szeregi analogicznych doświadczeń z gazami, których ciśnienia i temperatury krytyczne dokładnie są znane, a mianowicie z tlenem i etylenem. Temperatura krytyczna tlenu według moich dawniejszych doświadczeń leży przy — 118.8° , ciśnienie zaś krytyczne przy 50.8 atm. W tym samym przyrządzie, którego używałem do powyższych doświadczeń z wodorem, oziębiałem tlen za pomocą etylenu wrzącego pod ciśnieniem atmosferycznem (-102.5°), zatem do temperatury o 16.3° wyższej od temp. krytycznej tlenu i poddawałem go powolnej ekspansji z różnych ciśnień pierwotnych, zaczawszy od 40 do 100 atm. Zawrzenie tlenu pojawiało się stale przy ciśnieniu wynoszącem około 51 atm., jeśli ciśnienie pierwotne nie było niższe od 80 atm.; równocześnie pojawiał się także i menisk ciekłego tlenu. W miarę zniżania się ciśnienia początkowego zniżało się także i ciśnienie zawrzenia.

Temperatura krytyczna etylenu według Dewara wynosi 10.1° , ciśnienie zaś krytyczne 51 atm.; moje doświadczenia, które wykonałem pod tym względem, dały mi liczby zgodne z powyższemi, a mianowicie dla temperatury krytycznej 10° , dla ciśnienia krytycznego 51.7 atm.

Doświadczenia z etylenem wykonałem w przyrządzie Cailleteta; jeden szereg przy temperaturze 17° , drugi zaś przy ciepłocie 27° , zatem przy temperaturach o 7° a względnie o 17° wyższych od temperatury krytycznej etylenu. Przy pierwszym szeregu doświadczeń, zawrzenie etylenu a równocześnie i menisk pojawiał się stale podczas powolnej ekspansyi przy ciśnieniu wynoszącem około 51 atm., jeśli pierwotne ciśnienie wynosiło 70, 80, 90, 100 i 110 atm.; przy drugim szeregu doświadczeń zawrzenie pojawiało się stale przy tem samym ciśnieniu, jeśli ciśnienie pierwotne wynosiło 100, 110, 120 i 130 atm. W miarę zmniejszania się ciśnienia pierwotnego, w pierwszym szeregu doświadczeń poniżej 70 atm., w drugim poniżej 100 atm. zniżało się także i ciśnienie zawrzenia. Wypada przytem nadmienić, że w przyrządzie Cailleteta, w którym wykonałem doświadczenia z etylenem, warunki zawrzenia jakiegoś gazu przy ekspansyi są daleko mniej korzystne, niż w przyrządzie powyżej opisanym.

Z doświadczeń powyższych wynika, iż oznaczenie ciśnienia krytycznego gazów za pomocą ekspansyi jest rzeczą możliwą nawet wtenczas, gdy one znajdują się w temperaturze o kilka lub kilkanaście stopni wyższej od ich temperatury krytycznej. Sposób ten oznaczania ciśnienia krytycznego w zastosowaniu do innych gazów, nie przedstawia wprawdzie żadnych korzyści, gdyż ciśnienia te przez znikanie meniska łatwiej i dokładniej oznaczone być mogą, w zastosowaniu zaś do wodoru, jest on nateraz jedynym możliwym sposobem oznaczenia nie tylko jego ciśnienia krytycznego, ale też i jego temperatury krytycznej.

Zajmuję się dalej temi doświadczeniami, i mam nadzieję, że na tej drodze kwestyja skroplenia wodoru wkrótce pomyślnie zakończona zostanie. W doświadczeniach opisanych używałem tlenu ciekłego jako środka oziębiającego, chociaż wykazałem na wstępie, że za pomocą skroplonego powietrza można otrzymać temperaturę o 10° niższą. Nie używałem powietrza z tego powodu, ponieważ w moim przyrządzie, w którym mogę z łatwością skroplić 200 cm. sześć. tlenu, nie mogłbym skroplić równie znacznej ilości powietrza; jestem jednakże obecnie zajęty poprawą mego przyrządu pod tym względem i spodziewam się, że w przyszłych doświadczeniach będę mógł używać znaczniejszych ilości skroplonego powietrza, jako środka oziębiającego, którato okoliczność ułatwi znakomicie mierzenie temperatury krytycznej wodoru.



