

В.М. Бродянский.

Эксперимент по ожижению кислорода Рауля Пьера Пикте.

В книге: От твердой воды до жидкого гелия (история холода). — М.: Энергоатомиздат, 1995.

ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОЖИЖЕНИЮ КИСЛОРОДА РАУЛЯ ПЬЕРА ПИКТЕ

Рауль Пьер Пикте (1846-1929 гг.) – швейцарский физик, родился в Женеве, там же кончил университет. В 1868-1870 гг. продолжил учение в Париже. С 1879 г. - профессор Женевского университета. В отличие от Кайете-инженера, он был по образованию физиком. В то время, когда Пикте начал работу по ожижению газов (ему было всего 30 лет), у него не было существенного опыта ни в исследовательской, ни в инженерной деятельности. Тем не менее установка, созданная им для ожижения газов, была не только намного сложнее, чем у Кайете, но и содержала новые технические решения.

Схема ее показана на рис. 2.12. Верхняя ее часть представляет собой не что иное, как металлическую трубку Фарадея, рассчитанную на давление в несколько десятков мегапаскалей. В стальном сосуде L содержатся вещества, необходимые для получения ожижаемого газа посредством их нагрева. С ним соединена длинная стальная труба М длиной 4 м и внутренним диаметром 4 мм. Эта труба играет роль холодного колена трубки Фарадея, но в отличие от нее снабжена на конце вентилем R, позволяющим выпускать ожиженный газ наружу. Однако охлаждение холодной части сделано совсем иначе, чем у Фарадея. Здесь Пикте не только использовал опыт, накопившийся к этому времени у теоретиков и конструкторов холодильных машин⁴, но и продвинулся дальше. Он создал и использовал двухступенчатую каскадную холодильную машину, включающую два последовательно включенных замкнутых контура.

Оба они устроены совершенно одинаково; основой каждого служил двухцилиндровый поршневой компрессор. Оба компрессора приводились в действие паровой машиной (на схеме показаны лишь маховики, к которым шла от двигателя ременная передача). В контуре, расположенном внизу, циркулировал диоксид серы SO₂ (сернистый газ). В двух ступенях А и В компрессора газ последовательно сжимался от 0,02 до приблизительно 0,6 МПа и поступал в конденсатор D, где охлаждался водой, протекающей в трубках, и переходил в жидкое состояние. Жидкий диоксид серы SO₂ по трубке а через вентиль, где его давление снижалось до первоначального, поступал в кольцевую трубку С, где испарялся, охлаждая и конденсируя диоксид углерода CO₂, протекающий по внутренней трубке К. Полученный пар снова всасывался в цилиндр А компрессора. Таким образом, в трубке С обеспечивалась температура около -45°С.

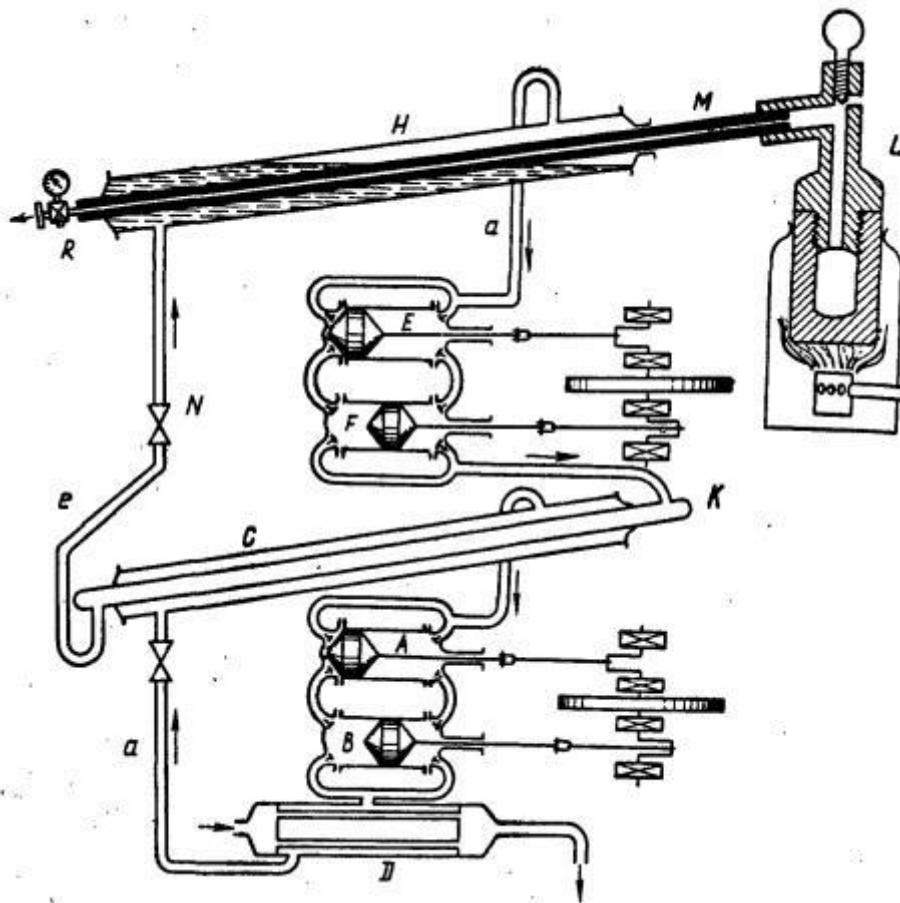


Рис. 2.12. Установка Пикте для ожижения газов.

Аналогичный процесс протекал и в другом контуре, где работал компрессор с цилиндрами Е и F. Здесь сжимался уже другой хладагент – углекислый газ CO_2 , испарившийся при отводе тепла от металлической трубки Фарадея М в кольцевом пространстве, образованном трубкой Н, при температуре около -130°C . Сжатый углекислый газ подавался в трубку К и после конденсации в ней за счет испарения SO_2 возвращался в трубку Н через трубку е и дроссель N, охлаждая и, как считал Пикте, переводя в жидкость исследуемый "постоянный" газ. Получившийся пар CO_2 отводился через трубку а в цилиндр Е компрессора. В последующих опытах Пикте заменил углекислый газ диоксидом азота N_2O , что позволило ему снизить температуру кипения в трубке Н до -140°C .

Добывая кислород нагреванием бертолетовой соли в сосуде под давлением до 20 МПа, Пикте получал, как он думал, в трубке М жидкий кислород, который можно было наблюдать в виде струи из капель и пара, выпуская его наружу через вентиль R. Пикте писал, что это была прозрачная струя, в центре которой находилась белая центральная зона, которую он считал твердым кислородом. В дальнейшем Пикте проделал аналогичные опыты и с водородом, полученным в результате взаимодействия при нагревании муравьинокислого калия HCOOK и едкого кали KOH . И здесь Пикте, как он писал, тоже наблюдал "струи с синестальной окраской, падавшую на пол с треском, напоминавшим падение металлической дроби". В дальнейшем Пикте получил аналогичные результаты, работая с азотом и оксидом углерода.

Уже современники, отдавая должное достижениям Пикте и не подвергая сомнению получение им струи жидкого кислорода в распыленном виде, не согласились с его трактовкой полученных результатов. Так, один из французских специалистов по низким температурам Ж. Лефевр писал: "К несчастью через несколько лет удостоверились в том, что выводы Пикте грешат большими ошибками. Позднейшие опыты показали что кислород ожижается при -130°C под давлением около 25 атм. Что касается водорода, то имея критическую температуру значительно ниже -200°C , он не мог ни ожижаться, ни отвердеть в трубке аппарата при -140°C , как это показалось Пикте, и если в данном случае имело место (только) ожижение, то оно могло произойти только вне аппарата, под влиянием расширения газа".

Сейчас мы можем уже точно проанализировать как способ ожижения, разработанный и использованный Р. Пикте, так полученные им результаты.

Прежде всего нужно отметить ошибку Пикте в оценке полученных им температур при использовании CO_2 в качестве хладагента⁵. Диоксид углерода CO_2 не мог "кипеть" в трубке Н, охлаждая кислород до -130°C . Тройная точка CO_2 находится при $t=-56,6^{\circ}\text{C}$; при более низкой температуре углекислый газ может существовать только в твердом виде – как "сухой лед". Поэтому жидкий диоксид углерода, выходящий из трубки К после дросселирования, попадал в трубку Н в виде снега (вспомним опыт Тилорье). Этот "снег" и сублимировался там, охлаждая кислород (или другой газ) в трубке М. Температура при этом не могла опуститься до -130°C , так как для этого нужно было бы откачивать пар до тех пор, чтобы установилось давление $p=3\cdot 10^{-4}$ МПа. Подобное (или даже близкое) разрежение в компрессоре Е достигнуть было невозможно.

Температура могла опуститься примерно до -100°C (ей соответствует давление $13\cdot 10^{-3}$ МПа, что тоже трудно, но было достижимо для техники того времени). Замена CO_2 диоксидом азота N_2O тоже не позволяла использовать для охлаждения кипения жидкости, так как N_2O также затвердеет при температуре намного более высокой, чем -130°C (температура тройной точки $-90,7^{\circ}\text{C}$). Правда, снег N_2O испаряется под более высоким давлением, чем CO_2 , однако и при его использовании трудно откачать пар, чтобы получить -130°C . Реальная цифра, полученная Пикте, едва ли могла быть ниже -120°C (может быть при самых благоприятных обстоятельствах -125°C), т.е. на уровне немного ниже достигнутого еще Фарадеем.

Эта температура близка к критической для кислорода (154,6К или $-118,4^{\circ}\text{C}$). Таким образом, вопрос о том, был ли получен жидкий кислород в трубке М, остается открытым. Во всяком случае, дело было близко к этому. Но очевидно и другое. Расчет однозначно показывает, что при дросселировании кислорода через вентиль R от любого давления выше 10 МПа до атмосферного кислород обязательно охладится до -183°C и частично ожижится. Следовательно, нет никакого сомнения в том, что Пикте был прав, утверждая,

что из его установки вылетала струя жидкого кислорода! То же относится и к азоту, и к оксиду углерода.

Что касается водорода, то Пикте, как и Кайете, был очень далек от его ожижения. Даже при дросселировании с самого высокого давления при таких температурах получение жидкого водорода абсолютно исключено. Все разговоры о "струе с металлическим блеском и сине-стальной окраской" связаны, по-видимому, как с примесями в водороде (в частности, воды), которые могли действительно сконденсироваться, так и с сильным желанием получить нужный результат. Было бы несправедливо осуждать Пикте за эти ошибки. Его огромные заслуги справедливо остаются общепризнанными.

Впоследствии Пикте организовал в Берлине "Лабораторию низких температур", в которой ожижение газов производилось в больших размерах. В этой лаборатории Пикте пользовался тем же способом, который был описан выше, но для предварительного охлаждения он употреблял другие газы. Жидкий диоксид серы SO_2 был заменен "жидкостью Пикте", которая состояла из смеси 64 весовых частей SO_2 и 44 частей CO_2 . Эта смесь ожижается гораздо легче, чем CO_2 .

Так, Пикте к своему основному достижению - ожижению кислорода, азота и СО оригинальным каскадным методом добавил новое – ввел рабочее тело холодильных установок, состоящее из смеси двух разных веществ. Далее увидим, что идея такого "коктейля" была развита и позволила через много лет создать новые рабочие тела для холодильных и криогенных установок с заранее заданными нужными свойствами.

Л. Кайете после 1877 г. тоже продолжал работать в области низких температур. Он потратил много усилий, чтобы усовершенствовать свою аппаратуру, получить жидкий кислород в форме, позволяющей сохранить его и исследовать, а также ожижить водород.

Но "звездный" час декабря 1877 г. уже не повторился. Ни тому ни другому так и не удалось достигнуть заветной цели подержать в руках и продемонстрировать целому миру сосуд с жидким кислородом или азотом. Это не было случайностью. Оба метода - и Кайете, и Пикте - в принципе не могли дать этот результат. Нужен был иной подход.

Член академии Жамэн в докладе Академии наук 24 декабря 1877 г. сказал: "Теперь доказана возможность превращения кислорода в жидкость или твердое тело. За это говорят эти два опыта, причем опыт Пикте несколько дополняет опыт Кайете... Однако иметь возможность видеть жидкость или туман, не умея то или другое собрать - это еще не все. Еще предстоит проделать в этом отношении заключительную работу, которая будет состоять в том, чтобы сохранить кислород в жидком состоянии при температуре его кипения..."

Это сделали и получили, наконец, оживленные "постоянные газы" через 6 лет другие исследователи - Ольшевский и Вроблевский.