



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Lehrbuch der Experimentalphysik

Lommel, Eugen von

Leipzig, 1908

123. Verflüssigung der Gase

[urn:nbn:de:hbz:466:1-83789](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-83789)

123. **Verflüssigung der Gase.** Ungesättigte Dämpfe verhalten sich bei Änderungen ihres Rauminhaltes und ihrer Temperatur wie Luft; sie gehorchen dem Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz. Ihr Zustand ist daher von demjenigen der gewöhnlich so genannten Gase nicht wesentlich verschieden. Die Gase sind in der Tat nichts anderes als ungesättigte oder überhitzte Dämpfe, welche sehr weit von ihrem Sättigungspunkt entfernt sind, Dämpfe, welche aus Flüssigkeiten entstanden sind, deren Siedepunkt sehr tief liegt. Die Gase können daher wie ungesättigte Dämpfe durch Abkühlen oder Zusammendrücken zunächst in gesättigte Dämpfe und diese durch weiteres Abkühlen oder Zusammenpressen zu Flüssigkeiten verdichtet werden. Wird z. B. schweflige Säure, jenes stechend riechende Gas, das sich bei der Verbrennung des Schwefels entwickelt, durch eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz abgekühlt, so verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche schon bei 10^0 unter Null siedet (s. o. Tabelle, 115). Zur Zusammendrückung der leichter verdichtbaren Gase kann man sich des Oerstedeschen Kompressionsapparats (vgl. S. 117) bedienen, eines mit luftfreiem Wasser gefüllten starkwandigen Glaszylinders *cc* (Fig. 122), in welchen mittels einer Druckpumpe *d* Wasser aus einem seitlichen Behälter hineingepreßt wird. Auf dem Boden des Glaszylinders steht ein Gefäß mit Quecksilber, in welches unten offene, oben zugeschmolzene Glasröhren tauchen, die bei gewöhnlichem Druck mit den Gasen bis zur Quecksilberoberfläche angefüllt sind, Pumpt man Wasser in den Zylinder, so steigt das Quecksilber in den Röhren, und die Gase werden zusammengedrückt, wobei ihr Druck zuerst nach dem Mariotteschen Gesetz zunimmt. Man erkennt dies an einer in das Quecksilbergefäß gleichzeitig eingesetzten, mit gewöhnlicher Luft gefüllten Röhre welche als geschlossenes Manometer zur Messung des jeweils im Glaszylinder herrschenden Drucks dient. Nähert sich ein Gas seinem Sättigungspunkt, so verringert sich sein Rauminhalt schneller als derjenige der Luft; man sieht das Quecksilber in der betreffenden Röhre rascher steigen, und über seiner Kuppe erscheint die Flüssigkeit. So wird bei 0^0 schweflige Säure bei einem Druck von 1,5 Atmosphären, Cyan bei 2,4, Chlor bei 3,7, Ammoniak bei 4,2 Atmosphären flüssig. Schwerer verdichtbare Gase werden flüssig gemacht, indem man sie mittels einer Kompressionspumpe (Natterers Kompressionsapparat) in eine starke, mit Ventil versehene eiserne

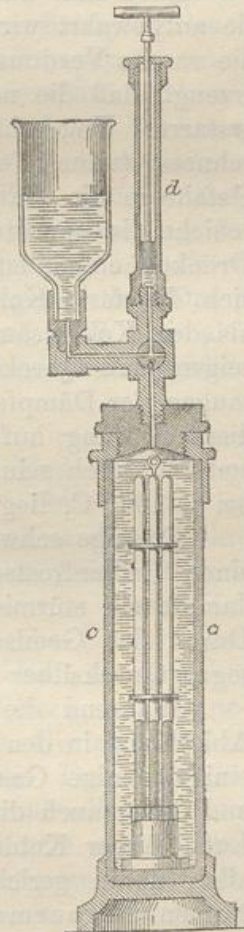


Fig. 122.
Kompressionsapparat.

Flasche preßt und gleichzeitig stark abkühlt. Kohlensäure (Kohlendioxyd) wird auf diese Weise bei 0° unter 35, Stickstoffoxydul unter 32 Atmosphären flüssig. Die flüssige Kohlensäure ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,81 bei 15° ; sie dehnt sich beim Erwärmen stärker aus als Luft.

Durch Verdampfung der so erhaltenen Flüssigkeiten lassen sich infolge des großen Wärmeverbrauchs sehr niedrige Temperaturen erzielen.

Läßt man flüssige Kohlensäure aus der Eisenflasche, in welcher sie aufbewahrt wird, in einen Tuchbeutel ausströmen, so wird durch die rasche Verdunstung eines Teils der Flüssigkeit eine solche Kälte erzeugt, daß die noch übrige Menge zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Ungeachtet der niedrigen Temperatur dieses Kohlensäureschnees (seine Temperatur beträgt -79°) kann man ihn ohne Gefahr in die Hand nehmen, weil eine sofort sich bildende Dampfschicht die unmittelbare Berührung mit der Haut hindert; erst beim Drücken empfindet man brennendes Schmerzgefühl. In Äther löst sich die feste Kohlensäure auf. Man benutzt diese Lösung, besser als den Kohlensäureschnee, zur Abkühlung auf -79° ; z. B. um zu zeigen, daß Quecksilber bei dieser Temperatur fest ist. Durch Absaugen der Dämpfe mittels der Luftpumpe kann man die Temperatur dieser Lösung auf -110° C. erniedrigen. Flüssiges Stickstoffoxydul erstarrt durch seine Verdunstung zu einer Masse, deren Schmelzpunkt bei -102° C. liegt.

Flüssige schweflige Säure bildet in einem glühenden Platintiegel einen Leidenfrostschenschen Tropfen; gießt man Wasser hinzu, so verdampft sie stürmisch und das Wasser gefriert im glühenden Tiegel. Durch das Gemisch von Äther und fester Kohlensäure kann man sogar Quecksilber im glühenden Tiegel zum Erstarren bringen.

Während die meisten bekannten Gase sich durch Druck und Abkühlung in den flüssigen Zustand hatten überführen lassen, hatten einige wenige Gase, nämlich Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und daher auch die aus den beiden letzteren gemischte atmosphärische Luft, ferner Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd, bis in die neuere Zeit allen dahin gerichteten Bemühungen widerstanden und daher den Namen der permanenten („beständigen“) Gase erhalten, im Gegensatz zu jenen koërzibeln („bezwingbaren“) Gasen; Colladon hatte sie bei -30° C. auf 400 Atmosphären, Natterer sogar bis zu 3000 Atmosphären zusammengepreßt, ohne Verflüssigung zu erzielen. Nun hat Andrews (1869) gezeigt, daß es für jeden Dampf eine sogenannte „kritische Temperatur“ gibt, oberhalb welcher der Dampf bei noch so großem Druck gasförmig bleibt, indem ein Maximum der Spannkraft oder der Sättigungszustand nicht zu erreichen ist.

Wenn man ein starkwandiges zugeschmolzenes Glasrohr, das mit flüssiger und dampfförmiger Kohlensäure in passendem Mengenverhältnis gefüllt ist, vorsichtig erwärmt, so verschwindet, sobald die Temperatur 32° erreicht hat, der Meniskus, der die Flüssigkeit gegen

den Dampfraum bis dahin abgrenzte, und der Inhalt des Rohrs bildet oberhalb dieser Temperatur ein gleichförmiges Ganzes. Kühlt man wieder ab, so tritt bei 32° Nebel in dem Rohre auf, aus dem die Flüssigkeit mit scharfer Abgrenzung gegen den Dampf wieder zusammenrinnt. Für Kohlensäure ist also 32° die kritische Temperatur. Unterhalb dieses Punktes besitzt der Kohlensäuredampf für jede Temperatur einen bestimmten Sättigungsdruck, unter dem er sich verflüssigen läßt; bei 0° z. B. unter 35, bei 15° unter 52 Atmosphären. Wie bei allen Dämpfen steigt dieser Sättigungsdruck mit der Temperatur; seinen Wert bei der kritischen Temperatur nennt man den kritischen Druck. Er beträgt für Kohlensäure 75 Atmosphären. Für Äthylen ist die kritische Temperatur 9° bei 58 Atmosphären kritischen Druckes, für Äther 192° bei 37 Atmosphären.

Nach diesen Erfahrungen war es wahrscheinlich, daß die Versuche Colladons und Natterers deswegen zu keiner Verflüssigung der permanenten Gase geführt hatten, weil die Temperatur bei diesen Versuchen noch über der kritischen Temperatur gelegen hatte. Damit die Verflüssigung auch dieser Gase beginnen kann, muß man also neben starkem Druck noch eine möglichst tiefe Erkaltung einwirken lassen.

Indem Cailletet in Paris und Pictet in Genf diese Bedingung erfüllten, gelang es ihnen fast gleichzeitig gegen Ende des Jahres 1877, die bis dahin sogenannten „permanenten“ Gase flüssig zu machen. Cailletet komprimierte in einer engen, dickwandigen Röhre Sauerstoffgas bis zu 300 Atmosphären und kühlte es gleichzeitig mit flüssiger schwefliger Säure auf -29° C. ab. Es war in diesem Zustande noch gasförmig; ließ man aber durch rasches Öffnen eines Hahnes einen Teil des Gases in die Luft entweichen, so bewirkte die plötzliche Entspannung ein weiteres starkes Sinken der Temperatur bis zur Verflüssigung des Gases, die nun in Gestalt eines in der Röhre entstehenden Nebels eintrat. Ähnliche Erscheinungen zeigten Stickstoff, Kohlenoxyd, atmosphärische Luft und selbst Wasserstoff. Während Cailletet die genannten Gase nur als zarte Nebel bei plötzlicher Ausdehnung nach starker Zusammenpressung (dynamische Kondensation) auftreten sah, gelang es Pictet, durch hohen Druck und starke Abkühlung (statische Kondensation) etwas größere Mengen flüssigen Sauerstoffs und Wasserstoffs zu erhalten. Nach dem von ihm benutzten Verfahren haben dann v. Wroblewski und Olszewski die Verflüssigung der Gase in größerem Maßstabe und mit genaueren Messungen der Temperatur-, Druck- und Dichtigkeitsverhältnisse durchgeführt. Das Prinzip der Methode zur Erreichung der erforderlichen sehr tiefen Temperaturen besteht in dem stufenweisen Fortschreiten zu niedrigeren Temperaturen durch Benutzung immer tiefer siedender Stoffe. Zunächst konnten Temperaturen bis zu -150° mit Hilfe von Äthylen erreicht werden, das sich leicht verflüssigen läßt und dessen normaler Siedepunkt bei -104° liegt. Ein größerer Vorrat von flüssigem Äthylen, in einer schmiedeeisernen Flasche ent-

halten, wird zunächst auf die Temperatur einer Kältemischung gebracht. Aus der Flasche strömt es durch ein Schlangenrohr, das in einer Mischung von Kohlensäure und Äther liegt. Das so vorgekühlte flüssige Äthylen strömt nun in eine Glasglocke, in der es verdampft. Aus dieser werden die Äthylendämpfe mittels einer Pumpe entfernt, so daß das Äthylen unter sehr geringem Druck siedet. Wird die Wirksamkeit der Pumpe so gesteigert, daß der Druck des Dampfes nicht über 1 mm hinausgeht, so sinkt die Temperatur des Äthylens in der Glasglocke auf -152° . In diese Glasglocke ragt das untere Ende eines starkwandigen Glasrohres hinein, das mit dem Reservoir in fester Verbindung steht, in dem das zu verflüssigende Gas mit Hilfe einer Kompressionspumpe auf höheren Druck verdichtet wird. Das verdichtete Gas wird bei der Einwirkung der tiefen Temperatur in dem Glasrohr flüssig. So entsteht flüssiger Sauerstoff bei -136° unter einem Druck von 20 Atmosphären; bei -152° werden Stickstoff, Kohlenoxyd und atmosphärische Luft verflüssigt. Diese so gewonnenen Flüssigkeiten kann man nun wiederum benutzen, um noch tiefere Temperaturen zu erreichen, indem man sie ihrerseits, wie vorher das Äthylen, unter stark vermindertem Drucke verdampfen läßt. In Sauerstoff, der unter 8 mm Druck siedet, sinkt die Temperatur auf -211° . Die Anwendung der dynamischen Kondensation auf Wasserstoff, der unter hohem Druck auf -211° abgekühlt war, führte schließlich auch zur Verflüssigung des Wasserstoffes. In jüngster Zeit ist es Dewar sogar gelungen, den flüssigen Wasserstoff durch Verdampfen unter geringem Druck zu einer glasartigen Masse erstarren zu lassen.

Noch schwerer zu verdichten als Wasserstoff ist Helium; seine Verflüssigung ist noch nicht gelungen. Die folgende Tabelle enthält die kritischen Temperaturen und Drucke, die normalen Siedepunkte und die Erstarrungspunkte der wichtigeren Gase.

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Normaler Siedepunkt	Erstarrungspunkt
Wasserstoff	-241°	14 Atm.	$-252,6^{\circ}$	-259°
Stickstoff	-146	35 „	$-195,7$	-210
Sauerstoff	-119	51 „	$-182,2$	-227
Argon	-121	51 „	-187	-190
Kohlenoxyd	-140	36 „	-190	-207
Stickstoffoxyd . .	-94	71 „	-150	-167

Die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt ist 0,07 die des Stickstoffs 0,79, die des Sauerstoffs 1,13.

Ein einfacheres Verfahren, das gestattet, ein Gas für sich allein zu verflüssigen, hat Linde (1896) angegeben. Es beruht auf der Tatsache, daß die Temperatur eines zusammengepreßten Gases, wenn es sich ohne äußere Arbeitsleistung ausdehnt, ein wenig sinkt, und zwar um so mehr, je größer sein Überdruck und je tiefer

seine Temperatur ist. Die durch die Kompressionspumpe (Fig. 123) beim Hinaufgang des Kolbens aus dem Sammelgefäß angesaugte Luft wird beim Niedergang auf etwa 50 Atmosphären zusammengepreßt, gibt beim Durchgang durch den Kühler die bei der Kompression erzeugte Wärme ab und strömt durch die Röhre $t_1 t_2$ durch das sich öffnende Regulierventil unter Abkühlung in das Sammelgefäß. Diese Röhre ist von einem weiteren Rohr umschlossen, das durch die Röhre P mit dem Sammelgefäß in Ver-

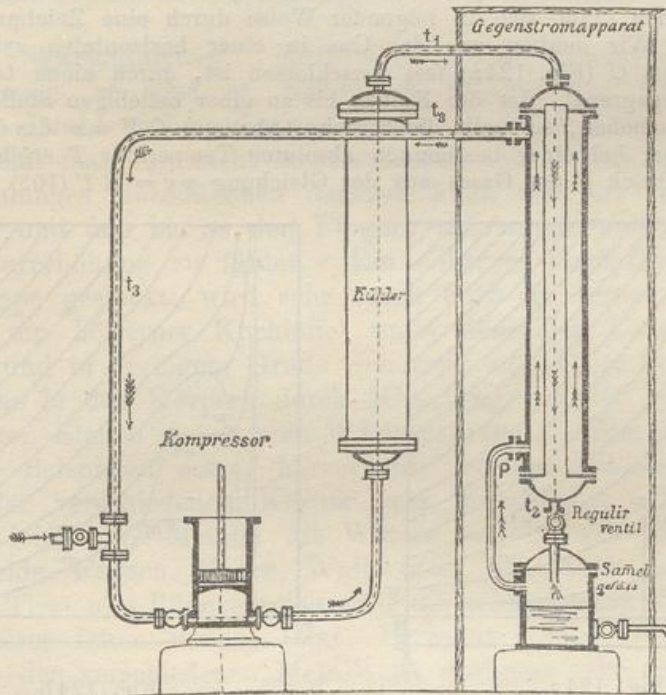


Fig. 123.

Lindes Apparat zur Verflüssigung der Luft.

bindung steht. Beim nächsten Kolbenhub strömt die bereits abgekühlte Luft aus dem Sammelgefäß durch das Umhüllungsrohr des „Gegenstromapparates“ und das Rohr t_3 nach dem Kompressor, und kühlt dabei die durch $t_1 t_2$ zuströmende Luft noch mehr ab. Durch dieses sinnreiche Verfahren wird die durch die Pumpe in dauerndem Kreislauf erhaltene Luft, indem sich die durch Ausströmung bewirkten Temperaturerniedrigungen summieren, immer tiefer abgekühlt, bis sie bei -191° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck flüssig wird und aus dem Sammelgefäß in andere Gefäße abgelassen werden kann. Die so gewonnene flüssige Luft ist viel reicher an Sauerstoff als die atmosphärische; sie enthält etwa 2 Teile Sauerstoff auf 1 Teil Stickstoff, weil der Stickstoff schwieriger flüssig wird und leichter verdampft als der Sauerstoff.

Die kritische Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter jedem beliebigen Druck in den gasförmigen Zustand übergeht, wird

(nach Mendelejeff) auch der absolute Siedepunkt genannt. Auch könnte man die Begriffe „Dampf“ und „Gas“ mit Rücksicht auf den kritischen Punkt so abgrenzen, daß man einen luftförmigen Körper bei jeder Temperatur unter seinem kritischen Punkt „Dampf“ nennt, darüber aber „Gas“. Nach dieser Definition kann ein Dampf durch Druck allein, ein Gas nur bei gleichzeitiger Abkühlung verflüssigt werden.

124. Graphische Darstellung des Verhaltens der Gase und Dämpfe. Das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz, welchem die vollkommenen Gase gehorchen, läßt sich in folgender Weise durch eine Zeichnung veranschaulichen. Wir denken uns das Gas in einer horizontalen zylindrischen Röhre, die bei O (Fig. 124a) fest verschlossen ist, durch einen beweglichen Kolben K abgegrenzt. Ist der Kolben bis zu einer beliebigen Stelle V gegen O hin vorgeschoben, so stellt die Strecke (Abszisse) $OV = v$ das Volumen v des Gases vor; bei einer bestimmten absoluten Temperatur T ergibt sich der zugehörige Druck p des Gases aus der Gleichung $p v = R T$ (105). Errichtet

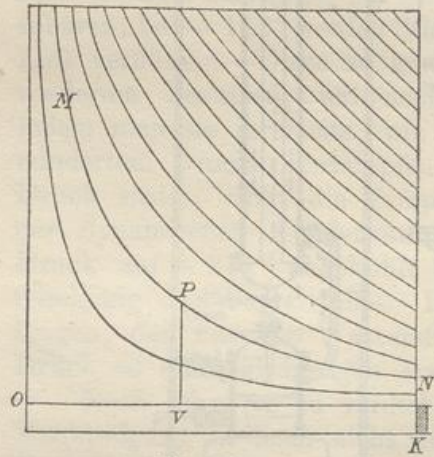


Fig. 124 a.
Verhalten der Gase.

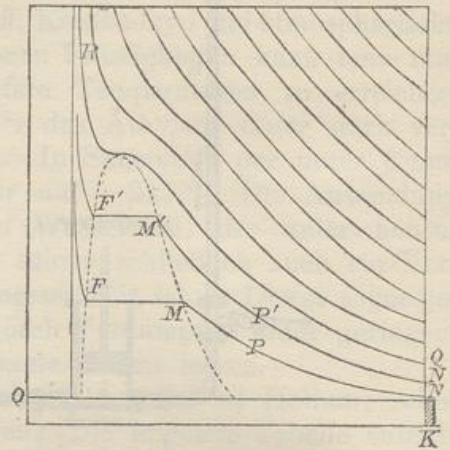


Fig. 124 b.
Verhalten der Dämpfe.

man nun auf OV in V die Senkrechte (Ordinate) VP und macht sie gleich p , nämlich gleich der Höhe der entsprechenden Quecksilbersäule, verfährt man dann ebenso, unter Festhaltung desselben Wertes von T , für alle anderen Stellungen des Kolbens, d. i. für alle möglichen Werte des Volumens v , so bilden die Gipfelpunkte der Ordinaten eine stetige krumme Linie NPM (eine gleichseitige Hyperbel), welche durch ihr Ansteigen von rechts nach links die Zunahme des Drucks bei Abnahme des Volumens versinnlicht. Wiederholt man diese Konstruktion für andere Temperaturen, so erhält man eine Schar solcher krummer Linien, welche die ganze Zeichnungsebene bedecken, und, weil jede von ihnen einer und derselben Temperatur entspricht, „Isothermen“ genannt werden.

Denken wir uns ferner eine Röhre mit ungesättigtem Dampf gefüllt, so wird beim Hineindrücken des Kolbens zuerst der Druck des Dampfes nach der Kurve NPM (Fig. 124b) steigen, bis bei M das Maximum der Spannkraft oder der Sättigungszustand erreicht ist. Von nun wächst bei weiterer Verkleinerung des Volumens der Druck nicht mehr, sondern es tritt eine teilweise Verflüssigung des Dampfes ein; die Kurve geht daher von M bis F als horizontale gerade Linie weiter, bis bei F aller Dampf in Flüssigkeit verwandelt ist. Von hier an ändert sich wegen der geringen Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit das Volumen trotz bedeutender Drucksteigerung nicht mehr merk-