

Próba skroplenia helu (*helium*).

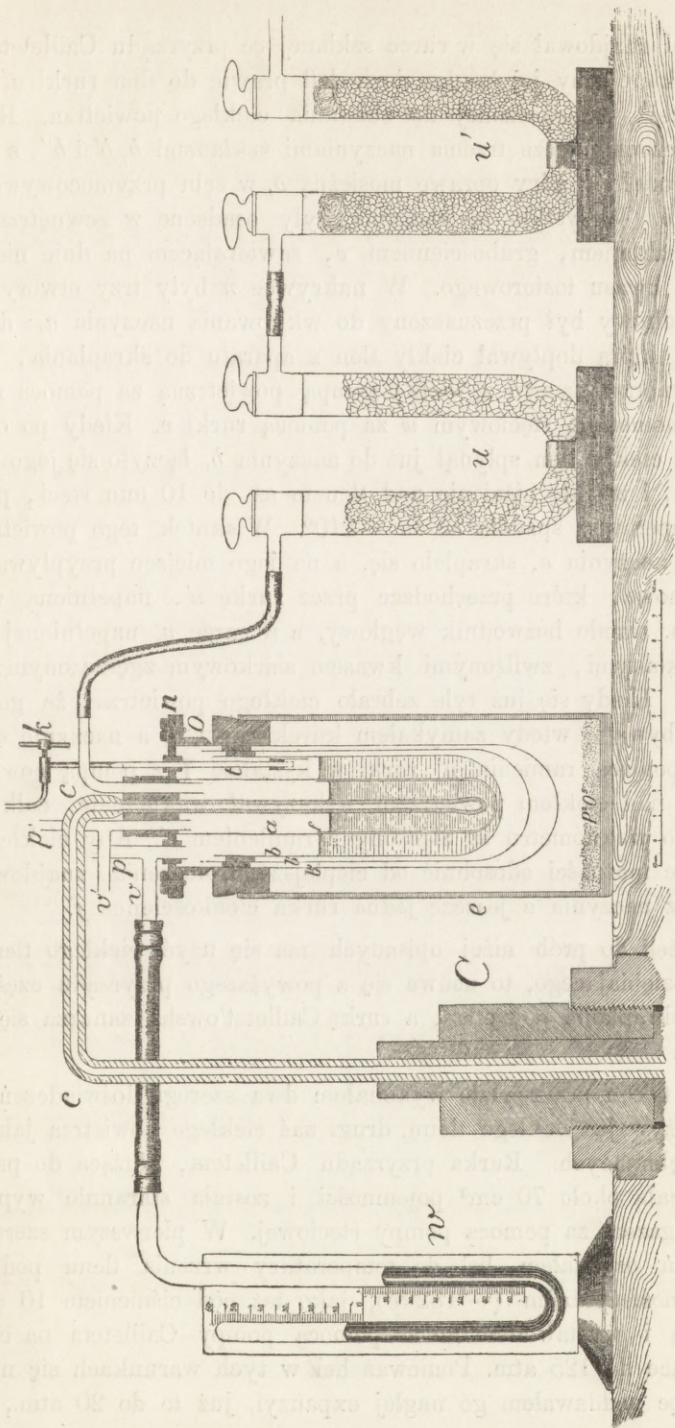
Przez

K. Olszewskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w d. 12 maja 1896 r.

Hel, którego używałem do moich doświadczeń, zawdzięczam uprzejmości profesora W. Ramsaya, który łaskawie mi nadesłał z Londynu około 140 cm³ tego gazu w rurce szklanej starannie zalutowanej. Według listu profesora Ramsaya i dat wypisanych na rurce szklanej, nadesłany mi hel otrzymany został z Cleveitu, i nie zawierał w sobie azotu ani też żadnych gazów, któreby mogły być oddalone za pomocą Mg, CuO, P₂O₅, i NaOH. Gęstość gazu wynosiła 2·133 (H=1), zaś stosunek ciepł właściwych $\frac{C_p}{C_v} = 1·652$. Stosunek ten wykazuje, że hel, podobnie jak i argon, jest jjednoatomowym pierwiastkiem. Prof. Ramsay doniósł mi także, że hel rozpuszcza się bardzo mało w wodzie, gdyż 100 cm³ wody pochłaniają tylko 0·7 cm³ helu. Na podstawie powyższych liczb przypuszczałem, że skroplenie helu może się udać tylko w najniższych temperaturach, jakie obecnie można otrzymać, gdyż nietylko mała gęstość, ale także jjednoatomowość i bardzo mała rozpuszczalność w wodzie zdawały się świadczyć o wielkiej doskonałości tego gazu.

Z tych to powodów pomiąłem próby skroplenia helu za pomocą etylenu jako środka oziębiającego i przystąpiłem wprost do najniższych temperatur, które można otrzymać, używając ciekłego tlenu i ciekłego powietrza. Przyrząd używany w tych doświadczeniach przedstawiony jest w dołączonym rysunku.



Hel znajdował się w rurce szklanej *cc* przyrządu Cailleteta *C*; ku dołowi skierowany jej koniec dochodził prawie do dna rurki *a*, u dołu zamkniętej, przeznaczonej do zbierania ciekłego powietrza. Rurka ta była otoczona jeszcze trzema naczyniami szklanymi *b*, *b'* i *b''*, z których ostatnie miało u góry oprawę mosiężną *o*, w celu przymocowywania nakrywki *n*. Wszystkie te naczynia były osadzone w zewnętrznym naczyniu szklanym, grubościennym, *e*, zawierającym na dnie nieco bezwodnika kwasu fosforowego. W nakrywce *n* były trzy otwory, z których środkowy był przeznaczony do wkitowania naczynia *a*, drugi na rurkę *t*, którą dopływał ciekły tlen z aparatu do skraplania, a trzeci łączył wnętrze naczyń z wielką pompą powietrzną za pomocą rurki *p*, i z wakuometrem rtęciowym *w* za pomocą rurki *v*. Kiedy po otwarciu kurka *k* ciekły tlen spłynął już do naczynia *b*, łączyło się jego wnętrze z pompą, i zniżało ciśnienie nad tlenem aż do 10 mm rtęci, przez co jego temperatura spadała aż do -210° . W skutek tego powietrze, zawarte w naczyniu *a*, skraplało się, a na jego miejsce przyplływało z zewnątrz nowe, które przechodząc przez rurkę *u'*, napełnioną wapnem sodowym, traciło bezwodnik węglowy, a w rurce *u*, napełnionej paciorkami szklanymi, zwilżonymi kwasem siarkowym zgęszczonym, obsuszało się. Kiedy się już tyle zebrało ciekłego powietrza, że go więcej nie przybywało, wtedy zamykałem kurek rurki *u*, a naczynie *a* łączyłem za pomocą ramienia *p'* rurki w kształcie **T** z pompą powietrzną: ciśnienie nad ciekłym powietrzem wskazywał wakuometr, całkiem podobny do wakuometru *w*, złączony z ramieniem *v'*. Aby ciekłe powietrze o ile możności odosobnić od cieplejszego otoczenia, znajdowała się wewnątrz naczynia *a* jeszcze jedna rurka cienkościenna *f*.

Jeżeli do prób niżej opisanych ma się użyć ciekłego tlenu jako środka oziębiającego, to usuwa się z powyższego przyrządu części, służące do skraplania powietrza, a rurkę Cailletet'owską zanurza się wprost w tlenie.

W takim przyrządzie wykonałem dwa szeregi doświadczeń, jeden szereg używając ciekłego tlenu, drugi zaś ciekłego powietrza jako środków oziębiających. Rurka przyrządu Cailleteta, służąca do przyjęcia helu, miała około 70 cm³ pojemności i została starannie wypełniona suchym gazem za pomocą pompy rtęciowej. W pierwszym szeregu doświadczeń oziębiałem hel do temperatury wrzenia tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym (-182.5°), jako też pod ciśnieniem 10 mm Hg (-210°) i wystawiałem go za pomocą pompy Cailleteta na ciśnienie dochodzące do 125 atm. Ponieważ hel w tych warunkach się nie skraplał, więc poddawałem go naglej ekspansji, już to do 20 atm., już też

do 1 atm. Lecz i podczas ekspansji nie można było spostrzedz żadnego śladu skroplenia. Podczas pierwszego zgniatania oziębionego helu do wysokiego ciśnienia, wydzieliła się wprawdzie maleńka ilość białego ciała, które pozostało na spodzie rurki helowej, nawet po zniesieniu ciśnienia. Ciało to pochodziło prawdopodobnie z zanieczyszczenia helu, ilość jednak tego zanieczyszczenia nie zdawała się przenosić 1% użytego helu.

W drugim szeregu doświadczeń, w którym używałem ciekłego powietrza, wrzącego pod ciśnieniem 10 mm Hg, poddawałem hel ciśnieniu, dochodzącemu do 140 atm. i zwalniałem go następnie nagle z pod ciśnienia do 20 atm., lub też do ciśnienia zwyczajnego. Rezultat tych doświadczeń był również ujemny, gdyż nie można było dostrzedz żadnego zamglenia podczas ekspansji, któreby wskazywało choćby na ślad skroplenia. Temperatura ciekłego powietrza pod ciśnieniem 10 mm Hg wynosi według moich dawniejszych pomiarów ¹⁾ — 220°, liczba ta jednak nie może być uważana za stałą z tego powodu, że ciekłe powietrze podczas zmniejszania ciśnienia zmienia ustawicznie swój skład, stając się coraz uboższem w azot. Stosownie do sposobu skroplenia powietrza i do szybkości pompowania, może ciekłe powietrze utracić stosunkowo więcej lub mniej azotu.

Jeśli powietrze skroplimy pod wysokim ciśnieniem, używając etylenu jako środka oziębiającego, zatem w temperaturze około —150°, a następnie zwalniać je będziemy powoli z pod ciśnienia, aby otrzymać powietrze ciekłe pod ciśnieniem zwyczajnem, natenczas ulotni się znaczna część powietrza skroplonego pod ciśnieniem, a stosunek azotu do tlenu w pozostałem powietrzu będzie znacznie mniejszy, niżeli był pod ciśnieniem; podczas zniżania ciśnienia tego pozostałego powietrza aż do 10 mm Hg stosunek zmienia się jeszcze bardziej na niekorzyść azotu, tak, że pozostała mieszanina azotu i tlenu, z powodu zawartości znacznej ilości tlenu, nie krzepnie podczas zniżenia ciśnienia do 10 mm Hg, pomimo, że temperatura tej mieszaniny leży około 6° niżej od punktu marznięcia azotu (— 214°).

Jeżeli zaś — jak się to działo w opisanych powyżej doświadczeniach — skroplimy powietrze pod ciśnieniem zwyczajnem, używając tlenu wrzącego w próżni jako środka oziębiającego (— 210°), natenczas stosunek azotu do tlenu pozostaje taki sam jak i w powietrzu gazowem. Podczas zmniejszania ciśnienia tym sposobem skroplonego, i już bardzo nisko oziębionego powietrza, stosunek azotu do tlenu nie może się już

¹⁾ Comp. Rend. t. CI, p. 238, 1885.

bardzo zmienić, pozostaje więc znaczna przewaga azotu. Z powietrza takiego wydziela się azot częściowo w stanie krystalicznym podczas zniżania jego prężności do 10 mm Hg, co też było widoczne w opisanych powyżej doświadczeniach. Twierdzą jednak stanowczo, że przytem nie krzepnie powietrze, jak to utrzymuje Dewar ¹⁾, lecz tylko mały procent jednego składnika powietrza, t. j. azotu, którego punkt marznięcia według moich dawniejszych doświadczeń leży przy -214° ²⁾. Tlen ciekły nie krzepnie nawet wtenczas, jeśli prężność jego zniżymy do 2 mm ciśnienia Hg.

Po tych bezskutecznych usiłowaniach skroplenia helu starałem się sprawdzić za pomocą doświadczenia, czyby przez zniżenie prężności ciekłego tlenu do najniższego, praktycznie osiągnąć się dającego minimum, nie można otrzymać takiego obniżenia temperatury, któreby mogło zachęcać do wykonania jeszcze jednego szeregu doświadczeń w celu skroplenia helu. W tym celu umieściłem w opisanym powyżej przyrządzie zamiast rurki *f*, rurkę o podwójnych ścianach izolowanych od siebie dokładną próżnią. Do zbiornika *b* nalewalem tlenu, którego część

¹⁾ Nature, February 6th. 1896, page 329.

²⁾ W roku zeszłym ogłosiłem w Phil. Mag. [5] 39, p. 188. krótkie resumé swoich prac nad skropleniem gazów, w którym wykazałem, iż Dewar, powtarzając moje doświadczenia, nie cytował ich wcale. Reklamacya ta miała ten skutek, iż Dewar cytuje teraz wprawdzie moje prace, ale tylko wtenczas, jeśli mu się zdaje, że może wykazać ich rzekome błędy. I tak w pracy swej, ogłoszonej w „Nature“, mówi, iż powietrze ciekłe wbrew moim dawniejszym doświadczeniom krzepnie w próżni. Co o tej sprzeczności moich i Dewara doświadczeń sądzić należy, wykazałem powyżej. Na tem samem miejscu utrzymuje Dewar, iż ciekły tlenek azotu jest niebieski, nie zaś bezbarwny, jak to z moich doświadczeń nad tym gazem wynikać się zdaje. W pracy swej, ogłoszonej w Comp. Rend. C, p. 940, 1885. powiedziałem wyraźnie, iż tlenek azotu ciekły, otrzymywany przezemnie, posiadał zwykle barwę zielonkawą (granica między barwą zielonkawą a niebieską nie da się dokładnie oznaczyć), ponieważ jednak barwa ta była raz mocniejszą, drugi raz słabszą, a przy skropleniu tlenku w przyrządzie Cailletet'a— przyczem starałem się o bardzo dokładne usunięcie powietrza — znikła zupełnie, przeto przypuszczałem, że to zmienne zabarwienie ciekłego tlenku azotu pochodzi od zanieczyszczenia bezwodnikiem kwasu azotawego, który się tworzy wskutek niezupełnego usunięcia tlenu powietrza atmosferycznego. Jeżeli zważymy na trudność wydalania powietrza, okludowanego na ścianach szklanych, n. p. przy ewakuowaniu rurek Plückerowskich lub Crookesowskich, natenczas zanieczyszczenie takie musimy uważać za bardzo prawdopodobne. Pominąwszy to, Dewar używał w swych doświadczeniach nie zawsze czystych gazów, gdyż n. p. tlen używany przez tego uczonego i uważany przez niego za czysty, zawierał znaczne ilości CO₂, z kąd powstało błędne twierdzenie Dewara, że tlen ciekły krzepnie w próżni*). Muszę więc uważać uczyniony mi zarzut dotyczący się złej obserwacyi barwy ciekłego tlenku azotu za nieusprawiedliwiony.

*) Cf. Phil. Mag. [5] 39, pag. 302, 1895.

małą przelewałem za pomocą lewarka do rurki o podwójnych ścianach. Łącząc następnie rurkę z z pompami, doprowadzałem próżnię do 2 mm ciśnienia rtęci. Tlen ciekły pozostawał i w tej wysokiej próżni ciekły i przezroczysty. W celu zmierzenia, za pomocą termometru wodorowego, temperatury ciekłego tlenu pod tak niskim ciśnieniem, wykonałem osobne doświadczenie. Przekonałem się przytem, że temperatura tlenu w tych warunkach nie dochodzi — 220°, a ponieważ taką temperaturę można łatwo osiągnąć za pomocą ciekłego powietrza, więc zaniechałem już dalszej próby skroplenia helu.

Tak więc rezultaty moich doświadczeń pozostały ujemne, hel okazał się w tych doświadczeniach gazem doskonałym, w każdym razie doskonalszym niż wodór. Mała ilość helu, którą miałem do dyspozycji, jako też rzadkość minerałów, z których hel otrzymać można, nie pozwoliły mi wykonać tych doświadczeń na większą skalę, nie mogłem użyć wyższego ciśnienia i większych naczyń, w którychby ekspansja była skuteczniejszą. Nie mogłem też mierzyć temperatury helu w chwili ekspansji za pomocą termometru platynowego, tak, jak to uczyniłem z wodorem, gdyż do tego celu potrzebowalibyśmy dziesiątek lub nawet setek litrów gazu.

W obec niemożliwości mierzenia temperatur helu w chwili ekspansji, pozwolę sobie zejść na chwilę z drogi czystego doświadczenia i obliczyć prawdopodobne temperatury według znanego wzoru Laplace'a

i Poissona $\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$, gdzie T jest temperaturą początkową, liczoną od zera absolutnego, T_1 jest temperaturą, do której się dochodzi za pomocą ekspansji, p jest ciśnienie początkowe, p_1 ciśnienie, do którego doszła ekspansja, a k jest stosunkiem ciepł właściwych $\frac{C_p}{C_v}$, który u jednoatomowego He równa się $1.66 = \frac{5}{3}$.

Aby przy tych obliczeniach nie być posądzonym o przesadę, użyję ciśnień i temperatur początkowych z pierwszego szeregu doświadczeń, w których ciśnienie początkowe wynosiło tylko 125 atm., temperatura początkowa zaś tylko — 210°.

Ciśnienie początkowe helu	Temperatura początkowa helu	Expansja helu do atm.	Odpowiednie obniżenie temperatury	
			poniżej zera	na skali absolutnej
125 atm.	- 210 ^o	50	- 229·3 ^o	43·7 ^o
"	"	20	- 242·7 ^o	30·3 ^o
"	"	10	- 250·1 ^o	22·9 ^o
"	"	5	- 255·6 ^o	17·4 ^o
"	"	1	- 263·9 ^o	9·1 ^o

Z powyższego obliczenia widzimy, że temperatura wrzenia helu leży poniżej -264° , że jest zatem przynajmniej o 20° niższą od temperatury wrzenia wodoru, którą oznaczyłem za pomocą doświadczeń. Sądząc z gęstości helu, która, według oznaczenia prof. Ramsaya, wynosi 2·133 i jest przeszło dwa razy większa niż gęstość wodoru, powinienby hel skraplać się łatwiej niż wodór. Wręcz przeciwnie rezultaty, otrzymywane za pomocą doświadczenia, możemy wytłumaczyć tylko prostszą budową drobinową czyli jednoatomowością helu, która przez prof. Ramsaya doświadczeniem została stwierdzoną.

Już przy argonie uwydatniła się zależność, istniejąca pomiędzy jego jednoatomowością a trudnością skroplenia; zależność ta występuje przy helu, o ile z powyższych doświadczeń sądzić można, jeszcze wyraźniej.

Z powodu swej doskonałości gazowej może hel znaleźć w przyszłości ważne zastosowanie jako substancja termometryczna do mierzenia temperatur, leżących bardzo blisko absolutnego zera, przekraczających temperaturę krytyczną i temperaturę wrzenia wodoru. Z powodu podniesionego — co prawda nieuzasadnionego — zarzutu, iż termometr wodorowy nie nadaje się już do mierzenia temperatur, leżących poniżej -194° , wykonałem szereg pomiarów porównawczych temperatur ciekłego tlenu pod zmniejszonym ciśnieniem za pomocą termometru helowego. W tym celu wypełniłem helem ten sam termometr, który służył T. Estreicherowi ¹⁾ jako termometr wodorowy do oznaczenia temperatur ciekłego tlenu. Liczby, otrzymane przeze mnie za pomocą termometru helowego,

¹⁾ Bulletin de l'Acad. de Crac. Juin 1895, p. 203. Rozprawy Ak., W. M. - P. t. XXX, str. 140. 1896.

zestawiłem z odpowiednimi liczbami, otrzymanymi przez Estreichera, używającego termometru wodorowego.

Prężność tlenu ciekłego	Temperatura tlenu	
	Termometr helowy	Termometr wodorowy
741 mm.	— 182·6°	— 182·6°
240 „	— 191·8°	— 191·85°
90·4 „	— 198·7°	— 198·75°
12 „	— 209·3°	— 209·2°
9 „	— 210·57	— 210·6°

Zupełna prawie zgodność temperatur, zestawionych w powyższej tabelce, mierzonych obydwoma termometrami, świadczy, że wodór nie zmienia jeszcze w tych granicach współczynnika rozszerzalności i że termometr wodorowy nadaje się do mierzenia tak niskich temperatur.

Doświadczenie to potwierdza zresztą taki sam wniosek, do którego dochodzimy na podstawie niskiej temperatury krytycznej wodoru. Wykazałem bowiem już poprzednio ¹⁾, iż termometry gazowe mogą być użyte do dokładnego mierzenia temperatur, dochodzących do temperatur krytycznych gazów, użytych do wypełnienia termometru. Ponieważ temperatura krytyczna wodoru według moich pomiarów ²⁾ leży przy $-234\cdot5^{\circ}$, przeto aż do tej temperatury może być termometr wodorowy bezpiecznie używany. Dopiero przy mierzeniu jeszcze niższych temperatur, np. temperatury wrzenia wodoru, może termometr helowy oddać znakomite usługi.

¹⁾ Rozprawy Ak., W. M.-P. t. XIV, str. 283, 1886. Wied. Ann. XXXI, 69, 1887.

²⁾ Rozprawy Ak., W. M.-P. t. XXIX, str. 404. 1895. Wied. Ann. LVI. 133. Phil. Mag. [5] 40, 202, 1895.

