

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 10.

Décembre

1902.

Sommaire: 64. M. K. OLSZEWSKI. Appareils pour liquéfier l'air et l'hydrogène.

Séance du lundi 1 Décembre 1902.

PRÉSIDENCE DE M. E. GODLEWSKI.

64. M. K. OLSZEWSKI m. t. **O przyrządach do skraplania powietrza i wodoru.** (*Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff.*)  
(*Appareils pour liquéfier l'air et l'hydrogène.*)

Zwei Luftverflüssigungs-Apparate haben in neuester Zeit Eingang in die wissenschaftlichen Laboratorien gefunden: der Apparat von Linde und der von Hampson. Nach meinen Erfahrungen, die ich mit den beiden Apparaten gemacht habe, eignet sich der letztere besser zum Gebrauch im Laboratorium. Der Linde'sche Apparat mit seinem schweren und complicierten Bau funktioniert nur langsam und bietet solche Schwierigkeiten beim Gebrauch, dass manche Laboratorien, welche ihn besitzen, ihn gar nicht oder doch nur selten gebrauchen. Die zweistufige Expansion, das Verstopfen der Ventile mittels festwerdenden Kohlendioxyds sowie das Abkühlen der Luft mittels eines Chlorcalcium-Eisgemisches erschweren den Gebrauch des Apparates in Laboratorien. Hampson's Apparat dagegen zeichnet sich durch einen sehr leichten und einfachen Bau aus. Die einstufige Expansion, der Ausschluss von Kühlmitteln, vom Wasser abgesehen, welches zum Abkühlen des Compressors dient, die vollkommene Circulation der Luft und deren vollständige Befreiung von Kohlendioxyd, ein überaus schnelles und sicheres Functionieren — dieses sind die Vorzüge des Hampson'schen Apparates<sup>1)</sup>. In diesem Apparat beginnt nach meiner Erfahrung das Verflüssigen der Luft in ca. 10 Minuten

<sup>1)</sup> Derselbe wurde in englischer Sprache von M. W. Travers (The experimental Study of Gases, London 1901, S. 190) beschrieben.

nach dem Beginn der Expansion, und die Menge der verflüssigten Luft beträgt etwa 1 Liter in einer Stunde beim Verbrauch von sechs Pferdekraften. Im Linde'schen Apparate (kleinstes Modell) beginnt die Verflüssigung im besten Falle<sup>1)</sup> nach 2 bis 3 Stunden. Bevor also im Linde'schen Apparate die Verflüssigung beginnt, kann man mittels des Hampson'schen 2 bis 3 Liter flüssiger Luft erhalten.

Aus dem Obigen geht hervor, dass für gewöhnliche Zwecke, wenn es sich z. B. um Verflüssigung von 3 bis 6 Liter Luft pro Tag handelt, sich der Hampson'sche Apparat ausgezeichnet eignet. Die von mir construierten und unten beschriebenen zwei Luftverflüssigungs-Apparate, die als Modificierungen des Hampson'schen Apparates anzusehen sind, eignen sich besonders in folgenden Specialfällen: der erste in dem Falle, wo es sich darum handelt, in derselben Zeit, beim Gebrauche desselben Compressors und derselben motorischen Kraft, die doppelte Menge von flüssiger Luft zu erhalten, als es mittels des Hampson'schen Apparates möglich ist; der andere, welcher sehr klein und von sehr einfachem Bau ist, zur Demonstration der Verflüssigung während einer Vorlesung.

#### Apparat zur Darstellung von grösseren Mengen flüssiger Luft.

Der in Fig. 1 abgebildete Apparat besteht aus 3 Theilen: aus zwei Hampson'schen Regeneratoren *gg* und *bb*, die in passenden Blechgefässen untergebracht sind, sowie aus dem Kühler *ee*, welcher zur Aufnahme des Kühlmittels dient. Die Luft gelangt aus dem Compressor durch einen Hochdruckreiniger, welcher mit Kalihydratstücken gefüllt ist, mittels der Kupferröhre *a* in den Regenerator *bb*, welcher aus zwei Kupferröhren *c*<sub>1</sub> und *c*<sub>2</sub> besteht, die parallel auf einem cylindrischen Holzstab aufgewickelt sind und die Spirale *bb* bilden. Die oberen Enden dieser Röhren sind mittels *d*<sub>1</sub> mit dem Schlangenrohre *ff* verbunden, welches sich in dem Blechgefässe *ee* befindet; dieses Gefäss wird mit dem Kohlensäure-Aether-Gemische angefüllt. Aus dem Kühler gelangt die Luft durch die Röhre *d*<sub>2</sub> in den zweiten Regenerator, der ebenfalls aus zwei Kupferröhren *h*<sub>1</sub> *h*<sub>2</sub> besteht, die um eine Neusilberöhre gewickelt sind. Die unteren Enden dieser Röhren *h*<sub>1</sub> *h*<sub>2</sub> sind mit dem Ventil *i* ver-

<sup>1)</sup> Der Apparat versagt zuweilen gänzlich.



gelassen werden, indem man das Ventil *u* mittels des Griffädchens *w* öffnet. Der ganze Apparat ist in einer Holzkiste untergebracht und mit Wolle behufs Isolierung der umgebenden Luft bepackt.

In der Fig. 1 sind alle drei Gefässe in einer Ebene dargestellt, um die Circulation der Luft besser ersichtlich zu machen;

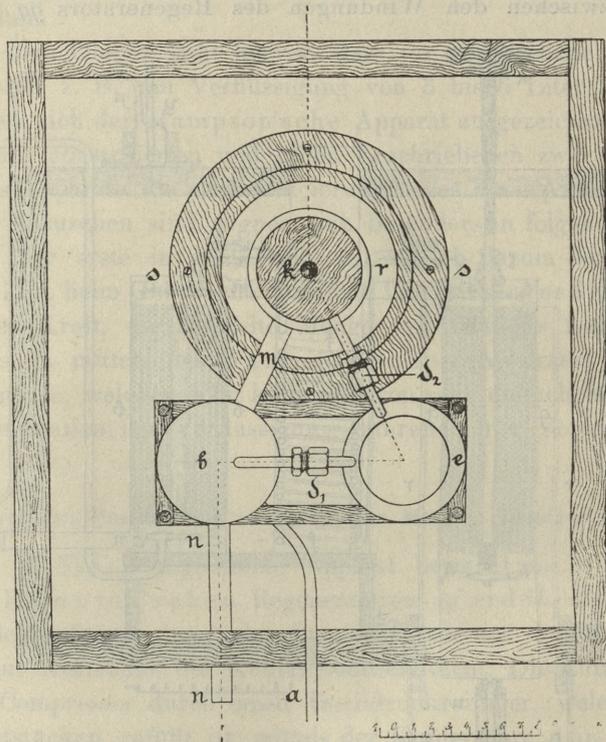


Fig. 2. Apparat zur Verflüssigung grösserer Luftmengen  
(horizontale Projection).

in Wirklichkeit jedoch sind die Gefässe so angeordnet, wie es die Fig. 2 in horizontaler Projection zeigt.

Dieser Apparat kann auch ohne Kältegemisch angewendet werden und er liefert in solchem Falle keine schlechteren Resultate als der gewöhnliche *Hampson'sche* Verflüssiger; unter Anwendung des Kühlmittels erhält man in derselben Zeit wenigstens die doppelte Menge flüssiger Luft. Bei Anwendung des Kohlensäure-Aether-Gemisches giebt dieser Apparat gute Resultate auch mit dem kleinen Compressor, welcher bei dem kleinsten Modell des Lin-

de'schen Verflüssigers gebraucht wird; derselbe Compressor functioniert nur schwach wegen seiner speciellen Construction, welche der zweistufigen Expansion angepasst ist, und kann derselbe in Verbindung mit dem gewöhnlichen zur Verflüssigung der Luft dienenden Hampson'schen Apparate nicht verwendet werden.

#### Vorlesungsapparat zur Demonstration der Verflüssigung der Luft.

Der in Fig. 3 dargestellte Apparat zeichnet sich durch einen so einfachen Bau aus, dass wenige Worte ausreichen, um seine Construction und seinen Gebrauch zu erklären.

Auf einem hölzernen Gestell ist ein Vacuumgefäß *ee* befestigt, welches im oberen Theile bis zur Höhe des Expansionsventils *c* versilbert ist; der untere Theil ist durchsichtig. In diesem Gefässe befindet sich ein Hampson'scher Regenerator *bb*, welcher aus zwei dünnen Kupferröhren<sup>1)</sup> besteht. Dieselben sind um eine Neusilberöhre gewickelt und mittels dieser an der Messingplatte *kk* befestigt. Die unteren Enden des Regenerators sind mit dem Expansionsventil *c* verbunden, welches mittels des Griffrades *d* reguliert werden kann. Der Regenerator *bb* ist mit dünnem Flanell so umwickelt, dass er mit leichter Reibung in das Vacuumgefäß *ee* hineingeschoben werden kann. Die Schrauben *kk* dienen zum Befestigen des Regenerators an dem hölzernen Gestell. Mittels des Röhrchens *a* ist der Apparat mit einem Metallmanometer und einer Stahlflasche von etwa 13 Liter Inhalt verbunden, welche trockene, von Kohlendioxyd freie Luft unter 200 Atm. Druck enthält. Die von mir angewendeten Flaschen haben stärkere Wände als die gewöhnlich im Handel vorkommenden; dieselben wurden auf einen Probedruck von 300 Atm. geprüft. Nach dem Öffnen der Stahlflasche wird die Expansion mittels des Griffes *d* so reguliert, dass der Druck in der Flasche im Verlaufe von 5 Minuten von 200 Atm. auf etwa 90 Atm. sinkt. Die expandierte Luft entweicht aus dem Ventil zwischen den Windungen des Regenerators hindurch und gelangt in die Atmosphäre mittels der Röhre *f*. Verfährt man wie oben beschrieben, dann

<sup>1)</sup> Der äussere Durchmesser der Kupferröhren beträgt 2·5 mm., der innere 1·6 mm., Länge einer jeden Röhre 22 Meter, Durchmesser der Wickelung 50 mm., Höhe der Wickelung 24 cm., Gewicht des Regenerators sammt Ventil und Messingplatte *kk* = 1,600 g.

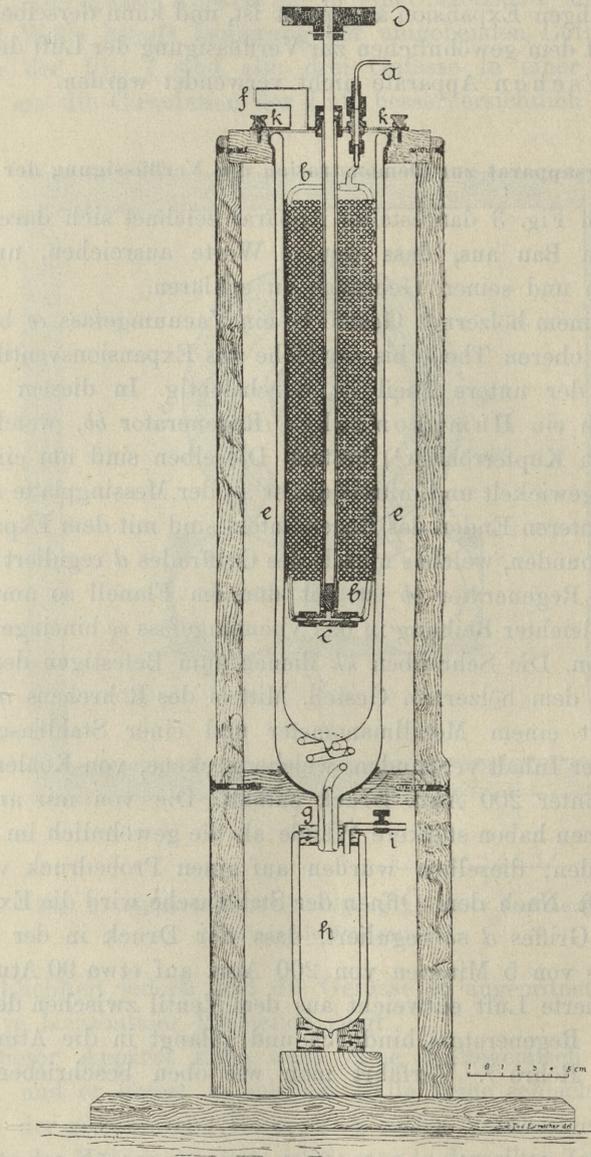


Fig. 3. Vorlesungsapparat zur Verflüssigung der Luft.

kann man bei Anwendung einer Stahlflasche in fünf Minuten 10 bis 20 ccm. flüssiger Luft erhalten; wendet man aber zwei Flaschen an, welche Luft unter 200 Atm. Druck enthalten, so kann man in 10 Minuten, vom Beginn des Expandierens an gerechnet, ungefähr 100 ccm. flüssiger Luft erhalten. Die Expansion von Drucken unterhalb 90 Atm. ist erfolglos.

Die im Untertheile des Vacuumgefäßes *ee* verflüssigte Luft wird durch Öffnen des Hahnes *i* in ein kleineres Vacuumgefäß *h* übergegossen, welches mittels eines Korkstopfens *g* mit dem oberen Gefäß luftdicht verbunden ist. Dieses Gefäß *h* kann hierauf leicht abgenommen, und die darin enthaltene flüssige Luft zu anderweitigen Experimenten gebraucht werden.

#### Wasserstoff-Verflüssigungsapparat.

Zwei englische Gelehrte haben schon Apparate construiert, die mit gutem Erfolge zur Darstellung grösserer Mengen von flüssigem Wasserstoff gebraucht wurden, und zwar Dewar im Jahre 1898 und Travers im Jahre 1901. Der letztere hat seinen Apparat ausführlich beschrieben <sup>1)</sup>. Wenn ich dessenungeachtet einen neuen Apparat zur Kenntnis der wissenschaftlichen Welt bringe, so geschieht es deshalb, weil es mir gelungen ist, nach längeren Versuchen den Apparat bedeutend zu vereinfachen, und weil ich hoffe, dass bei dessen Anwendung die Verflüssigung des Wasserstoffs nicht mehr als ein in der Laboratoriumschronik besonders zu notierendes Ereignis angesehen werden wird sondern als ein nicht zu mühsamer Versuch, den man täglich wiederholen kann.

In meiner Arbeit „Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung für Wasserstoff“ <sup>2)</sup> habe ich gezeigt, dass der Wasserstoff unterhalb  $-80.5^{\circ}$  während einer nicht umkehrbaren Expansion sich abzukühlen beginnt, und dass diese Abkühlung in der Siedetemperatur der Luft (etwa  $-190^{\circ}$ ) schon ganz bedeutend ist. Auf Grund dessen habe ich gefolgert, dass zur Verflüssigung des Wasserstoffs mittels nicht umkehrbarer Expansion die Temperatur von  $-200^{\circ}$  bis  $-205^{\circ}$ , welche von Dewar und von Tra-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [6] 1. S. 411. 1901.

<sup>2)</sup> Rozpr. Akad. W. M.-P. XLI, S. 473, 1901; Drude's Ann. 7, S. 818, 1902; Phil. Mag. [6], 3, S. 535, 1902; Bull. Intern. Acad. Crac. S. 453, 1901.

vers in ihren Versuchen mittels Dampfdruckerniedrigung der verflüssigten Luft angewendet wurde, nicht unumgänglich ist.

In meinen Versuchen wandte ich zur Abkühlung des Wasserstoffs flüssige Luft an, welche unter gewöhnlichem Druck siedete, und dadurch wurde der Gebrauch einer Luftpumpe während des Versuches überflüssig; hierin besteht die eine Vereinfachung des Apparates und des Verflüssigungsvorganges. Eine andere Vereinfachung besteht in der Ausschliessung des Abkühlens mittels des Kohlensäure-Aether-Gemisches; die dritte Vereinfachung, oder eigentlich Erleichterung der Verflüssigung besteht in einer sehr bedeutenden Verkleinerung der Menge der flüssigen Luft, welche zum Kühlen nöthig ist. Während der Travers'sche Apparat etwa 8 Liter flüssige Luft zu diesem Zwecke erfordert, erheischt der unten beschriebene Apparat zum Verflüssigen von etwa 200 bis 300 ccm. Wasserstoff nur ca. drei Liter flüssige Luft, die im Hampson'schen Apparate binnen 3—4 Stunden darzustellen sind.

Diese bedeutende Luftparsparnis wurde erzielt, indem zwei Hampson'sche Regeneratoren angewendet wurden, deren einer zum Zurückhalten und gänzlichen Ausnützen der Kälte (*sit venia verbo*) der flüssigen Luft, die zum Abkühlen des Wasserstoffs gebraucht wird, der andere dagegen zur Ausnützung der Kälte des expandierten, aber noch nicht verflüssigten Wasserstoffs dient.

Der in Fig. 4 und 5 abgebildete Apparat besteht aus drei Theilen: aus dem eigentlichen Verflüssiger *yy* und aus den beiden erwähnten Regeneratoren *b* und *c*. Der Verflüssiger ist wieder aus zwei Theilen zusammengesetzt: aus dem Regenerator *ff* und dem Kühler *ee*. Ein Blechrohr dient zum Befestigen des Verflüssigers an dem hölzernen Boden der Kiste, in welcher der ganze Apparat untergebracht und mittels Wolle sorgfältig bepackt ist, — sowie zum Abdichten des Vacuumgefässes *w*, welches den Regenerator *ff* und den Kühler *ee* umgiebt, mittels eines Kautschukringes und einer entsprechenden Mutter *xx*. Um den Verflüssiger abzukühlen, giesst man flüssige Luft in den Kühler *ee* mittels der Röhre *pp* hinein; die kalte, gasförmige Luft, welche dabei aus dem Kühler entweicht, gelangt mittels der Röhre *t* in den Regenerator *c*, kühlt dessen oberen Theil ab und entweicht nach aussen durch die Röhre *u*. Um den Regenerator *ff* abzukühlen, öffnet man das Ventil *r*, welches sich im Boden des Kühlers befindet, mittels des Griffträdhens *s*; die flüssige Luft, welche sich im Kühler befindet, fliesst

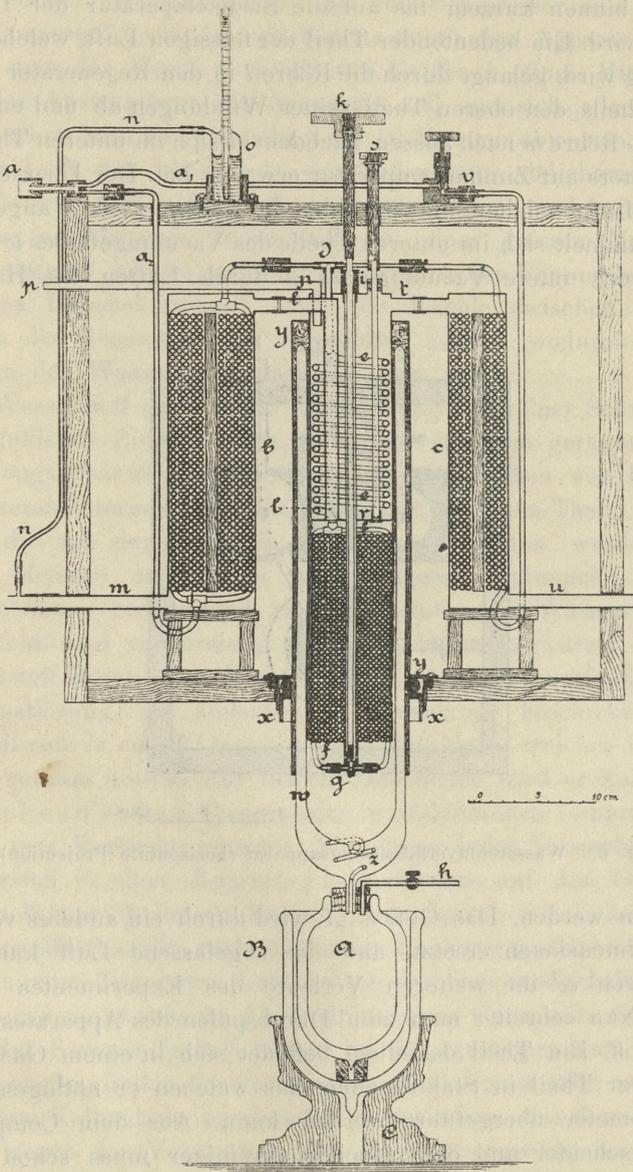


Fig. 4. Wasserstoffverflüssigungsapparat (verticaler Durchschnitt).

infolge dessen auf die Windungen des Regenerators *ff*, welcher dadurch binnen kurzem bis auf die Siedetemperatur der Luft abgekühlt wird. Ein bedeutender Theil der flüssigen Luft, welcher dabei gasförmig wird, gelangt durch die Röhre *l* in den Regenerator *b*, kühlt grösstentheils den oberen Theil seiner Windungen ab und entweicht durch die Röhre *m* nach aussen, nachdem er sich im unteren Theile des Regenerators auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Der Überschuss an flüssiger Luft, welcher zum Abkühlen des Regenerators *ff* angewendet wurde, sammelt sich im unteren Theile des Vacuumgefässes *w* an und kann in das untere Vacuumgefäss *A* durch Lüften des Hahnes *h*

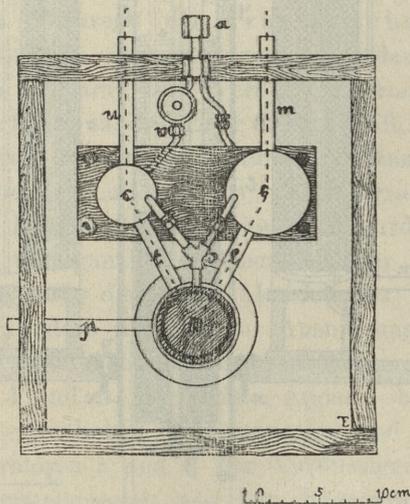


Fig. 5. Wasserstoffverflüssigungsapparat (horizontale Projection).

abgelassen werden. Das Gefäss *A* wird durch ein anderes von denselben Dimensionen ersetzt, und die abgelassene Luft kann zum Kühlen von *ee* im weiteren Verlaufe des Experimentes benützt werden. Nun schreitet man zum Durchspülen des Apparates mittels Wasserstoff. Ein Theil desselben befindet sich in einem Gasometer ein anderer Theil in Stahlflaschen, aus welchen er nöthigenfalls in das Gasometer übergeführt werden kann. Aus dem Compressor Wasserabscheider und dem Hochdruckreiniger muss schon früher mittels Durchleitens von Wasserstoff die Luft möglichst genau entfernt und der Wasserstoff in diese Gefässe bis zu einem Drucke von einigen Atmosphären eingepumpt werden. Mittels der Mutter

*a* verbindet man den Apparat mit dem Hampson'schen Hochdruckreiniger, beziehungsweise mit dem Compressor und lässt dann den Wasserstoff im langsamen Strome durch den Apparat streichen, indem man das Ventil *g* mittels des Griffes *k* öffnet. Mit dem Beginn des Auswaschens des Apparates soll man sich jedoch nicht zu sehr beeilen, man soll vielmehr 5 bis 10 Minuten abwarten, damit die flüssige Luft, mit welcher das den Regenerator abdichtende Flanell getränkt ist, Zeit habe, sich zu verflüchtigen; andernfalls würde sich der circulierende Wasserstoff mit einer grossen Menge Luft verunreinigen, welche im weiteren Verlaufe des Versuches erstarren und das Expansionsventil sowie die Kanäle zwischen den Windungen des Regenerators *ff* verstopfen könnte, wodurch das Circulieren des Wasserstoffs erschwert sein würde.

Wasserstoff wird durch Einwirkung von reiner Schwefelsäure auf käufliches Zink erhalten, und zwar in einem geräumigen Entwicklungsapparate aus Blei, wie er beim Löthen von Bleiplatten der Accumulatoren gebraucht wird. Die hölzernen Theile des Apparates, die mit der Säure in Berührung kommen, wurden jedoch durch bleierne ersetzt, da beim längeren Gebrauche das Holz auf die Säure reducierend einwirkt, wobei der Wasserstoff durch Schwefeldioxyd verunreinigt wird. Aus diesem Apparate strömt der Wasserstoff durch zwei Waschflaschen, deren eine mit Kaliumpermanganatlösung, die andere mit Natronlauge beschickt ist, und sammelt sich in einem Gasometer aus Zinkblech, welches 1200 Liter Fassungsraum besitzt. Aus diesem Gasometer wird er mittels eines Whitehead'schen Compressors in Stahlflaschen comprimirt, wo er bis zum Versuche verweilt. Vor einem jeden Versuche wird der Wasserstoff in einer Bunte'schen Bürette auf den Gehalt von Sauerstoff geprüft, dessen Menge gewöhnlich im frisch dargestellten Wasserstoff 0.2 -- 0.3% nicht übersteigt. Nach mehrmaligem Gebrauche und längerer Circulation kann jedoch der Sauerstoffgehalt auf 0.5% oder sogar mehr steigen. Als nach längerem Gebrauche des Wasserstoffs der Sauerstoffgehalt einmal bis 1% gestiegen war, fanden im Niederdruckcylinder des Compressors Explosionen statt, welche sich bei jedem Kolbenhube regelmässig wiederholten. Aus diesem Grunde sowie wegen des Verstopfens des Expansionsventils bei der Verflüssigung des Wasserstoffs lasse ich gewöhnlich Wasserstoff, wenn er mehr als 0.5% Sauerstoff enthält, ins Freie entweichen und ersetze ihn durch einen frisch dargestellten. Bei Anwendung des

Whitehead'schen Compressors ist es mir bisher nicht gelungen, die Verunreinigung des Wasserstoffs durch Sauerstoff während einer längeren Circulation zu vermeiden; auf meinen Wunsch hat mir zwar die genannte Fabrik einen speciellen Kolben für den Niederdruckcylinder angefertigt, welcher mit zwei Dichtungsstulpen versehen ist, von denen der eine zum Comprimieren, der andere zum Saugen des Wasserstoffs dient; doch hat sich diese Einrichtung nicht bewährt, weil der Saugstulpen mit der äusseren Luft in Berührung kommt und infolge dessen bald austrocknet. Bei Anwendung des Wassers als Schmiermittel ist er deshalb wirkungslos; Ölschmierung ist aber nicht anwendbar, da der Compressor auch zum Verdichten und Verflüssigen von Luft dient. Die Verunreinigung mit Sauerstoff hat sich jedoch bedeutend vermindert, nachdem ich zum Festhalten des Fibrestulpens eine Scheibe von grösserem Durchmesser genommen habe, welche den Stulpen ziemlich stark an die Cylinderwände anpresst.

Nachdem der Apparat sorgfältig mit Wasserstoff ausgewaschen worden ist, wird die Röhre *m* mit dem Gasometer verbunden und der Compressor in Gang gesetzt; wenn der Druck 200 Atm. erreicht hat, wird mit dem Expandieren begonnen, indem man das Griffrad *k* langsam zurückdreht. Die Ventilstange ist im oberen Theile des Kühlers mittels der Schraubenmutter *i* abgedichtet, wo sie sich in einem Gewinde schraubenartig bewegt; eine entsprechende Anordnung verwandelt diese Schraubenbewegung in eine Vorwärtsbewegung, wodurch das Regulieren des Ventils *g* erleichtert wird. Der durch das Röhrechen *a* in den Apparat hineinkommende Wasserstoff theilt sich so, dass sein grösserer Theil durch die Abzweigung *a*<sub>2</sub> in den Regenerator *b*, ein kleinerer Theil aber durch die Abzweigung *a*<sub>1</sub> in den Regenerator *c* hineinströmt. Das Ventil *v* dient zum Regeln des Wasserstoffstromes im Regenerator *c* oder nöthigenfalls zum vollständigen Ausschluss dieses Regenerators von der Circulation. Der in den beiden Regeneratoren abgekühlte Wasserstoff vereinigt sich wieder im Röhrechen *d* und passiert in die Kühlschlange *ee*, welche mit flüssiger Luft umgeben ist; nach Durchgang durch den Regenerator *f* erleidet er eine Expansion im Ventile *g*. Der expandierte Wasserstoff kehrt durch die Kanäle zwischen den Windungen des Regenerators *f* zurück, worauf er durch die Röhre *ll* in den Regenerator *b* gelangt und schliesslich durch die Röhre *m* zurück in den Compressor.

Ein Glycerinmanometer *o*, welches mit der Röhre *m* durch das Röhrenchen *mn* verbunden ist, erlaubt die Expansionsgeschwindigkeit zu regeln; das Rohr *m*, welches den Wasserstoff in den Compressor zurückführt, muss jedoch ziemlich eng (nöthigenfalls mittels eines Hahnes verengt) sein, und soll dem Wasserstoffdurchfluss einen gewissen Widerstand leisten, damit die Glycerinsäule im Manometer bei normaler Expansion etwa 25 cm betrage. Der Druck im Glycerinmanometer muss jedenfalls den Druck, unter welchem sich der Wasserstoff im Gasometer befindet, um ein Mehrfaches übertreffen. Die Expansion des Wasserstoffs sowie das Zugiessen der flüssigen Luft in den Kühler *ee* müssen so geregelt werden, dass sowohl der Wasserstoff, welcher den Apparat durch die Röhre *m* verlässt, wie auch die Luft, welche durch die Röhre *u* entweicht, dieselbe oder eine nur um wenige Grade niedrigere Temperatur besitzen als der vom Compressor aus zugeführte Wasserstoff.

In wenigen Minuten nach dem Beginn der Expansion beginnt das Festwerden der Luft, welche den Wasserstoff verunreinigt, und die Wände des Vacuumgefässes überziehen sich mit einer schneeartigen Masse; nach weiteren paar Minuten beginnt der Wasserstoff sich zu verflüssigen und wäscht die feste Luft in ein Leinwandsieb hinunter, welches sich auf dem Boden des Vacuumgefässes befindet; die Gefässwände werden wiederum durchsichtig, so dass man den Verflüssigungsvorgang bequem beobachten kann. In Zeitabständen von einigen Minuten öffnet man den Hahn *h* und giesst den flüssigen Wasserstoff in das Vacuumgefäss *A* über; dasselbe ist versilbert mit Ausnahme eines engen Streifens im oberen Theile, welcher zur Beobachtung dient. In der Zeichnung befindet sich dieses Gefäss in einem zweiten Vacuumgefäss *B*, in welches man etwas flüssige Luft giessen kann; doch ist dieses nicht unumgänglich nöthig, denn das Gefäss *B* kann auch ohne merklichen Verlust an Wasserstoff weggeschafft, und der Recipient *A* direct im Holzfusse *C* untergebracht werden.

Nachdem das Gefäss *A* mit flüssigem Wasserstoff angefüllt worden ist, schliesst man zeitweise das Expansionsventil *g* und reguliert die Circulation des Wasserstoffs vom Compressor direct zum Gasometer mittels eines zweiten Schraubenventils, welches ausserhalb des Apparates angebracht ist. Das Gefäss *A* wird durch ein anderes von denselben Ausmassen ersetzt, und die Circulation

des Wasserstoffs durch den Apparat wieder hergestellt. Dieses Auswechseln der Wasserstoffrecipienten bietet keine Schwierigkeiten, und kann so lange wiederholt werden, als der Vorrath an flüssiger Luft ausreicht; man muss jedoch das abgenommene Gefäss schleunigst mit einem Korkstopfen verschliessen, welcher mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen versehen ist, durch welches der verdampfende Wasserstoff entweicht; andernfalls strömt in das offene Gefäss die atmosphärische Luft hinein, erstarrt augenblicklich und verursacht ein so rasches Verdampfen des Wasserstoffs, dass man nach wenigen Minuten im Gefäss an Stelle des flüssigen Wasserstoffs eine schneeartige Masse von fester Luft vorfindet.

Ich habe zwei solche Apparate, wie sie oben beschrieben sind, angefertigt; dieselben unterscheiden sich hauptsächlich nur durch ihre Ausmaasse. Die Dimensionen der wichtigeren Theile des grösseren Apparates sind folgende: Durchmesser des Regenerators  $f$  — 70 mm; seine Länge — 200 mm.; äussere Weite der Kupferröhren  $f$  — 3.2 mm; lichte Weite derselben — 2 mm; Durchmesser des Regenerators  $b$  — 70 mm; seine Länge — 300 mm; Durchmesser des Regenerators  $c$  — 50 mm; seine Länge — 300 mm; äussere Weite der Kupferröhren in  $b$  und  $c$  — 3.8 mm; lichte Weite derselben — 2.5 mm; lichte Weite der Messingröhren  $m$ ,  $u$ ,  $l$  und  $t$  — 11 mm; Fassungsraum des Gefässes  $A$  — 400 ccm.

Die Dimensionen des kleineren Apparates: Durchmesser des Regenerators  $f$  — 38 mm; seine Länge — 180 mm; äusserer Durchmesser des Kupferrohres — 2.5 mm; lichte Weite desselben — 1.6 mm; Durchmesser der Regeneratoren  $b$  und  $c$  — 60 bzw. 40 mm; Länge derselben — je 300 mm; Ausmaasse der Kupferröhrchen — wie im grösseren Apparate; lichte Weite der Messingröhren  $m$ ,  $u$ ,  $l$  und  $t$  — 9 mm; Fassungsraum des Gefässes  $A$  — 100 ccm. Da der kleinere Apparat nur sehr wenig flüssige Luft verbraucht, kann er vereinfacht werden, indem man den Regenerator  $c$  gänzlich wegschafft. In diesem Falle findet die Circulation des Wasserstoffs ausschliesslich durch den Verflüssiger  $yy$  und den Regenerator  $b$  statt, und die erhaltenen Resultate sind ebenfalls zufriedenstellend.

Bis jetzt habe ich nur den kleineren Apparat erprobt, in welchem ich jede zehn Minuten etwa 100 ccm flüssigen Wasserstoffs erhalten habe. Diese Menge reichte mir vollkommen zu den Messungen aus, welche ich ausgeführt habe und deren Resultate ich

in der nächsten Abhandlung anzugeben beabsichtige; hier erwähne ich nur, dass meine früheren Messungen der Siedetemperatur des Wasserstoffs mittels eines elektrischen Widerstandsthermometers, die ich in 1895<sup>1)</sup> ausgeführt habe, sich vollkommen bestätigt haben, was die Widerstandsverminderung des von mir gebrauchten Platinthermometers anbelangt; der Unterschied zwischen den früheren und den jetzigen Bestimmungen der Siedetemperatur des Wasserstoffs ist nur durch die bei der ersten Bestimmung angewendete Extrapolation verursacht. Es hat sich auch meine Annahme der Schwierigkeit der Verflüssigung des Heliums vollkommen bestätigt, welche ich auf Grund der in 1896 ausgeführten Versuche aufgestellt habe<sup>2)</sup>. Prof. Dewar, welcher unreines Helium bei seinen Experimenten gebrauchte, behauptete zwar anfangs<sup>3)</sup>, dass sich das Helium leichter als Wasserstoff verflüssigt, in seiner späteren<sup>4)</sup> Arbeit ist er aber von jener Behauptung zurückgetreten und bestätigte meine Versuche, welche das Helium als das vollkommenste aller Gase hinstellen.

Endlich erwähne ich noch, dass der grössere Apparat (Fig. 4) auch zur Verflüssigung der Luft ohne Verwendung von Kühlmitteln gebraucht werden kann, und zwar mit demselben Erfolge wie der Hampson'sche Apparat; zu diesem Zwecke muss man nur das Ventil *v* schliessen und die Circulation der Luft ausschliesslich durch den Verflüssiger *yy* und den Regenerator *b* leiten.

Krakau, I. chemisches Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> K. Olszewski. Rozprawy W. M.-P. Akad., Kraków, **XXIX**, 404, 1895; Bull. Intern. Acad., Cracovie, Juin, 1895; Wiedem. Ann. **59**, 133, 1895; Phil. Mag. August 1895, p. 202.

<sup>2)</sup> K. Olszewski. Rozprawy W. M.-P. Akad., Kraków, **XXXI**, 262, 1896; Wiedem. Ann., **59**, 184, 1896; Bull. Intern. Acad., Cracovie, Juin 1896.

<sup>3)</sup> J. Dewar, Ann. Chim. Phys., **14**, 153, 1898.

<sup>4)</sup> J. Dewar, Ann. Chim. Phys., **23**, 423, 1901.



## Table par noms d'auteurs des matières

contenues dans le Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie.

(Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles).

**Année 1902.**

Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé. Le nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire indique la page.

- Baczyński (Wl.) *v.* Niementowski (St.).
- Bier (L.) *v.* Marchlewski (L.).
- Birkenmajer (L.) Nicolas Copernic. I partie 200.
- Bochenek (A.) La structure de la glande pituitaire des amphibiens 397.
- Bondzyński (St.) et Panek (K.) L'acide alloxyprotéique 532.
- Browicz (T.) Remarques sur la cellule hépatique 130.
- Bruner (L.) Le mécanisme de l'action catalytique de l'iode 181.
- Eisenberg (Ph.) Sur les phénomènes de précipitation spécifique 289.
- Godlewski (E.) La régénération des Tubularia 387.
- Godlewski (T.) La pression osmotique de quelques dissolutions 146.
- Gutwiński (R.) De algis a Dre M. Raciborski anno 1899. in insula Java collectis 575.
- Jaworowski (M.) L'„apparato reticolare“ de M. Golgi 403.
- Kepiński (St.) L'intégration des solutions d'équations différentielles 65.
- Korczyński (A.) *v.* Marchlewski (L.).
- L'action du brome sur le durol etc. 14.
- Kostanecki (C.) La maturation et la fécondation de l'oeuf de *Cerebratulus marginatus* 270.
- Les anomalies des figures mitotiques etc. 278.
- La fécondation et la parthénogénèse sur les oeufs de *Mactra* 363.
- Kraft (C.) L'échelle des couleurs d'interférence 310.
- Krzemieniewski (S.) L'influence des sels sur la respiration des graines 163.
- Kuleczyński (Vl.) Species Oribatinarum 89.
- Erigonae Europaeae 539.
- Levi Civita (T.) Les surfaces (S) de M. Zaremba 263.
- Marchlewski (L.) Les dérivés de la chlorophylle 1.
- La phylloporphyrine et la mésoporphyryne 223.
- Matières colorantes obtenues par l'action de l'isatine etc. 227.
- Marchlewski (L.) et Bier (L.) L'absorption des rayons ultra-violetts par les matières colorantes de la bile etc. 230.
- Marchlewski (L.) et Korczyński (A.) La Chimie de l'isatine 245.

- Natanson (L.)** La propagation d'un petit mouvement dans un fluide visqueux 19.  
 — La conductibilité calorifique d'un gaz 137.  
 — La fonction dissipative 488.  
 — La déformation d'un disque plastico-visqueux 494.
- Niementowski (St.)** Dérivés de l'anhydride anthranilique 232.  
 — Limites de formation des composés diazoamidés 413.  
 — L'acide chloraldianthranilique 420.
- Niementowski (St.) et Baczyński (Wł.)** Bromuration des benzimidazols 421.
- Olszewski (K.)** Appareils pour liquéfier l'air et l'hydrogène 619.
- Panek (K.) v. Bondzyński (S.)**
- Raciborski (M.)** Les fleurs épiphyllées de l'orge sans barbes 43.  
 — La reproduction de la Marattiacée 48.  
 — Réaction chimique à la surface des racines 51.  
 — Sur quelques fougères etc. 54.
- Rogoziński (K.)** L'absorption des microbes par l'intestin 96.
- Rybiński (M.)** Coleopterorum species novae 10.
- Seńkowski (M.)** L'étude de la fonction de sécrétion du foie 242.
- Siedlecki (M.)** L'Herpetophrya astoma 356.  
 — Cycle évolutif de la Caryotropha mesnili 561.
- Sosnowski (J.)** La physiologie du développement des mouches 568.
- Strzelecka (M.)** La désoxybenzoïne 12.
- Syniewski (V.)** L'action de l'aldéhyde formique sur l'amidon 435.  
 — La constitution de l'amidon 441.
- Szajnocha (L.)** Le pétrole à Wójcza 219.
- Trzebiński (J.)** Influence des excitants sur la croissance du Phycomyces nitens 112.
- Witkowski (A.)** L'électricité atmosphérique à Zakopane 7.
- Zakrzewski (C.)** Sur les oscillations d'un disque etc. 235.
- Zaleski (J.)** Recherches sur la mésoporphyrine 512.
- Zaremba (S.)** Détermination du cas où les fonctions fondamentales de M. Poincaré etc. 35.  
 — Sur les méthodes de la moyenne arithmétique etc. 457.



## Errata.

Page 33, équation (6), lisez

$$a\sqrt{2T/\sigma}(1 + \frac{1}{2}\sigma T) = l$$

<i>Page</i>	<i>ligne</i>	<i>au lieu de</i>	<i>lisez</i>
148	23	valeur	valence
153	dernière; colonne 8	0.4	— 0.4
155	10	7.5	5
156	5	contre 0.001 n	contre 0.01 n
159	31	Table V	Table VI
161	4; colonne 2	3.4672	1.4672

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Członka delegowanego Wydziału matem.-przyr., Dra Władysława Natansona.

Kraków, 1902. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

17 Grudnia 1902.



# PUBLICATIONS DE L'ACADÉMIE

1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

## Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof. («*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie, Mémoires*»), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog. («*Classe de philologie, Séances et travaux*»), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof. («*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*»), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I. II. XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce. («*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*»), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej. («*Comptes rendus de la Commission de linguistique*»), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce. («*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*»), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k.

Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich. («*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI et XVII siècle*»), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta aevi historici res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV, Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokolowski et J. Szujski. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570, ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profanae S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokolowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XVI, Stanislaw Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wislocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Walliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Ioannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) in 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

### Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III, VI — XXXIII, 67 planches, vol. I, II, IV, V épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicji.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świątek J., »Lud nadrański, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historja piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historja jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II, 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*), 8-vo, 1889. — 4 k.