

Flüssiger Wasserstoff*)

(Erzeugung, Eigenschaften und Bedeutung)

Die letzten Jahre des 19. Jahrhunderts brachten erstaunlich viele Entdeckungen und Entwicklungen, die den weiteren Fortschritt der Physik bis in unsere Tage hinein nachhaltig beeinflusst haben. Ich brauche Sie hier nur zu erinnern an die Entdeckung der neuen Strahlen durch W. C. RÖNTGEN, der ja fast ein Jahrzehnt in Gießen die Physik vertreten hat, weiter an die durch RÖNTGENS Entdeckung angeregte Auffindung der Radioaktivität durch H. BECQUEREL, ferner an die zahlreichen Untersuchungen über die Wärmestrahlung, an denen neben anderen der ebenfalls einige Jahre in Gießen wirkende W. WIEN entscheidend beteiligt war. Als erstaunliche Tatsache kommt uns heute rückschauend zum Bewußtsein, in welchem großem Ausmaß diese Forscher, ganz auf dem Boden der klassischen Physik stehend, mit den Hilfsmitteln und Vorstellungen ihrer Zeit wichtige Tatsachen gefunden und neue Vorstellungen vorbereitet haben, die zu den Grundlagen unserer modernen Physik gehören.

In ganz ähnlicher Weise haben jahrzehntelange Bemühungen um die Verflüssigung der damals sogenannten „permanenten“ Gase gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zu Erfolgen geführt, die bis in unsere Zeit nachgewirkt und viele moderne Entwicklungen überhaupt erst ermöglicht haben. Ich möchte Ihnen in Form eines Experimentalvortrags einen Ausschnitt aus dieser Entwicklung geben unter besonderer Berücksichtigung der Verflüssigung des Wasserstoffs, der Eigenschaften des flüssigen Wasserstoffs sowie seiner Bedeutung für die Erzielung sehr tiefer Temperaturen.

Der entscheidende Schritt dieser Entwicklung wurde 1895 getan, und zwar gleichzeitig von C. v. LINDE in Deutschland und W. HAMPSON in England. Diese beiden Pioniere haben durch konsequente Ausnutzung des JOULE-THOMSON-Effektes in Verbindung mit einem wirksamen Wärmeaustauscher erstmalig eine einfache Methode zur Verflüssigung der Luft geschaffen. Man versteht unter diesem Effekt die Temperaturänderung, die ein reales Gas bei der Entspannung von einem hohen auf einen niedrigen Druck erfährt. Bei Stickstoff und Sauerstoff besteht die Temperaturänderung bei Zimmertemperatur in einer Abkühlung, deren Betrag noch stark von der Druckdifferenz bei der Entspannung abhängt.

*) Wiedergabe eines Experimentalvortrags, gehalten im Rahmen einer gemeinsamen Festsitzung der Oberhessischen Gesellschaft, Naturwissenschaftliche Abteilung, des Physikalischen Kolloquiums der Universität Gießen und des VDE, Ortsgruppe Gießen, aus Anlaß des 60. Geburtstags von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Ludwig Bergmann am 17. Februar 1958 im großen Hörsaal des Physikalischen Instituts der Universität Gießen.

Am eindrucksvollsten kann der JOULE-THOMSON-Effekt mit einem kleinen Gasverflüssiger demonstriert werden (Abb. 1), den ich Ihnen mit Sauerstoff vorführen möchte [1]. Der gasförmige Sauerstoff durchströmt mit dem vollen Druck (150 at) einer Stahlflasche die Druckflasche F, die ein Trockenmittel T (z. B. Silicagel) enthält, und den Wärmeaustauscher G, der enganliegend in dem

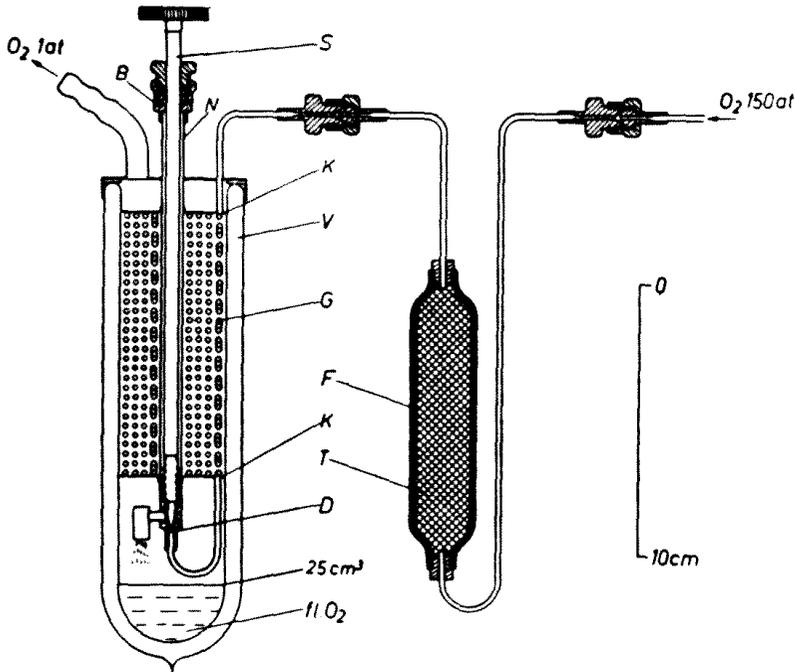


Abb. 1

Einfacher LINDE-Verflüssiger für Sauerstoff, Stickstoff und Luft aus Druckflaschen nach SAUR [1] (Schnitt).

V unversilbertes Vakuummantelgefäß aus Glas, G Wärmeaustauscher (Kreuzströmer HAMPSONScher Bauart, vgl. Abb. 2 u. 3), D Entspannungsdüse, S Spindel aus Neusilberrohr, N Neusilberrohr, B Stopfbuchse, K Drahtkreuze, F Druckflasche, T Trockenmittel (z. B. Silicagel).

unversilberten, durchsichtigen Vakuummantelgefäß V aus Glas steckt. Die Entspannung des Sauerstoffs von 150 at auf Atmosphärendruck erfolgt an der Düse D, deren Öffnung durch die aus einem dünnwandigen Neusilberrohr bestehende Spindel S von außen verändert werden kann. Der entspannte, abgekühlte Sauerstoff strömt zwischen den Windungen des Wärmeaustauschers hindurch ins Freie und kühlt dabei den neu zuströmenden Hochdrucksauerstoff ab, so daß nach kurzer Zeit die Verflüssigungstemperatur (-183°C) des Sauerstoffs erreicht ist. Eine mitlaufende Projektionsstoppuhr zeigt Ihnen an, daß dies bei dem hier vorgeführten Demonstrationsverflüssiger etwa nach 2 min. Betriebszeit der Fall ist. Von diesem Zeitpunkt an tropft ein Teil des

den Verflüssiger durchströmenden Sauerstoffs von der Düsenöffnung flüssig herab und sammelt sich im Vakuummantelgefäß als zartblau gefärbte, klar durchsichtige Flüssigkeit unten an. Der Beginn der Verflüssigung (Auftreten von Schlieren infolge Brechzahländerung), das Herabtropfen des flüssigen Sauerstoffs und das Ansammeln am Gefäßboden können durch die hier benutzte Projektion einem großen Hörerkreis weithin sichtbar gemacht werden. Die Erzeugung von 25 cm^3 flüssigen Sauerstoffs benötigt nach Anzeige der Projektionsstoppuhr 3 min., so daß der Verflüssiger unter den herrschenden Bedingungen eine Leistung von $0,51 \text{ fl. O}_2/\text{h}$ aufweist.

Anlaufzeit und Wirkungsgrad des Verflüssigers sind wesentlich bestimmt durch die Eigenschaften des Wärmeaustauschers. Abb. 2 und 3 zeigen Herstellung und Aufbau des benutzten Wärmeaustauschers, der im „Kreuzstrom“ arbeitet und erstmalig von HAMPSON angegeben wurde. Er besteht aus einer großen Zahl spiralförmiger Windungen aus einem möglichst dünnwandigen Kupferrohr (1,6 mm Außendurchmesser, 0,15 mm Wandstärke), die durch Wickeln auf drei konische Metallkörper (K_1 , K_2 und K_3) mit schraubenförmigen Einfräsungen hergestellt wird. Alle Verbindungen im Hochdruckteil des Verflüssigers müssen durch Hartlötung mit Silberlot oder durch druckfeste Verschraubung hergestellt sein.

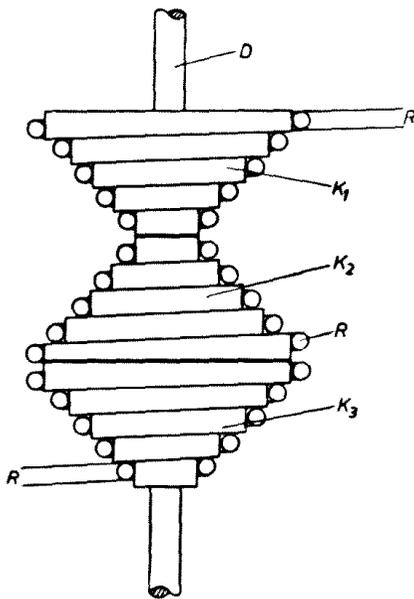


Abb. 2

Vorrichtung zur Herstellung der HAMPSON-Spiralen.

D Aufsteckdorn, K_1 , K_2 und K_3 konische Metallkörper mit eingearbeiteten Schraubenflächen, R aufzuwickelndes Kupferkapillarrohr.

Der hier gezeigte Verflüssiger hält einem Innendruck von 300 bis 400 at stand. Aus Sicherheitsgründen müssen die Hochdruckteile des Verflüssigers auf Druckfestigkeit geprüft sein. Dies ist möglich mit den neuerdings von der Firma R. Bosch GmbH hergestellten kleinen Hochdruckpumpen¹⁾, die dünnflüssiges Prüföl bis 400 at verdichten können. Ich zeige in einem Versuch, daß eine HAMPSON-Spirale aus dem benutzten dünnwandigen Kupferrohr diesem Druck standhält. Unter dem Einfluß des Druckes wird der Krümmungsradius der Spiralen vergrößert, was in der Projektion der Spiralen sichtbar wird. Die Druckmessung erfolgt mit einem Projektionsmanometer.

Nach erfolgter Verflüssigung ziehe ich den Verflüssiger mit dem Wärmeaustauscher (G) aus dem

¹⁾ Typenbezeichnung der vorgeführten Hochdruckpumpe: EFEP 60 A.

Vakuummantelgefäß (V) heraus und schwenke ihn einige Male in der feuchten Luft dieses Hörsaals. Sie sehen dann vor einem dunklen Hintergrund auch aus größerer Entfernung, daß das untere Ende des Wärmeaustauschers sehr stark, der mittlere Teil weniger und das obere Ende kaum mit einem weißen Reif beschlagen sind. Damit habe ich Ihnen die Temperaturverteilung längs eines wirksamen, richtig dimensionierten Wärmeaustauschers wenigstens qualitativ vorgeführt.

Mit einem glimmenden Span weise ich nach, daß die zartblaue Flüssigkeit im Vakuummantelgefäß (V) tatsächlich flüssiger Sauerstoff ist: der glimmende Span flammt auf, sobald er in das Gefäß über die siedende Flüssigkeit gebracht wird.

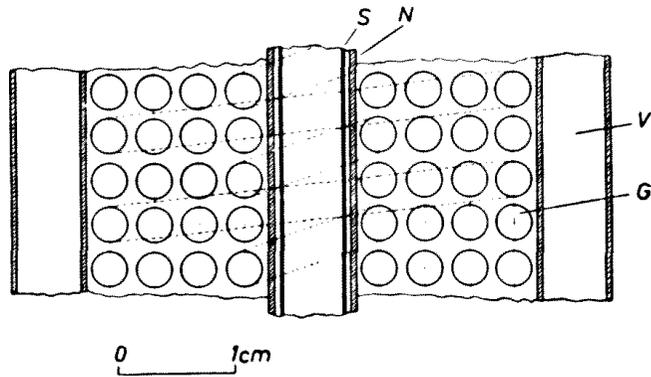


Abb. 3

Ein Teil des fertigen Wärmeaustauschers, bestehend aus den nach Abb. 2 hergestellten HAMPSON-Spiralen (Schnitt).

V Vakuummantelgefäß aus Glas, G Wärmeaustauscher, S Spindel aus Neusilberrohr, N Neusilberrohr.

Mit diesem Projektions-Gasthermometer (Abb. 4) zeige ich Ihnen schließlich, daß die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs sehr niedrig ist: der Zeiger des Druckmessers (P) zeigt einen niedrigen Druck an, kurz nachdem der mit Wasserstoff gefüllte kleine Kupferbehälter (H_2) in den flüssigen Sauerstoff eingetaucht wurde.

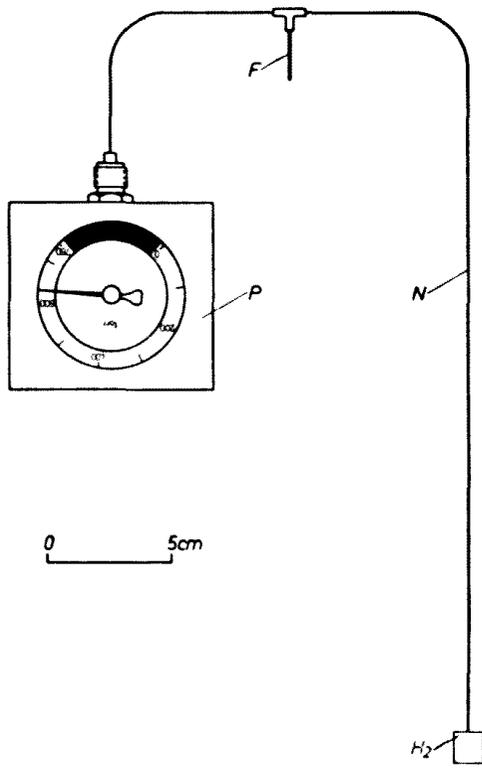


Abb. 4

Demonstrations-Gasthermometer für tiefe Temperaturen.

H_2 mit Wasserstoff gefüllter dünnwandiger Kupferzylinder, N dünnwandige Neusilberkapillare, F Füllstutzen (zugelötete Kupferkapillare), P Projektionsvakuummeter; die wiedergegebene Bezifferung des Instrumentes erscheint nach der Projektion in aufrechter, seitenrichtiger Lage.

grenzungsflächen bei Erwärmung oder Abkühlung dieser Kristalle. Starken pyroelektrischen Effekt zeigen u. a. Turmalin und Uranyl nitrat. Ich bringe (Abb. 6) einen Uranyl nitratkristall (U) auf den Boden des Gefäßes mit dem soeben durch Bildung von Eiskriställchen stark getrübbten flüssigen Sauerstoff und hänge einen großen Turmalinkristall (T) an einem Faden darin auf. Nach kurzer Zeit erscheint der flüssige Sauerstoff vor diesem Lichtkasten vollkommen klar durchsichtig und von zartblauer Farbe, wie Sie auch aus größerer Entfernung erkennen können. Die Oberfläche des Uranyl nitratkristalls und die beiden Enden des herausgezogenen Turmalinkristalls sind mit einem weißen Reif feiner Eiskriställchen bedeckt: die in dem flüssigen Sauerstoff schwebenden, elektrisch geladenen Teilchen sind von den beiden, bei der Abkühlung pyroelektrisch aufgeladenen Kristallen angezogen worden. Dieses Verfahren wird zur vollständigen Klärung verflüssigter Gase häufig angewandt.

Mit der in Abb. 5 gezeigten Anordnung haben wir vor dem Vortrag auch eine größere Menge Stickstoff verflüssigt. Flüssiger Stickstoff ist, wie Sie hier vor dem Lichtkasten sehen, eine farblose, wasserklar durchsichtige Flüssigkeit. Ich fülle einen kleinen Teil davon in ein durchsichtiges Vakuummantelgefäß (V, Abb. 7), das ich durch einen durchbohrten Gummistopfen mit Saugstutzen abschließe. Der Saugstutzen ist über einen Vakuumschlauch mit einer rotierenden Vakuumpumpe (P) verbunden. Durch Projektion des Gefäßes kann ich Ihnen auf größere Entfernung sichtbar machen, daß der flüssige Stickstoff nach Erniedrigung des Dampfdrucks durch Einschalten der Pumpe zunächst heftig siedet, nach weiterem Pumpen aber bald zu einer weißen, kristallinen Masse erstarrt: wir haben den flüssigen Stickstoff durch Dampfdruckerniedrigung abgekühlt und nach Unterschreiten des Tripelpunktes verfestigt. Nach Tab. 1 liegt der Tripelpunkt des Stickstoffs (normaler Siedepunkt -196°C) bei -210°C ; der zugehörige Tripelpunkt druck beträgt 93 Torr. Unter diesen Bedingungen existieren gasförmiger, flüssiger und fester Stickstoff nebeneinander; eine geringfügige Unterschreitung der Tripelpunkttemperatur führt zu der eben vorgeführten vollständigen Verfestigung des

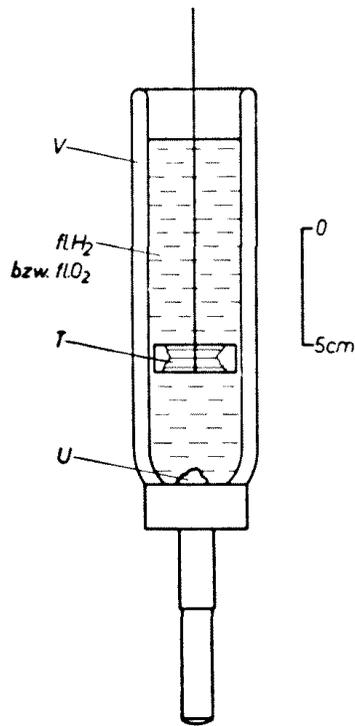


Abb. 6

Zur Vorführung der Beseitigung von Schwebeteilchen aus verflüssigten Gasen durch den pyroelektrischen Effekt an Kristallen.

V unversilbertes Vakuummantelgefäß aus Glas mit flüssigem Wasserstoff od. Sauerstoff, T Turmalinkristall, U Uranyl nitratkristall.

flüssigen Stickstoffs. Wegen des niedrigen Tripelpunktsdruckes des flüssigen Sauerstoffs von nur 1,2 Torr kann dieser nicht so leicht verfestigt werden.

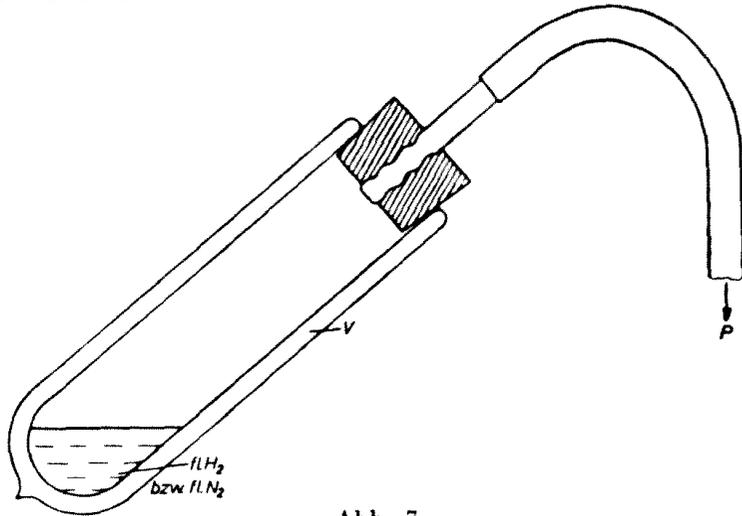


Abb. 7

Anordnung zur Vorführung der Verfestigung von flüssigem Wasserstoff oder Stickstoff durch Abpumpen.
 V unversilbertes Vakuummantelgefäß aus Glas mit flüssigem Wasserstoff oder Stickstoff, P Pumpe.

Bald nach der gelungenen Verflüssigung der Luft mit Hilfe des JOULE-THOMSON-Effektes setzten die Bemühungen um die Verflüssigung des Wasserstoffs nach demselben Verfahren ein. Bahnbrechend wirkte bei der Erreichung dieses Zieles J. DEWAR, eine der glänzenden Forscherpersönlichkeiten an der Royal Institution in London, der DAVY, FARADAY und TYNDALL als Vorgänger hatte. Sie alle kennen die nach ihm benannten Vakuummantelgefäße, deren Entwicklung durch Abb. 8a und 8b veranschaulicht wird; sie sind den Arbeiten [3, 4] von DEWAR entnommen. DEWARs faszinierende Persönlichkeit zeichnete sich aus durch sprunghafte Vitalität, breite naturwissenschaftliche Bildung und virtuose Be-

Tabelle 1

Normaler Siedepunkt, Tripelpunkt, Tripelpunktsdruck, Dichte und Verdampfungswärme der hier behandelten verflüssigten Gase.

Verflüssigtes Gas	normaler Siedepunkt °C	Tripelpunkt °C	Tripelpunktsdruck Torr	Dichte g/cm ³	Verdampfungswärme	
					cal/g	cal/cm ³
fl. Sauerstoff	—183	—219	1,2	1,12	51	57
fl. Luft	—194	— —	—	0,86	49	42
fl. Stickstoff	—196	—210	93	0,81	48	41
fl. Wasserstoff	—253	—259	54	0,071	112	7,9

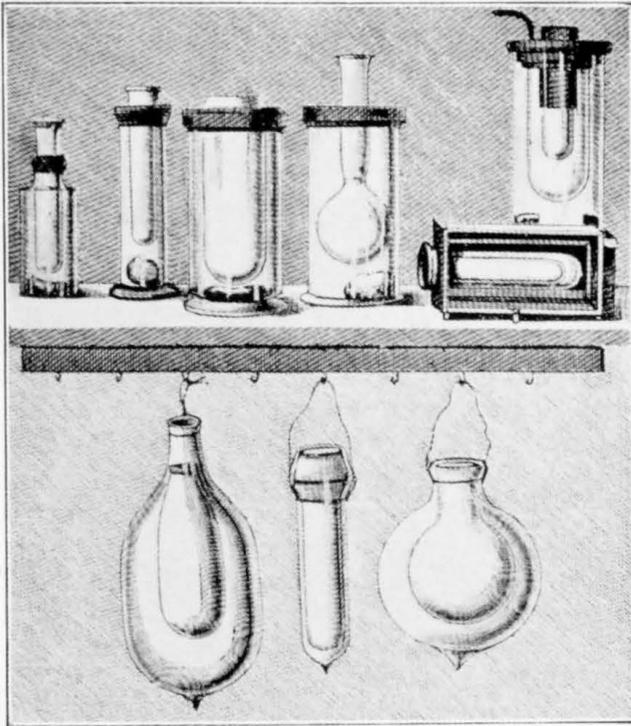


Abb. 8a

Zur Entwicklung des Isoliergefäßes durch DEWAR
(nach [3]).

In der oberen Reihe sind die ersten Gefäße dargestellt, die aus ineinander gekitteten Glasgefäßen bestanden, wobei die Luft des Zwischenraums mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die untere Reihe zeigt einige Gefäße aus der späteren Zeit, die schon am Hals verschmolzen, hoch evakuiert und verspiegelt waren.

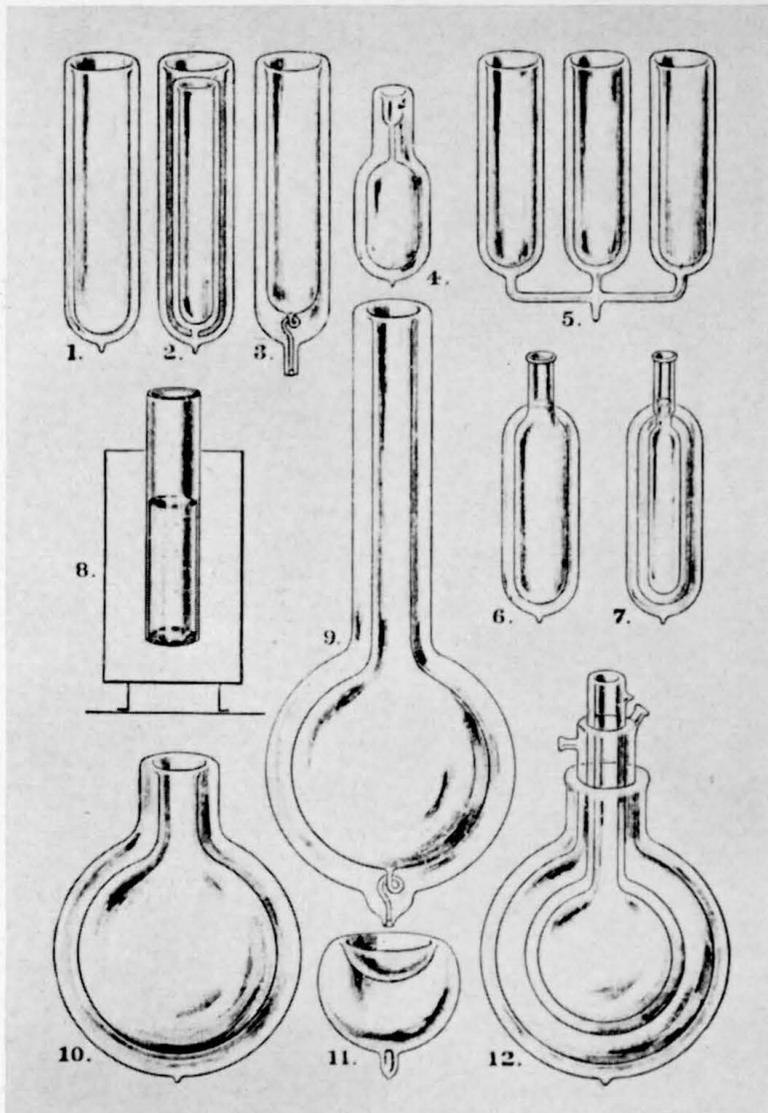


Abb. 8b

Zur Weiterentwicklung des Vakuummantelgefäßes durch DEWAR (nach [4]).

Die einzelnen Formen dieser Abbildung zeigen, welche komplizierte und kunstvolle Gefäße DEWAR gelegentlich verwendet hat. So konnte er bei 3 und 9 das verflüssigte Gas unten abfließen lassen, bei dem Doppelgefäß 12 ein verflüssigtes Gas mit tief gelegenem Siedepunkt in der innersten Kugel durch ein solches mit höher liegendem Siedepunkt im Außenraum vor raschem Verdampfen schützen (vgl. auch Abb. 15). Form 8 stellt ein hoch evakuiertes Gefäß aus Messing dar, das DEWAR 1873 als Kalorimeter verwendet hat.

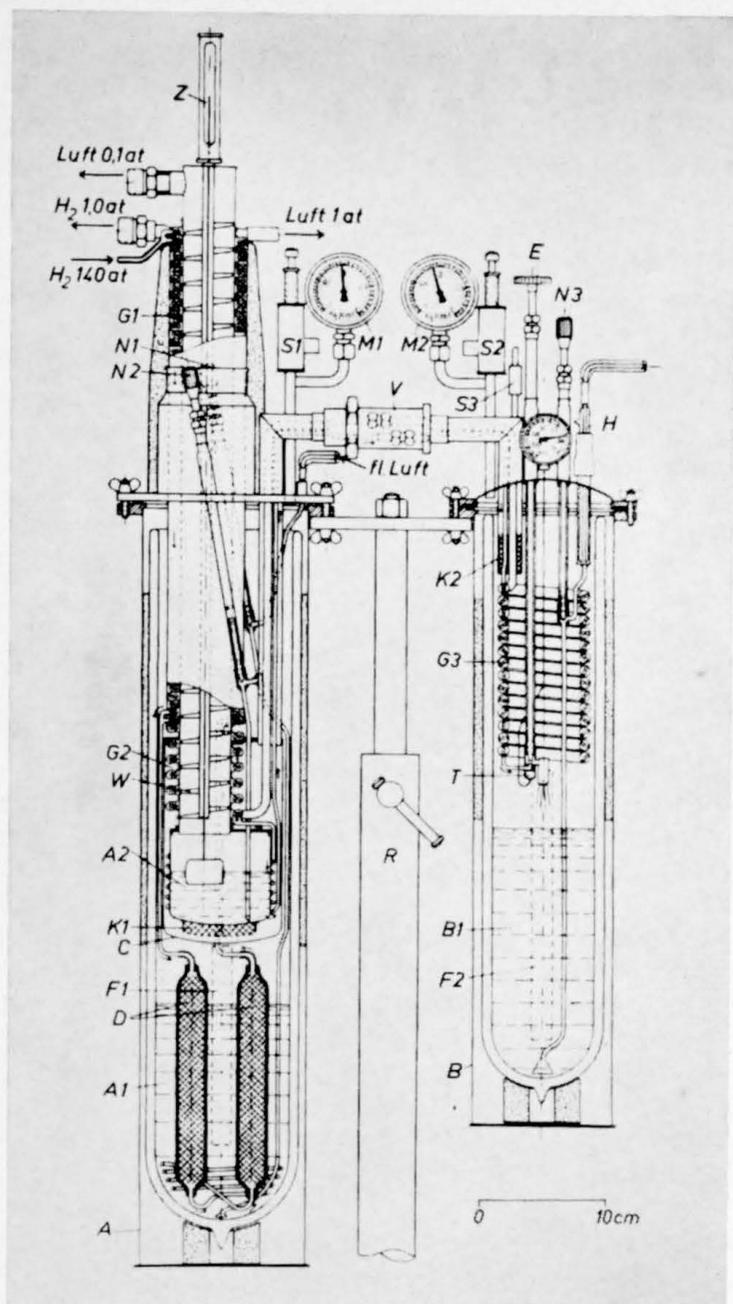


Abb. 9

Wasserstoffverflüssiger nach HILSCH [5] (Schnitt).

A Behälter für den Vorkühler, B Behälter für den Wasserstoffverflüssiger, A1 Vakuummantelgefäß mit flüssiger Luft normaler Siedetemperatur (1,5 l), A2 Vakuummantelgefäß mit flüssiger Luft niedriger Siedetemperatur (0,3 l), Z Standzeiger für flüssige Luft in A2, B1 Vakuummantelgefäß mit flüssigem Wasserstoff (1 l), G1 Gegenströmer für den Temperaturbereich von +20 °C bis etwa -190 °C, G2 Gegenströmer für den Temperaturbereich von etwa -190 °C bis etwa -210 °C, G3 Gegenströmer für den Temperaturbereich von etwa -210 °C bis -240 °C, W Schraubenflächen-Wärmeaustauscher für die aus A2 abgepumpte Luft, C Vakuummantel für A2, D mit Adsorptionskohle gefüllte Kupfer-Druckflaschen, F1 und F2 Sichtfenster zur Beobachtung von A1 bzw. B1, K1 und K2 Adsorptionskohle, M1 und M2 Überdruck-Unterdruckmesser für A bzw. B, S1 und S2 Sicherheitsventile 0,5 atü für A bzw. B, S3 Sicherheitsventil für Vakuummantelverbindung von A nach B, N1 und N2 Nadelventile zum Einfüllen von flüssiger Luft in A1 bzw. in A2 aus A1, N3 Abfüll-Nadelventil für flüssigen Wasserstoff, E Expansionsventil für Hochdruckwasserstoff, H Vakuummantel-Heber aus Geräteglas zum Abfüllen von flüssigem Wasserstoff, T Gasthermometer mit Wasserstoff-Füllung zur Messung der Temperatur am Expansionsventil, V Verschraubungen der Wasserstoffleitungen, R Stativ.

herrschaft der experimentellen Hilfsmittel und Methoden seiner Zeit. Die Qualität seiner Vakuummantelgefäße, in denen er als Schotte eine äußerste Ökonomie anstrebte, war eine wesentliche Voraussetzung für das Gelingen der Verflüssigung des Wasserstoffs. Den spärlichen Angaben in den Veröffentlichungen DEWARS können wir entnehmen, daß er nach manchen Fehlschlägen um die Geburtsstunde unseres Jubilars zum erfolgreichen Versuch ansetzte: am 10. Mai 1898 gelang ihm erstmalig mit Erfolg die Verflüssigung von etwa 20 cm^3 Wasserstoff, ehe der Verflüssiger infolge von Verunreinigungen einfror. Sein Verfahren war in wesentlichen Zügen bereits das heute übliche: Wasserstoff erfährt (wie auch Neon und Helium) durch Entspannung bei Zimmertemperatur eine Temperaturerhöhung; erst bei Entspannung nach Abkühlung des Wasserstoffs auf die Temperatur der flüssigen Luft tritt eine Abkühlung ein, die dann im Kreislauf unter Verwendung von Wärmeaustauschern zur Verflüssigung führt.

Die Verflüssigung des Wasserstoffs kann ich Ihnen hier im Hörsaal nicht vorführen. Ich benutze für die folgenden Versuche Wasserstoff, den wir mit einer in eigener Werkstatt aufgebauten Anlage verflüssigt haben. Die Wasserstoffverflüssigungsanlage besteht aus einem Gasometer, einem Hochdruckkompressor und dem eigentlichen Verflüssiger. Der Kompressor saugt reinsten Wasserstoff aus dem Gasometer an und komprimiert ihn auf etwa 150 at. Mit diesem Druck strömt der Wasserstoff in den Verflüssiger (Abb. 9), der nach HILSCH [5] aus den beiden Behältern für flüssige Luft (A) bzw. flüssigen Wasserstoff (B) besteht. Auf diese Weise ist die Gefahr einer Explosion stark vermindert. Einzelheiten über den Weg des Wasserstoffs durch den Verflüssiger ersehen Sie aus seiner nur unwesentlich schematisierten Schnittzeichnung (Abb. 9), so daß ich mich hier auf die Mitteilung der wichtigsten Daten beschränken kann. Nach einer Anlaufzeit von etwa 8 min. hat der Verflüssiger bei einer Kompressorenleistung von $12 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ eine Verflüssigungsleistung von $2,5 \text{ l fl. H}_2/\text{h}$, entsprechend einer Verflüssigungsrate $\epsilon = 20\%$. Der Verbrauch an flüssiger Luft beträgt $1,7 \text{ l fl. Luft}$ für den Anlauf, dann etwa $1,5 \text{ l fl. Luft}$ für $1,0 \text{ l fl. H}_2$. Die Kapazität der Anlage ist ausreichend, um einige experimentelle Arbeiten im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs gleichzeitig durchführen zu können. Um ein Einfrieren des Verflüssigers durch Verunreinigungen des Wasserstoffs zu vermeiden, ist für die Verflüssigung reinsten Wasserstoff²⁾ erforderlich. Der aus den Meßapparaturen verdampfende Wasserstoff wird im Gasometer gesammelt, wobei auf die Aufrechterhaltung der ursprünglichen Reinheit geachtet werden muß.

Wir haben vor Beginn des Vortrags den für die folgenden Versuche benötigten Wasserstoff verflüssigt, von dem diese beiden Gefäße (Abb. 10) einen Vorrat von zusammen etwa 4 Liter enthalten. Ein Schwimmer (S) mit Gegengewicht (G) zeigt den Flüssig-

²⁾ Hersteller: Chemische Fabrik Griesheim AG der Farbwerke Hoechst AG. Frankfurt (Main)-Griesheim.

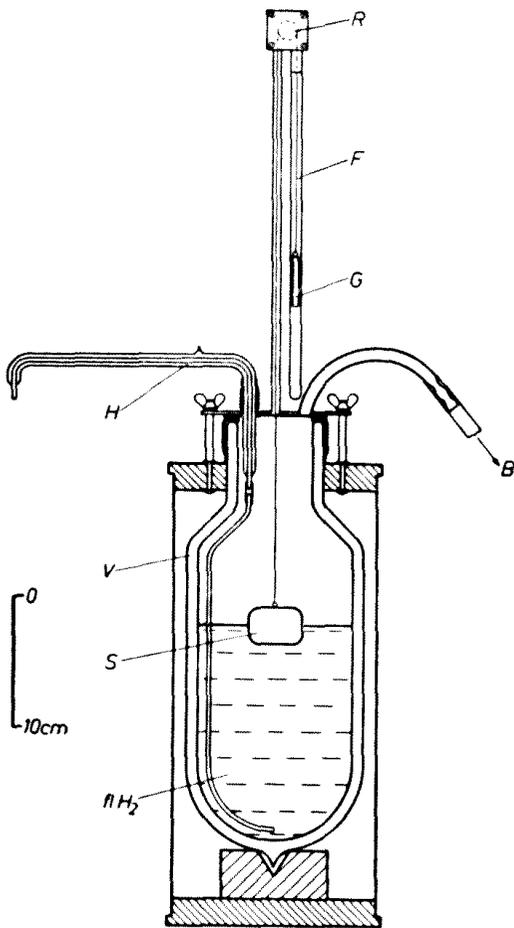


Abb. 10

Vorratsgefäß für flüssigen Wasserstoff mit 2 Liter Inhalt (Schnitt).

V versilbertes Vakuummantelgefäß mit flüssigem Wasserstoff, S Schwimmer, G Gegengewicht, R Rolle, F dünner Seidenfaden, H Vakuummantelheber aus Glas, B Anschluß zum Gasballon (beim Stehen) bzw. zur Wasserstoffdruckflasche (beim Überhebern von flüssigem Wasserstoff).

stoffdruckflasche über. Zunächst fülle ich etwas flüssigen Wasserstoff in dieses dünnwandige Gefäß (B, Abb. 11) aus Kupferblech, an das oben ein dünnwandiges Neusilberrohr (R) angelötet ist. Der verdampfende Wasserstoff steigt senkrecht nach oben; mit dem Feuerzeug entzündet, brennt er mit farbloser Flamme. Ich kann Ihnen durch Projektion auf große Entfernung sichtbar zeigen, daß die Zimmerluft an dem mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Blechgefäß (B) kondensiert und in ein darunter gehaltenes Miniatur-Vakuummantelgefäß (V) tropft. Ein in das Gefäß gebrachter glimmender

keitsstand, also den Inhalt an. Der Heber (H) ist im Augenblick verschlossen; der verdampfende Wasserstoff der beiden Gefäße sammelt sich in den bei B angeschlossenen Pilot-Ballons. Ich zeige Ihnen zunächst in zwei qualitativen Versuchen, daß die beiden Ballons verdampften Wasserstoff enthalten. Ich nehme den ersten Ballon vom Stutzen ab und lasse ihn los: er steigt sehr rasch zur Hörsaaldecke. Den Inhalt des zweiten Ballons atme ich durch den Mund ein und spreche dann: Sie hören, wie bei diesem harmlosen Selbstversuch Tonhöhe und Klangfarbe meiner Stimme charakteristisch abgeändert werden.

Im Laufe des Abends entstehen aus den 4 l flüssigen Wasserstoffs durch Verdampfen etwa 4 m³ gasförmigen Wasserstoffs, die sich wegen der geringen Dichte als dünne Schicht unter der Hörsaaldecke sammeln. Bei der großen Höhe des Hörsaals ist dies ungefährlich, wenn wir nur beim Überhebern selbst vorsichtig sind und dabei Flammen und zündende Funken fernhalten.

Zum Überhebern des flüssigen Wasserstoffs schließen wir an den Heber (H, Abb. 10) ein enges Glasrohr an und hebern den Wasserstoff mit Hilfe einer bei B angeschlossenen Wasser-

Span flammt auf, weil wegen des höher gelegenen Siedepunktes (Tab. 1) vorzugsweise Sauerstoff kondensiert.

Auch an flüssigem Wasserstoff will ich mit dem bereits gezeigten Projektions-Gas-thermometer (Abb. 4) eine Temperaturanzeige vornehmen: kurze Zeit nach dem Eintauchen zeigt der Druckmesser einen wesentlich niedrigeren Druck an als nach dem Eintauchen in flüssigen Sauerstoff, entsprechend dem sehr tief bei -253°C gelegenen normalen Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs (Tab. 1).

Nach Tab. 1 beträgt der Tripelpunkt-druck des Wasserstoffs 54 Torr, so daß ich flüssigen Wasserstoff in ähnlicher Weise wie flüssigen Stickstoff verfestigen kann (Abb. 7). Wegen der kleineren Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffs, bezogen auf die Volumeneinheit, und seines niedrigeren Tripelpunkt-drucks dauert das Abpumpen bis zur Verfestigung länger. Nach einiger Zeit erhalten wir auch hier eine farblose, kristalline Masse, die ich Ihnen als festen Wasserstoff in Projektion weithin sichtbar zeigen kann.

Unter den besonderen Erscheinungen im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs möchte ich Ihnen hier vor allem die Supraleitung demonstrieren, die zwar allgemein bekannt ist, aber selten gezeigt wird. Die Supraleitung wurde von KAMERLINGH ONNES 1911 an Quecksilber entdeckt und ist in der Folgezeit an zahlreichen Metallen (Blei, Zinn, Indium, Vanadin, Niob, Tantal u. a.), Legierungen und Verbindungen gefunden worden. Wir verstehen unter dieser Erscheinung den steilen Abfall des elektrischen Widerstandes eines Leiters auf einen unmeßbar kleinen Wert bei Unterschreiten einer Temperatur, die wir Sprungtemperatur (T_s) nennen. Die Sprungtemperaturen der reinen Metalle liegen nur wenige Grad oberhalb des Nullpunktes der absoluten Temperaturskala³⁾ und sind daher mit flüssigem Wasserstoff nicht erreichbar. Die beiden intermetallischen Verbindungen des Niobs NbN (JUSTI und Mitarbeiter 1941 [6]) und Nb₃Sn (MATTHIAS und Mitarbeiter 1954

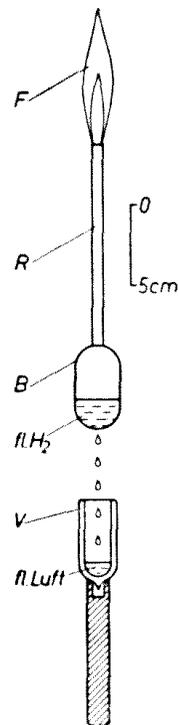


Abb. 11

Zur Vorführung der Kondensation von Luft an einem mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Blechgefäß.

B Blechgefäß mit flüssigem Wasserstoff, R dünnwandiges Neusilberrohr, F farblose Wasserstoff-Flamme, V kleines Vakuummantelgefäß.

³⁾ In der absoluten Temperaturskala werden die Temperaturen unter Beibehaltung der bisherigen Gradgröße vom absoluten Nullpunkt ($-273,2^{\circ}\text{C}$) aus gemessen und mit $^{\circ}\text{K}$ (Grad KELVIN) bezeichnet. Wir benutzen hier diese im Gebiet tiefer Temperaturen zweckmäßige Temperaturskala in Tab. 2 und in den Abb. 12 und 16.

[7]) werden jedoch schon im Temperaturgebiet des abgepumpten flüssigen Wasserstoffs supraleitend. Wie Tab. 2 zeigt, liegen die Sprungtemperaturen dieser beiden Verbindungen bei etwa -260°C (13°K) bzw. -255°C (18°K). In Abb. 12 ist der Verlauf des elektrischen Widerstandes von NbN, Nb₃Sn und zum Vergleich von

Tabelle 2

Daten der intermetallischen Verbindungen von Niob mit hoher Sprungtemperatur der Supraleitung.

Verbindung	Autoren	Sprungtemperatur	
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$
NbN	JUSTI und Mitarbeiter [6]	-260	13
Nb ₃ Sn	MATTHIAS und Mitarbeiter [7]	-255	18

Platin als Funktion der absoluten Temperatur T im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs dargestellt. Als Ordinate ist das Verhältnis des Widerstandes R bei der Temperatur T zum Widerstand R_0 beim Eispunkt in drei verschiedenen Maßstäben aufgetragen. Sprungtemperatur und Steilheit des Widerstandsabfalls hängen stark von der Zusammensetzung der Verbindung und von der Reinheit des Grundmetalls ab.

Die Meßanordnung, mit der ich Ihnen die Supraleitung von NbN und Nb₃Sn vorführen möchte, ist in Abb. 13 wiedergegeben. Die

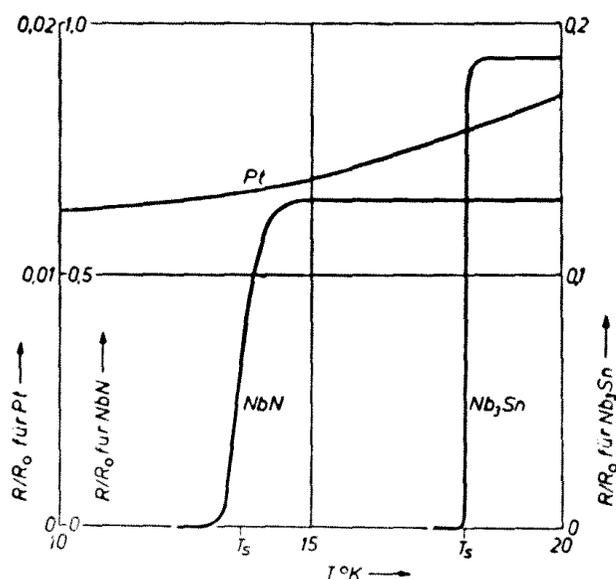


Abb. 12

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Platin, NbN und Nb₃Sn zwischen 10 und 20 $^{\circ}\text{K}$.

kleine Gleichspannung U_0 ist über einen veränderlichen Vorschaltwiderstand (R) an die Meßprobe gelegt, so daß der mit einem Projektionsstrommesser (A) gemessene Strom I passend gewählt werden kann. Mit einem Galvanometer (G) hoher Spannungsempfindlichkeit wird die Spannung U an der Probe gemessen.

Die Nb₃Sn-Probe kann durch leichtes Abpumpen des sie umgebenden flüssigen Wasserstoffs in diesem einfachen Vakuummantelgefäß (Abb. 14) in den supraleitenden Zustand versetzt werden.

Nach erfolgtem Überhebern des flüssigen Wasserstoffs aus dem Vorratsgefäß in das unversilberte Vakuummantelgefäß (D) projiziere ich die untere Hälfte desselben. Sie sehen die Nb_3Sn -Probe im lebhaft siedenden flüssigen Wasserstoff, der sich jedoch nach Abkühlung von Gefäß und Probe bald beruhigt. Ich stelle einen Meßstrom $I = 250 \text{ mA}$ ein, für den das Galvanometer (G) beim normalen Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs einen Ausschlag von nahezu 50 Skalenteilen zeigt. Ein als Projektionsvakuummeter ausgebildeter Druckmesser (M) erlaubt uns aus der Dampfdruck-

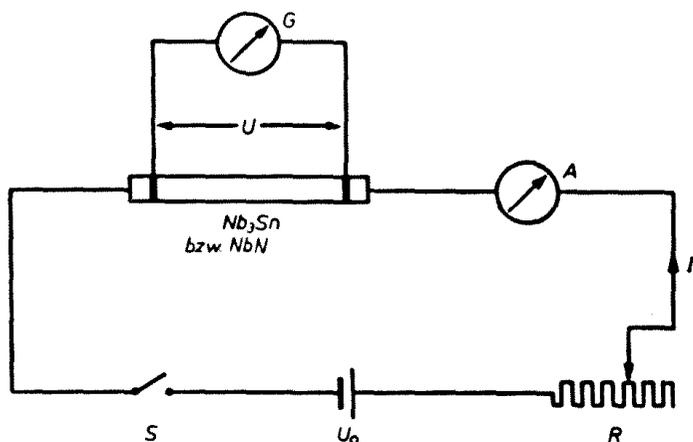


Abb. 13

Elektrische Anordnung zur Vorführung der Supraleitung von NbN und Nb_3Sn .

U_0 Meßspannung (2 V-Akkumulator), R Regelwiderstand für den Meßstrom I durch die Probe, A Strommesser, S Schalter, G Galvanometer zur Messung der Spannung U zwischen den Enden der Probe.

kurve des flüssigen Wasserstoffs (Abb. 16) Rückschlüsse auf seine Temperatur. Während leichten Abpumpens bei P erkennen Sie bei konstantem Meßstrom $I = 250 \text{ mA}$ bei einem Dampfdruck von etwa 300 Torr einen plötzlichen Rückgang des Galvanometerauschlags von 50 auf 0 Skalenteile. Dies bedeutet, daß die Spannung an der Probe und damit ihr elektrischer Widerstand unmeßbar klein geworden sind: die Probe ist supraleitend. Durch Aus- und Einschalten des Meßstromes wird diese Feststellung noch weiter gesichert.

Für die Vorführung der NbN -Probe mit tiefer liegender Sprungtemperatur verwende ich dieses doppelte Vakuummantelgefäß (D, Abb. 15), das der Projektion der Probe wegen ebenfalls unversilbert ist. In den äußeren Mantel fülle ich flüssige Luft, in den inneren flüssigen Wasserstoff. Die Anordnung ist im übrigen dieselbe wie bei der Nb_3Sn -Probe. Wir pumpen jetzt sehr stark ab; erst bei Unterschreiten des Tripelpunktdrucks des Wasserstoffs (54 Torr) und Verfestigung desselben wird die NbN -Probe supraleitend als Beweis dafür, daß die Sprungtemperatur unserer NbN -

Probe unterhalb des Tripelpunktes von Wasserstoff (-259°C) bei etwa -260°C liegt.

Abb. 16 zeigt Ihnen die Dampfdruckkurven der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Gase Sauerstoff, Argon, Stickstoff, Neon, Wasserstoff und Helium. Wie Sie aus dem Verlauf der Kurven ersehen, können mit flüssigem Wasserstoff alle diese Gase mit Ausnahme des Heliums kondensiert werden. Ich möchte Ihnen diesen Sachverhalt in einem letzten Versuch vorführen. Sie sehen hier (Abb. 17) eine luftgefüllte Entladungsröhre (E), an deren beide Elektroden ich mit Hilfe eines kleinen Hochspannungstransforma-

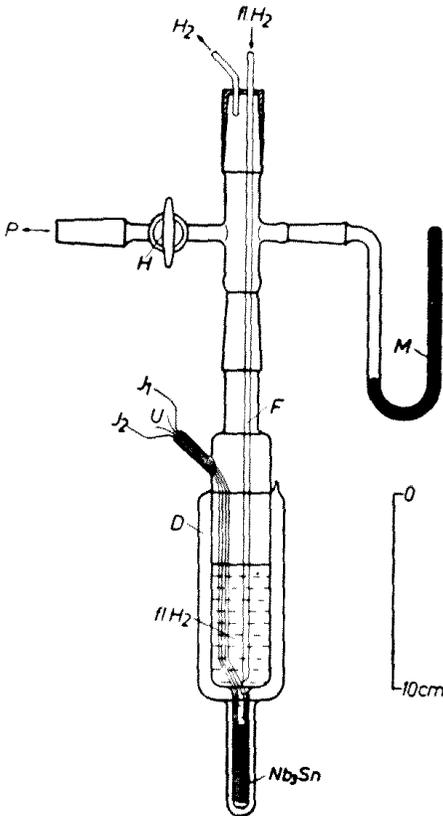


Abb. 14

Anordnung zur Vorführung der Supraleitung von Nb_3Sn in einem einfachen Vakuummantelgefäß.

D unversilbertes, einfaches Vakuummantelgefäß, F Füllrohr für flüssigen Wasserstoff, J_1 , J_2 Zuführungsdrähte für den Meßstrom, U Spannungsdrähte, P Pumpe, H Hahn, M Manometer zur Messung des Dampfdruckes über dem flüssigen Wasserstoff (in Wirklichkeit ein Projektionsvakuummeter wie in Abb. 4).

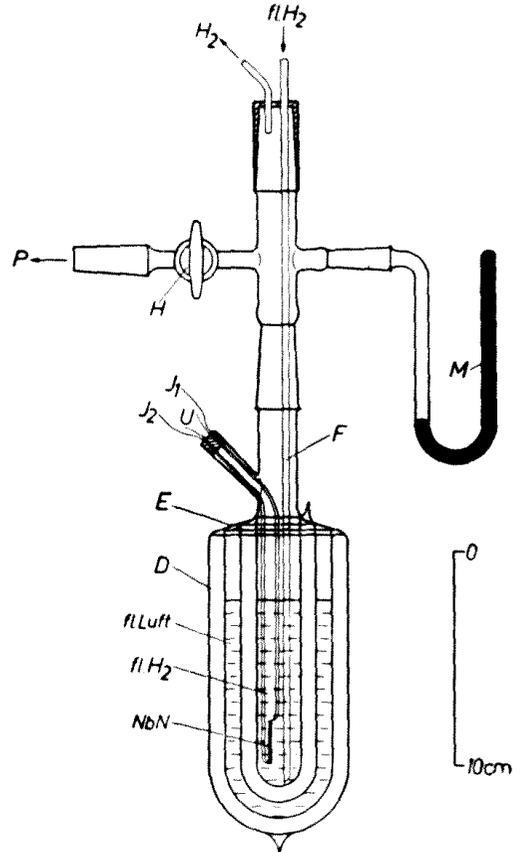


Abb. 15

Anordnung zur Vorführung der Supraleitung von NbN in einem doppelten Vakuummantelgefäß.

D unversilbertes, doppeltes Vakuummantelgefäß, E Einfüllöffnung für flüssige Luft, F Füllrohr für flüssigen Wasserstoff, J_1 , J_2 Zuführungsdrähte für den Meßstrom, U Spannungsdrähte, P Pumpe, H Hahn, M Manometer zur Messung des Dampfdruckes über dem flüssigen Wasserstoff (in Wirklichkeit ein Projektionsvakuummeter wie in Abb. 4).

tors (T) eine hohe Wechselfspannung lege. Nach Überhebern von flüssigem Wasserstoff aus dem Vorratsgefäß (Abb. 10) in das Vakuummantelgefäß (V) und Öffnen des Hahns (H) zündet bald eine das ganze Entladungsrohr erfüllende Gasentladung, weil durch teilweise Kondensation der Luft der Druck in der Röhre so weit erniedrigt wurde, daß die Entladung einsetzen konnte. Während der weiteren Kondensation der Luft aus dem Entladungsrohr durchläuft die Gasentladung alle Stadien; kurz vor dem Erlöschen der Entladung ist die Röhre erfüllt von dem roten Leuchten der Neon-Gasentladung, da Neon nur sehr langsam kondensiert wird.

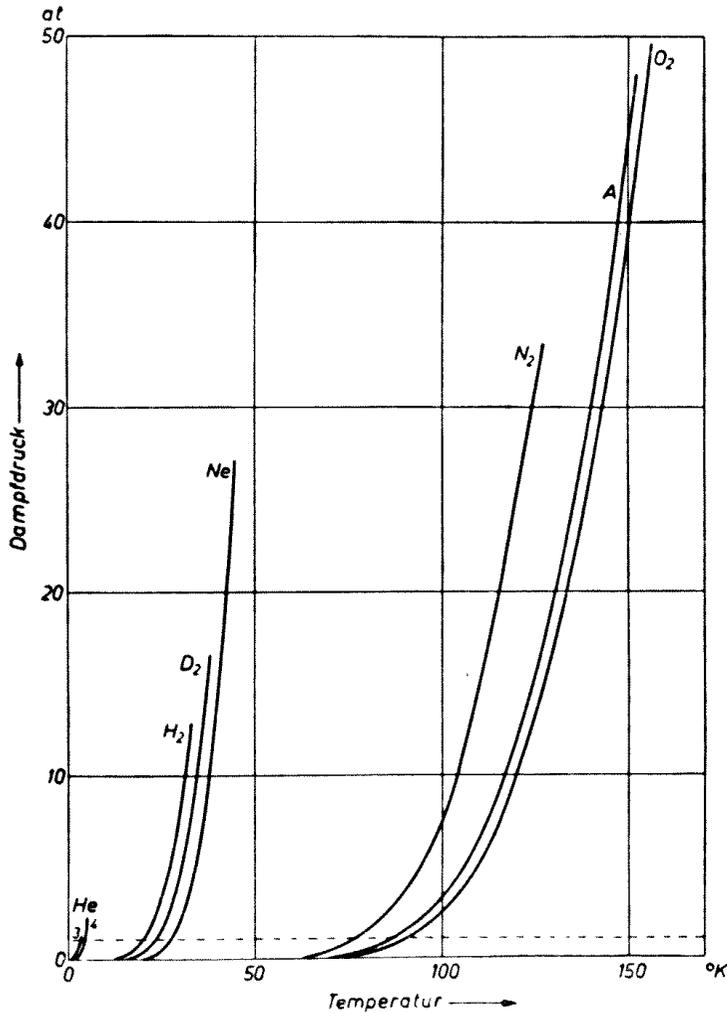


Abb. 16

Die Dampfdruckkurven der tiefsiedenden Gase nach [2].

Es sind im Verlauf der Dampfdruckkurven deutlich drei Gruppen von Gasen zu unterscheiden: Sauerstoff O_2 , Argon A, Stickstoff N_2 , ferner Neon Ne, schwerer Wasserstoff D_2 , leichter Wasserstoff H_2 sowie Helium mit den Isotopen 4He und 3He . Die drei Gruppen liegen weit voneinander getrennt.

Aber nach einiger Zeit erlischt auch diese Entladung und Sie sehen jetzt die Glaswand der Röhre im grünen Fluoreszenzlicht leuchten, das durch die Kathodenstrahlen bei dem jetzt erreichten niedrigen Druck erzeugt wird. Nach Wegnehmen des Vakuummantelgefäßes (V) mit flüssigem Wasserstoff durchläuft die Gasentladung wieder alle Phasen in umgekehrter Richtung, bis sie wegen zu hohen Druckes erlischt.

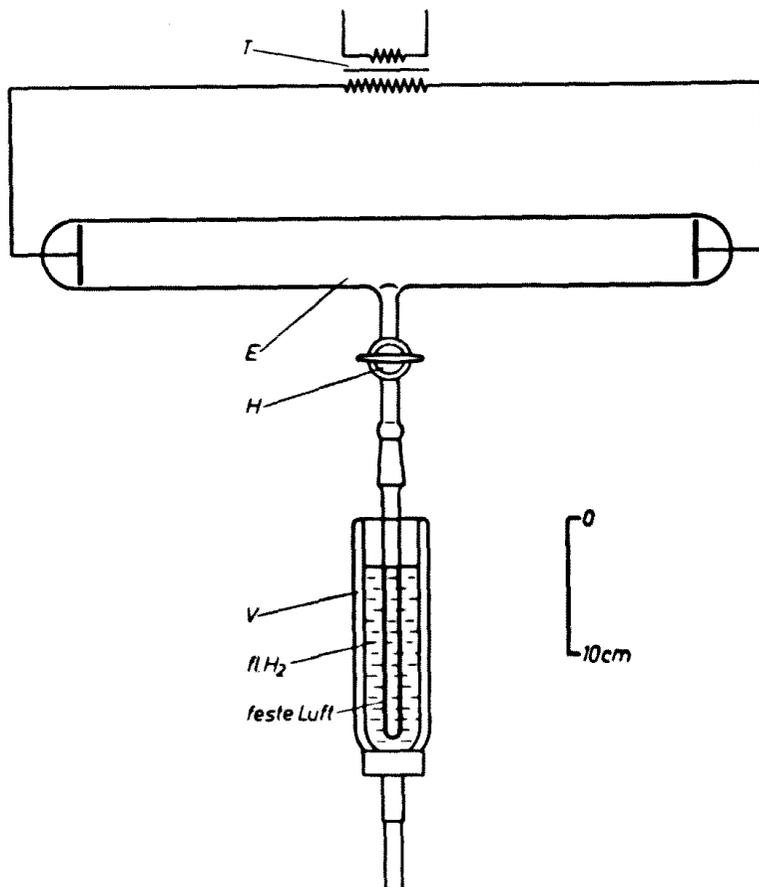


Abb. 17

Zur Vorführung des Einfrierens der Luft aus einer Gasentladungsröhre mit Hilfe flüssigen Wasserstoffs.

E Gasentladungsröhre, V Vakuummantelgefäß mit flüssigem Wasserstoff, H Hahn, T Hochspannungstransformator.

Die Bedeutung des flüssigen Wasserstoffs lag bisher auf rein wissenschaftlichem Gebiet. Mit seinem normalen Siedepunkt von -253°C ist flüssiger Wasserstoff ein wichtiges Kältemittel, das lange Jahre zur Verflüssigung des Heliums, also zur Erzielung noch tieferer Temperaturen, unentbehrlich war. Auch flüssiger Wasserstoff allein hat im Laufe der Jahrzehnte die Lösung einer Fülle von Problemen gebracht, die hier nur kurz angedeutet werden können. So sind zahlreiche Untersuchungen über die spezifische

Wärme und Wärmeleitung fester Stoffe bei tiefen Temperaturen ausgeführt worden, die beiden allotropen Formen des Wasserstoffs (Ortho- und Parawasserstoff) sind mit seiner Hilfe gefunden und bei tiefen Temperaturen getrennt worden, die optischen Eigenschaften verfestigter Gase konnten gemessen werden. Die Möglichkeiten, die flüssiger Wasserstoff bei der Lösung präparativer und analytischer Aufgaben bietet, sind bisher kaum ausgenutzt worden.

Mit dem Vorschlag von CLUSIUS [8], die fraktionierte Verdampfung flüssigen Wasserstoffs für die Herstellung von reinem Deuterium und damit von schwerem Wasser zu benutzen, ist flüssiger Wasserstoff und sein Temperaturbereich zum Interessengebiet der großchemischen Verfahrenstechnik geworden. Die Grundlage dieses Verfahrens bildet der Dampfdruckunterschied zwischen leichtem und schwerem Wasserstoff, den Abb. 16 zeigt. Für europäische Verhältnisse ergibt das Verfahren der Rektifikation des flüssigen Wasserstoffs zur Herstellung schweren Wasserstoffs die kleinsten Gesteungskosten. Da schweres Wasser in Zukunft als Neutronen-Bremssubstanz bei Kernreaktoren eine große Bedeutung hat, ist bei den Farbwerken Hoechst AG zur Zeit eine größere Anlage zur Erzeugung von schwerem Wasserstoff auf diesem Wege im Bau⁴⁾.

Ich möchte meinen Vortrag schließen mit einem aufrichtigen Dank an alle, durch deren Hilfe ich Ihnen diese Versuche zeigen konnte. Mein herzlicher Dank gilt zunächst meinen Mitarbeitern, Herrn Dipl.-Phys. H. G. JANSEN, Herrn Feinmechanikermeister H. BÜTNER und Fräulein G. THEIS, die mit Sorgfalt und Ausdauer beim Aufbau der Wasserstoffverflüssigungsanlage sowie bei der Vorbereitung und Ausführung der Versuche ganz entscheidend mitgewirkt haben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bewilligung von Sach- und Personalmitteln zum Aufbau der Verflüssigungsanlage. Für die uns in reichem Maß gewährte Förderung gilt mein besonderer Dank den Firmen: Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Büro Gießen; Buderussche Eisenwerke, Wetzlar; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt (Main)-Hoechst; Hartmann und Braun AG, Frankfurt (Main); M. Hensoldt und Söhne AG, Wetzlar; Heyligenstaedt und Co. GmbH, Gießen; E. Leitz GmbH, Wetzlar; A. Pfeiffer GmbH, Wetzlar; Siemens und Halske AG, Siemens-Schuckert-Werke AG, T. B. Wetzlar, sowie Stahlwerke Röchling-Buderus AG, Wetzlar.

Literaturverzeichnis

- [1] K. CLUSIUS: Einfache Vorführung der Luftverflüssigung nach LINDE. ZS. f. d. physikal. u. chem. Unterr. **51**, 95, 1938.
R. W. POHL: Einführung in die Physik, Bd. 1 (Mechanik, Akustik und Wärmelehre) 13. Aufl. 1955, S. 267.
E. SAUR: Ein einfacher LINDE-Verflüssiger für Demonstrationszwecke. Praxis Naturwissensch. **7**, 36, 1958.

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit ist mit der genannten Anlage Ende November 1958 mit der laufenden Produktion von schwerem Wasser begonnen worden.

- [2] K. CLUSIUS: Flüssiger Wasserstoff. Beih. Nr. 2, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich Jg. **100**, 1955.
- [3] J. DEWAR: Liquid atmospheric air. Proc. Roy. Soc. **14**, 1, 1893, Collected Papers, Bd. I, 1927, S. 352.
- [4] J. DEWAR: Gases at the beginning and end of the century. Proc. Roy. Inst. **16**, 730, 1901, Collected Papers, Bd. II, 1927, S. 712.
- [5] R. HILSCH: Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff. Ann. d. Physik (5) **42**, 165, 1942.
- [6] G. ASCHERMANN, E. FRIEDERICH, E. JUSTI und J. KRAMER: Supraleitende Verbindungen mit extrem hohen Sprungtemperaturen (NbH und NbN). Physikal. ZS. **42**, 349, 1941.
- [7] B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, S. GELLER und E. CORENZWIT: Superconductivity of Nb₃Sn. Phys. Rev. **95**, 1435, 1954.
- [8] K. CLUSIUS und K. STARKE: Ergebnisse der Tieftemperaturforschung VIII. Rektifikation von H₂-HD-D₂-Gemischen zur Gewinnung von Deuteriumhydrid, Deuterium und schwerem Wasser. ZS. f. Naturf. **4a**, 549, 1949.