

Das Spektrum $I(E)$ der Neutronen, welche die vier α -Linien des Radiumsalzes in einer dicken Schicht auslösen, wird dargestellt durch den Ausdruck (wir schreiben E statt E_n)

$$I(E) dE = dE \sum_{\nu=1}^4 \left[\int_{R_{\max}^0}^{R_{\nu}^{\min}; R_{\nu}} \frac{n(R) dR}{E_{\max}^0 - E_{\min}^0} + \int_{R_{\max}^{4,5}}^{R_{\nu}^{4,5}; R_{\nu}} \frac{n(R) dR}{E_{\max}^{4,5} - E_{\min}^{4,5}} \right].$$

Als obere Grenze ist jeweils der kleinere der beiden angeschriebenen Werte zu nehmen. Ist dieser kleiner als die untere Grenze, so verschwindet das betreffende Integral. Abb. 7a zeigt die vier Summanden des obigen Ausdrucks; Abb. 7b stellt neben dem experimentellen Neutronenspektrum ein theoretisches Ra-Be-Spektrum dar, das durch Summation der Kurven der vier α -Linien berechnet wurde.

Das experimentell ermittelte Neutronenspektrum hat in großen Zügen den hier berechneten Verlauf. Dagegen finden sich in der theoretischen Spektralkurve keine Andeutungen der beobachteten feineren Struktur. Diese kann ihre Ursache haben entweder in einer noch nicht aufgedeckten Struktur der Anregungskurven, oder in der Existenz noch nicht bekannter Niveaus des Endkerns C^{12} , oder (vielleicht überwiegend) in einer komplizierten Struktur in der Energieabhängigkeit der Richtungsverteilung der Neutronen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Bothe, danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung durch zahlreiche Ratschläge.

Herrn Professor Dr. H. Maier-Leibnitz bin ich für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

Für die Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, welche die Deutsche Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt hatte.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XI. Eine Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff technischer Reinheit

Von KLAUS CLUSIUS

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. 8a, 479—493 [1953]; eingegangen am 29. Juni 1953)

Es wird über eine Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff mit einer Leistung von 7 Liter/Stde. berichtet. Der Verflüssiger zeichnet sich durch einen eingebauten Reiniger aus, mit dem der Rohwasserstoff in der Niederdruckstufe von allen kondensierbaren Verunreinigungen befreit wird. Dadurch ist die störungsfreie Verflüssigung von technischem Wasserstoff möglich. Der thermodynamische Nutzeffekt beläuft sich auf 94,5% der Theorie, indem 24,4% des Hochdruckwasserstoffs bei 160 Atü und einer Vorkühltemperatur von 65° K verflüssigt werden. Die Anlage erreicht die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs in 12 Min. mit einem Aufwand von 3,5 kg flüssigem Stickstoff. Im stationären Zustand werden für 1 Liter Wasserstoff bei ausgeschaltetem Reiniger 0,75 kg flüssiger Stickstoff und bei eingeschaltetem Reiniger 0,78 kg gebraucht. Die gute Ausnützung des Kältemittels geht schon aus dem Umstand hervor, daß am warmen Ende die Temperaturdifferenz zwischen den ein- und austretenden Gasen nur 1 bis 2° bzw. 3 bis 4° beträgt. Zum Schluß werden einige Gesichtspunkte für das Arbeiten mit flüssigem Wasserstoff mitgeteilt.

1. Aufgabe der Anlagen für flüssigen Wasserstoff

In neuerer Zeit geht die Entwicklung dahin, die mit flüssigem Helium erreichbaren Temperaturen bequemer als früher zugänglich zu machen. Dabei wird die Stufe des flüssigen Wasserstoffs meist übersprungen und die Verflüssigung mit Hilfe äußerer

Arbeitsleistung nach der von Kapitza¹ angegebenen, später von Meißner² verbesserten und von Collins³ fabrikationsreif entwickelten Methode durchgeführt. Als besonderer Vorzug gilt dabei der Wegfall der Vorkühlung mit flüssigem Wasserstoff, die wegen der Explosionsgefahr besondere Umsicht im Betrieb verlangt.

¹ P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 147, 189 [1934].

² W. Meißner, Physik. Z. 43, 261 [1942].

³ S. C. Collins, Rev. sci. Instruments 18, 157 [1947].



Wir teilen jedoch die Ansicht von Simon⁴, daß der Verzicht auf eine Wasserstoffanlage für jedes Kälte-Institut erhebliche Nachteile mit sich bringt:

1. Zwischen den meßtechnisch gut zugänglichen Gebieten der flüssigen Luft (50—90° K) und des flüssigen Heliums (1—4° K) klappt eine große Lücke, die durch Gaskryostaten nur sehr unvollkommen, mit festem und flüssigem Wasserstoff aber wenigstens zwischen 10° und 20° K zu schließen geht.

2. Die Kühlung größerer Apparaturen ist mit flüssigem Helium allein unökonomisch. Beispielsweise erfordert die Abkühlung von 1 kg Kupfer von 80° auf 4° K:

- a) mit fl. He allein:
80° → 4° mit 2200 ccm fl. He;
- b) mit Zwischenkühlung durch fl. H₂:
80° → 20° mit 200 ccm fl. H₂,
20° → 4° mit 15 ccm fl. He.

Man kommt also durch Zuhilfenahme von flüssigem Wasserstoff mit 150-mal weniger flüssigem Helium aus. Bedenkt man, daß zur Messung der Atomwärme von Metallen bei Heliumtemperaturen in modernen Arbeiten Klötze von 2 bis 3 kg Gewicht verwendet werden, deren Atomwärme oft langsamer abfällt als die des Kupfers, und daß die üblichen Verflüssiger mit äußerer Arbeitsleistung größenordnungsmäßig 2 Liter flüssiges Helium in der Stunde liefern, so sieht man, daß eine Expansions-Maschine schon einige Stunden in Betrieb sein muß, um die Versuchsanlage überhaupt erst einmal abzukühlen.

Für physikalisch-chemische Institute treten noch andere Gesichtspunkte hinzu:

3. Einmal gibt es immer noch eine Fülle von Tieftemperaturproblemen, die mit flüssigem Wasserstoff allein bearbeitet werden können; z. B. Aufgaben der Phasenlehre, Untersuchungen der optischen Eigenschaften fester Gase, des Verhaltens von Zerreißfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit und anderen Materialeigenschaften metallischer und plastischer Werkstoffe bei tiefen Temperaturen u. dgl. mehr.

4. Die Reindarstellung der Wasserstoffisotope wird durch flüssigen Wasserstoff außerordentlich erleichtert und eröffnet ein weites Feld auf rein chemischem Gebiet. Extrem reiner und trockener H₂, reiner Para-H₂ und Ortho-D₂ werden durch flüssigen Wasserstoff überhaupt erst zugänglich. Zieht man noch die Rektifikation der Wasserstoffisotope heran, so werden reiner schwerer Wasserstoff und das für verschiedene reaktionskinetische Fragen hochinteressante, aber noch wenig benutzte Deuteriumhydrid, HD, ebenfalls verfügbar⁵. In Zukunft dürften dazu noch die radioaktiven Isotope T₂ sowie TD und TH kommen. Auch läßt sich durch Rektifikation völlig deuteriumfreier leicht-

ter Wasserstoff gewinnen, wie er in der Kernphysik bisweilen erwünscht ist.

5. Unschätzbar ist die Möglichkeit, in den ausgedehntesten Apparaturen (wie z. B. in der Züricher Trennrohranlage für Isotope mit ¼ km Rohrlänge) alle Gase bis auf die letzte Spur mit flüssigem Wasserstoff quantitativ zu kondensieren und nach Belieben hin- und herzuschieben. Zersetzliche Verbindungen, die man nicht durch Quecksilberpumpen oder an Aktivkohle sammeln darf, können so aufkonzentriert werden. Gase, die wegen eines kleinen Wasserstoff- oder Luftgehalts, wie er sich bei Isotopentrennungen im Laufe der Zeit fast immer einstellt, von flüssiger Luft nicht mehr quantitativ ausgefroren werden, lassen sich mit flüssigem Wasserstoff verlustfrei gewinnen.

6. Umgekehrt kann man bequem die analytische Aufgabe lösen, aus einem Gasgemisch winzige Wassermengen herauszuholen, zu konzentrieren und auf die isotope Zusammensetzung hin zu untersuchen⁶. Trennfaktoren von 10⁶ und darüber lassen sich in wenigen Minuten erhalten.

7. Für den Chemiker ist für Hydrierversuche der Wasserstoffkompressor als solcher wertvoll, wenn man eine Maschine mit größerem Enddruck (300 Atm) wählt, als für die Verflüssigung (160 Atm) eigentlich gebraucht wird. Weiter erhält man durch Einschließen von flüssigem H₂ in ein Druckgefäß bei der anschließenden Erwärmung mühelos Drucke von etwa 1000 Atm.

8. Zieht man noch in Betracht, daß durch festen Wasserstoff Temperaturen von 10° K erreichbar sind, von denen aus nach dem Simonschen Expansionsverfahren in kleinerem Maßstab Helium leicht verflüssigt werden kann, so wird man zugeben, daß eine Anlage für flüssigen Wasserstoff wirklich ein vielseitiges Hilfsmittel für den physikalischen Chemiker darstellt.

Ideal werden die Verhältnisse bei gleichzeitigem Vorhandensein eines He-Verflüssigers mit äußerer Arbeitsleistung, wie es in Zürich jetzt der Fall ist. Man verfügt dann über zureichende Mengen flüssigen Heliums und die Wasserstoffanlage braucht doch nur mäßig dimensioniert zu sein, da ihre Kapazität zur Heliumverflüssigung nicht herangezogen wird, aber immerhin genügend groß ist, um schwere Apparate auf 20° K vorzukühlen.

2. Allgemeine konstruktive Gesichtspunkte

Die im folgenden beschriebene Anlage arbeitet, wie es für die Wasserstoffverflüssigung üblich ist, nach dem Linde-Prinzip. De war hat zuerst gezeigt, daß der komprimierte Wasserstoff dazu möglichst

⁴ G. O. Jones, A. H. Larsen u. F. E. Simon, Research 1, 420 [1948].

⁵ K. Clusius u. K. Starke, Z. Naturforschg. 4a, 549 [1949].

⁶ s. z. B. K. Clusius u. G. Faber, Z. Naturforschg. 2a, 97 [1947].

weit unter 195° K, die Inversionstemperatur, abgekühlt werden muß, bevor man ihn durch einen Wärmeaustauscher entspannt. Zur Vorkühlung benutzen wir aus Sicherheitsgründen nicht flüssige Luft, sondern ausschließlich flüssigen Stickstoff. Vor der Verwendung flüssigen Sauerstoffs, die gelegentlich als unbedenklich hingestellt wird, ist eindringlich zu warnen. Unter anderem muß auf die mit dem Abpumpen des Sauerstoffs verbundene chemische Gefahrenquelle hingewiesen werden, da die mit Ölnestern vermischten Abgase durch Autoxydationsvorgänge gelegentlich Anlaß zu schweren Explosionen gegeben haben.

Beim Bau der Anlage sind folgende Erfordernisse zu berücksichtigen:

1. Kurze Anlaufzeit,
2. Ökonomischer Verbrauch des Kühlmittels,
3. Verwendung von technischem, nicht vorgereinigtem Bombenwasserstoff,
4. Einfache Bedienung und stete Betriebsbereitschaft.

Zu 1. Die Anlaufzeit wird weitgehend durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Abkühlung des hinter dem Vorkühler gelegenen Wärmeaustauschers (F in Abb. 1) genügend weit unter die Inversionstemperatur, d. h. auf 80°—100° K, vorgenommen werden kann. Dazu ist erforderlich,

a) daß der flüssige Stickstoff genügend schnell zugeführt wird,

b) daß der Wärmeaustauscher eine möglichst geringe Wärmekapazität besitzt und

c) daß seine Eigenschaft des Wärmeaustausches während der Abkühlungsperiode lahmgelegt wird.

Andernfalls tritt das Gas in ihn zwar kalt ein, erwärmt sich aber durch Energieaustausch mit dem rückströmenden warmen Gas wieder bis zur Drossel, die es durch den Joule-Thomson-Effekt noch zusätzlich erwärmt verläßt. Die Abkühlung wird daher um so mehr verzögert, je vollkommener der Wärmeaustauscher arbeitet. Um dies zu vermeiden, schickt man den entspannten Wasserstoff teils durch das Abfüllrohr für den flüssigen Wasserstoff, teils durch ein besonderes Rohr unter der Drossel in den Kreislauf zurück, so daß der Wärmeaustauscher umgangen wird⁷. Durch diesen Kunstgriff läßt sich die Abkühlung unter die Inversionstemperatur in wenigen Minuten erzwingen.

Die Wärmeaustauscher klassischer Bauart nach Linde bestehen aus einem oder mehreren Hochdruckrohren, die in ein gemeinsames Niederdruckrohr eingeschoben sind und mit diesem zusammen spiralförmig aufgewickelt werden. Die Gasströme laufen einander parallel, was für den Wärmeübergang nicht günstig ist. Außerdem rührt ein wesentlicher Teil der Wärmekapazität von der Wand des Niederdruckrohres her. Ein Gegenströmer Hampsonscher Bauart besteht dagegen praktisch nur aus den Hochdruckrohren, die schichtweise abwechselnd von innen nach außen und wieder von außen nach innen zu einer Spule gewickelt sind, die man später in ein schwachwandiges Führungsrohr von geringer Wärmekapazität einschiebt. Das Hochdruckgas strömt spiralförmig in den Hochdruckrohren vorwärts, während das entspannte Gas senkrecht zu diesen an ihrer Außenwand im Führungsrohr zurückströmt. Dank dieses turbulenten Kreuzgegenstroms findet ein ausgezeichneter Wärmeaustausch statt. Für derartige Gegenströmer hat Spöndlin eine Berechnungs- und Konstruktionsweise angegeben⁸. Besonders einfach sind sie aber nach einem von Roebuck⁹ veröffentlichten Verfahren herzustellen, das wir mit geringen Änderungen benutzt haben. Diese Austauscher vereinigen geringe Wärmekapazität mit großer Austauschfläche bei kleinstem Platzbedarf; wir ziehen sie daher für Apparate relativ kleiner Leistung jeder anderen Bauart vor. Sie sind auch im Kammerlingh-Onnes-Laboratorium in Leiden vielfach in Gebrauch, während Meißner in Berlin-München und Simon in Oxford Austauscher vom Linde-Typ verwenden. Die von Collins in den Heliumverflüssigern angebrachten Wärmeaustauscher mit Rippenrohren gehören ebenfalls zur Klasse der Kreuzgegenströmer, haben aber im Verhältnis zu ihrer Leistung eine größere Wärmekapazität, einen größeren Platzbedarf und ungünstigere Oberflächenverhältnisse als der Hampson-Austauscher.

Die vor dem Vorkühler nach dem warmen Ende des Verflüssigers zu gelegenen Wärmeaustauscher fallen zwar für den Anfangsverbrauch an flüssigem Stickstoff ins Gewicht, sind jedoch auf die Anlaufzeit praktisch ohne Einfluß. Dagegen spielt die Wärmekapazität des zur Aufnahme des flüssigen Wasserstoffs bestimmten Behälters noch eine gewisse Rolle.

Im übrigen darf der Wert einer kurzen Anlaufzeit nicht überschätzt werden, da sie allein kein Gütemaß für einen Verflüssiger ist. Falls dieser zusätzliche Einrichtungen mit Aktivkohle oder Silicagel zur Beseitigung von Verunreinigungen im Wasserstoff enthält, ist eigentlich die zum Ausheizen und Vorbereiten der Adsorber notwendige Zeit als „latente Anlaufzeit“ hinzuzurechnen. Man muß daher von vornherein darauf bedacht sein, solche Vorrichtungen überhaupt unnötig zu machen.

⁷ Diese Vorrichtung hatte auch ein 1932 vom Verf. gebauter H₂-Verflüssiger im Physik.-Chem. Institut, Göttingen.

⁸ R. Spöndlin, J. des Rech. Centre nat. Rech. sci. 15, 1 [1951].

⁹ J. R. Roebuck, Rev. sci. Instruments 1, 621 [1930].

Zu 2. Beim Verbrauch des flüssigen Stickstoffs sind zeitlich zwei Perioden zu unterscheiden. Zunächst handelt es sich um die zur Abkühlung auf den stationären Betriebszustand notwendige Menge und weiter um den im Beharrungszustand für jeden Liter verflüssigten Wasserstoffs verbrauchten flüssigen Stickstoff. Nur letzterer läßt sich thermodynamisch exakt angeben und für verschiedene Verflüssigertypen objektiv kontrollieren. Die zur ersten Abkühlung notwendige Menge Stickstoff hängt dagegen von den konstruktiven Besonderheiten des einzelnen Verflüssigers ab. Wir haben durch Verwendung der Hampsonschen Gegenströmer, den Wegfall der adsorptiven Reinigung und andere geeignete Maßnahmen einen im Verhältnis zur Leistung des Verflüssigers recht günstigen Verbrauch an Kühlmittel, sowohl für die erste Abkühlung wie auch für den stationären Zustand erzielt. Zudem gestattet der neue Verflüssiger den eingefüllten Stickstoff gegen Ende der Verflüssigung restlos aufzubauchen, so daß kein unbenutztes Kühlmittel zurückbleibt.

Zu 3. Die bisher behandelten Punkte treten an Bedeutung zurück gegenüber der schwerer wiegenden Frage nach der Reinheit des benutzten Wasserstoffs. Wegen der Enge der nur 1,5 bis 2 mm weiten Hochdruckrohre verstopfen schon wenige ‰ Luft beim Ausfrieren den Strömungsquerschnitt in kürzester Zeit. Alle in der Literatur beschriebenen Anlagen verlangen daher für einen störungsfreien Betrieb reinsten Wasserstoff.

Meißner benutzte früher in Berlin einen speziell für Verflüssigungszwecke angeforderten, elektrolytisch gewonnenen Wasserstoff; außerdem waren bei seinem Verflüssiger besondere Abscheider im Hochdruckteil vorgesehen¹⁰. Simon¹¹ stellt in Oxford den Wasserstoff im Institut durch Elektrolyse her und kontrolliert laufend seine Reinheit; nur Gas mit mehr als 99,8% H₂ wird zugelassen und noch weiter mit Adsorptionskohle gereinigt. So wird der Endzweck erreicht, aber die Anlagekosten, der Platzbedarf und der Verbrauch an flüssiger Luft sind erheblich. In flüssiger Luft liegende Rohre mit Adsorptionskohle oder Silicagel werden noch von anderen Autoren benutzt. Durch Katalyse

der Ortho-Para-Umwandlung tritt dabei stets ein erheblicher Mehrverbrauch an flüssiger Luft ein, andererseits verdampft 50-proz.-flüssiger Para-Wasserstoff langsamer als gewöhnlicher. Kapitza und Cockcroft¹² benutzen einen geschlossenen Wasserstoffkreislauf von reinstem Gas zur Verflüssigung, der seinerseits Handelswasserstoff in einem Hilfskreislauf unter Druck verflüssigte. Diese Lösung des Problems stellt eine Variante des wirtschaftlich empfehlenswerten Vorschlages dar, den Wasserstoff mittels eines Neonkreislaufes zu verflüssigen, wobei nur $\frac{2}{3}$ der sonst aufzuwendenden Energie erforderlich sind¹³. Im Leidener Kältelabor wird Handelswasserstoff in einem besonderen Reiniger mit flüssigem Wasserstoff behandelt, was sicher hilft, aber einen erheblichen Aufwand an Kühlmittel und Arbeitszeit erfordert¹⁴.

Der naheliegende Gedanke, im Zuge der Vorkühlung des Hochdruckwasserstoffs die Verunreinigungen flüssig oder fest bis auf einen kleinen, durch ihren Partialdruck gegebenen Anteil abzutrennen, wurde schon von Kammerlingh Onnes erprobt¹⁵. Er bewährt sich nicht sonderlich, wie wir uns selbst überzeugt haben. Abgesehen davon, daß die Verunreinigungen größtenteils als Nebel mitgerissen werden, erhöht sich infolge der van der Waalschen Kräfte die Löslichkeit des Kondensats im Hochdruckwasserstoff auf ein Mehrfaches des eigentlichen Dampfdrucks, so daß die Abscheidung auf alle Fälle unvollkommen bleiben muß¹⁶. Neuerdings hat Weil in Grenoble durch Einbau von Cyclonabscheidern die Hochdruckreinigung verbessert¹⁷.

Die Nachteile der Hochdruckreinigung fassen wir im folgenden zusammen:

a) Wegen der van der Waalschen Kräfte ist bei tiefer Temperatur und hohem Druck die Konzentration gasförmiger Verunreinigungen im Hochdruckwasserstoff ein Mehrfaches ihres gewöhnlichen Dampfdrucks.

b) Bei 65° K und 160 Atm hat Wasserstoff etwa 80% der Flüssigkeitsdichte. Kommt er bei dieser hohen Konzentration mit den ausgefrorenen Verunreinigungen in enge Berührung, so wird die Explosionsgefahr erhöht, wenn gelegentlich größere Sauerstoffmengen im Kondensat auftreten.

c) Adsorptionsreiniger dürfen wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur und hohen Drucken nicht unter gewissen Abmes-

¹⁰ W. Meißner, Physik. Z. **29**, 610 [1928]; Z. Ver. dtsh. Ing. **76**, 580 [1932].

¹¹ F. E. Simon u. Mitarbeiter I. c.⁴.

¹² P. Kapitza u. J. D. Cockcroft, Nature [London] **129**, 224 [1932].

¹³ K. Clusius, Z. ges. Kälte-Ind. **39**, 94 [1932]. Eine Neon-Wasserstoff-Verflüssigung haben C. B. Hood u. E. R. Grilly in Los Alamos praktisch ausgeführt, wobei die theoretischen Erwartungen im wesentlichen bestätigt wurden (Rev. sci. Instruments **23**, 357 [1952]).

¹⁴ H. K. Onnes, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **18**, 934 [1909]; Commun. phys. Lab. Univ. Leiden **109b**.

¹⁵ H. K. Onnes, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **1**, 109 [1906]; Commun. phys. Lab. Univ. Leiden **95f**.

¹⁶ s. dazu F. Pollitzer u. E. Strebel, Z. physik. Chem. **110**, 768 [1924]; A. Eucken u. F. Bresler, Z. physik. Chem. **134**, 230 [1928].

¹⁷ Diskussionsbemerkung auf der Kältetagung in London am 30. 8. 51.

sungen liegen, wenn sie wirksam sein sollen. Sie bedingen infolge der Ortho-Para- H_2 -Katalyse einen erhöhten Verbrauch an Kühlmittel.

d) Die Adsorptionsreiniger erfordern zusätzliche Wartung für das Ausheizen zwischen den Verflüssigungen.

Diese Nachteile der Hochdruckreinigung brachten uns auf den Gedanken, den Rohwasserstoff im Niederdruckteil während der Verflüssigung zu reinigen. Dazu ist allerdings die im Vorkühler herrschende Temperatur von 65°K nicht ausreichend. Nun läßt sich aus dem H_2 -Entropie-Temperaturdiagramm ableiten, daß im Hochdruckteil des hinter dem Vorkühler befindlichen Gegenströmers die Temperatur bis zum Ventil nicht unter 42°K sinkt. Dieses Verhalten hängt mit dem enormen Anstieg der Molwärme der Gase dicht oberhalb der kritischen Temperatur (33°K für H_2) bei hohen Drucken zusammen. Längs des Gegenströmers F (Abb. 1) herrscht also ein Temperaturabfall von 65° auf 42°K im Hochdruckgas und von 65° bis 20°K im Niederdruckgas. Ummantelt man daher den Gegenströmer in passender Länge so, daß ein ringförmiger Raum G gebildet wird, so entsteht ein Abscheider, der die radiale Temperaturverteilung des eigentlichen Gegenströmers übernimmt. Dessen achsialen Temperaturgradienten beeinflußt dieser Abscheider nicht merklich, wenn er selbst als Wärmeaustauscher mit Gegenstromseigenschaften konstruiert wird. Der auf 65°K vorgekühlte Rohwasserstoff tritt dazu oben in den Abscheider ein und streicht in ihm unter Kühlung auf etwa 30°K an Rippenrohren vorbei nach unten, worauf er durch das Innere der Rippenrohre nach oben zurückströmt und sich wieder auf 65°K erwärmt. Bei dieser Temperatur wird er mit dem

unverflüssigten Teil des rückströmenden Wasserstoffs vermischt. Alle Verunreinigungen bleiben bei dieser Behandlung quantitativ außen an den Rohrippen hängen, da bei 30°K selbst Stickstoff einen verschwindend kleinen Dampfdruck hat. Der Umstand, daß im Betrieb etwa 25% des im Hochdruckteil zirkulierenden Wasserstoffs verflüssigt werden, bedingt, daß ebensoviel Rohwasserstoff neu zuzuführen ist. Etwa 75% des entspannten Wasserstoffs entweichen also gasförmig und drücken dem Reinigungssystem die gewünschten Temperaturverhältnisse unter allen Umständen auf¹⁸.

Zu 4. Die Bedienung gestaltet sich bei diesem Vorgehen denkbar einfach. Anstatt den verflüssigten Anteil an Wasserstoff dem Kreislauf in der Ansaugleitung zuzusetzen, was bisher stets üblich war, betätigt man ein zu dem Verflüssiger führendes Ventil und bläst den Zusatzwasserstoff kalt ein. Der Reinigungsprozeß erfolgt dadurch selbsttätig im Verflüssiger zugleich mit der Verflüssigung, und man erhält laufend so viel reinen Wasserstoff, wie eben gebraucht wird. Ist die Verflüssigung beendet, so läßt man das Abfüllventil für flüssigen Wasserstoff offen, worauf die Verunreinigungen restlos ins Freie verdampfen. Der Verflüssiger ist darauf sofort zu neuem Gebrauch bereit.

3. Der Verflüssiger

Im folgenden wird der nach den voranstehenden Gesichtspunkten ausgeführte Verflüssiger beschrieben, ohne daß wir zunächst alle konstruktiven Einzelheiten begründen. Dies wird im Abschnitt 6 nachgeholt, der sich mit den quantitativen thermodynamischen Verhältnissen befaßt.

¹⁸ Das hier geschilderte Prinzip (s. a. DBP Nr. 861 852, bekannt gemacht am 15. 5. 52) wurde erstmals bei einem 1938/39 in München konstruierten Verflüssiger mit Erfolg angewendet, wobei wertvolle Erfahrungen gesammelt wurden. Eine Beschreibung dieses heute in Herrsching bei München bei der Tieftemperaturkommission der Bayerischen Akademie der Wissenschaften befindlichen Geräts wurde noch nicht gegeben, wenn auch manche Besonderheiten der Anlage Besuchern und Interessenten gern erklärt wurden. Dieses ältere Modell ist konstruktiv durch den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verflüssiger verschiedentlich überholt. Bemerkenswert ist bei ihm die zuerst von M. W. Travers („Experimentelle Untersuchungen von Gasen“, Kap. 15, S. 190, Braunschweig 1905) angegebene, später auch von F. Simon gebrauchte Einrichtung der Kühlung mit flüssigem Stickstoff in zwei Stufen. Dabei wird nur ein Teil des Kühlmittels abgepumpt, wodurch man erheblich an

Pumpkapazität spart. Es ist dafür ein komplizierterer Aufbau des Verflüssigers in Kauf zu nehmen, da die Stickstoffseite zwei Wärmeaustauscher verlangt. Thermodynamisch läßt sich zeigen, daß nur ~ 40% des flüssigen Stickstoffs auf den Tripelpunkt (63°K) abzupumpen sind, wenn der Rest bei normalem Druck (77°K) wegsiedet.

Der Verflüssiger wurde bei 160 Atm mit einem 36 cbm-Kompressor der Firma Hofer betrieben und gab 11 Liter fl. H_2 /Stde. Die Ausbeute betrug gegen 25% des eingeförderten Gases. Zur ersten Abkühlung waren 4,8 kg flüssiger N_2 nötig und im stationären Zustand mußten 0,91 kg fl. N_2 /Liter H_2 bei eingeschaltetem Reiniger eingeführt werden. Die Temperaturdifferenz zwischen ein- und austretendem Gas am warmen Ende betrug ohne eingeschalteten Reiniger 7° , mit Reiniger 12° , ein noch nicht recht zufriedenstellendes Ergebnis, das bei dem neuen Verflüssiger erheblich verbessert wurde (s. Tab. 2).

Vakuumanlage

Von dem Verflüssiger gibt Abb. 1 eine Vorstellung. Er ist vollständig aus Metall hergestellt, wobei als Baumaterial Kupfer, Neusilber mit hohem Nickelgehalt, Monelmetall und Messing verwendet sind. Wo es irgend anging, wurden Hartlötungen mit Silberlot Castolin 1802 vorgenommen, dem eine Festigkeit von 32 kg/mm² zukommt. Hochdruckleitungen sind ohne Ausnahme hart verlötet. Alle Teile hängen an einem kräftigen stählernen Deckel, so daß der eigentliche Verflüssiger nach Lösen von 8 Schrauben aus dem Stahlmantel (St) herausgezogen werden kann, wodurch er verhältnismäßig einfach zugäng-

Gegenströmer

Die Dimensionen der Gegenströmer sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der *Hochdruckwasserstoff* tritt in zwei Ästen bei a und c ein. Der Ast bei a durchfließt einen dreiteiligen Gegenströmer A, der auf der Niederdruckseite vom kalten Dampf des durch das Rohr m abgepumpten flüssigen Stickstoffs umströmt wird; der Ast c geht durch den vierteiligen Hampson-Austauscher C, um den durch l abziehenden kalten Wasserstoff seines letzten Wärmeinhalts zu berauben. Die Längen und Querschnitte sind so gewählt, daß sich in den fertig gewickelten Spulen die Gasströme für A und C etwa wie 1:3 verhalten.

Aus-tauscher in Abb. 1	Anzahl der parallel geschalteten Rohre im Austauscher	Länge in Meter des Einzelrohres	Außendurchmesser mal Wandstärke in mm des Einzelrohres	Zahl der Lagen	Bauart
A	3	18,5	2,5 × 0,5	66, 58, 52	Kreuzgegenströmer mit 0,5 mm dicken Distanzdrähten
B	4	15	3 × 0,5	70, 62, 55, 49	
C	4	17,5	3 × 0,5	82	Hampson-Typ, äußerer Spulendurchmesser 60 mm passend auf einen Dorn von 12 mm
D	4	7,5	3 × 0,5	36	
E	4	12,5	3 × 0,5	54	
F	4	15	3 × 0,5	68	
G	4	1,2	4 × 1	als 4-gängige Schraube gewickelt	Rohre mit 3 mm breiten aufgewalzten Aluminiumrippen, Gesamtdurchmesser 10 mm
L	1	5,5	6 × 1	16	Spirale von 100 mm Durchmesser
U	1	4,5	6 × 1	16	Spirale von 85 mm Durchmesser

Tab. 1. Abmessungen der kupfernen Wärmeaustauscher des Züricher Wasserstoffverflüssigers.

lich ist. Das Stahlrohr ist mit blank poliertem Kupferblech ausgekleidet und wird zur thermischen Isolierung durch das Rohr n mit einer Edwardsschen Siliconöl-Diffusions-Pumpe kleinster Type, die auf eine zweistufige Edwards-Ölpumpe von Typ 2/0 als Vorpumpe arbeitet, während der Verflüssigung ständig evakuiert. Das Aggregat dient zugleich zur Evakuierung des Hebers H_N für den Zulauf des flüssigen Stickstoffs und des Hebers H_H zur Entnahme des flüssigen Wasserstoffs. Ein Plattenventil und verschiedene Metallhähne mit Wilson-Dichtungen sperren den Verflüssiger und die Heber vakuumdicht ab, wenn die Anlage außer Gebrauch ist.

Beide Hochdruckkäste vereinigen sich bei d. Darauf strömt das Gas durch den Austauscher E, der von unten mit entspanntem Wasserstoff von 65° K gespeist wird. Der Hochdruckwasserstoff fließt dann bei e in eine Rohrschlange L, deren unterer Abschnitt von flüssigem, bei 110–130 mm Hg (64 bis 65° K) siedendem Stickstoff umspült wird. Letzterer wird durch Betätigen des Einlaßventils des Hebers H_N bei o laufend eingespritzt. Der auf 65° K abgekühlte Hochdruckwasserstoff tritt schließlich bei f in den Austauscher F ein, an dessen unterem Ende das eigentliche Entspannungsventil J sitzt, das von außen am Handgriff T durch eine 7 mm dicke Stange

aus nichtrostendem Stahl betätigt wird. Die Entspannung erfolgt bei J in einen mit Spiralen aus Edelstahl (2×3 mm) gefüllten Zylinder aus dünnem Messingblech, der unten durch ein feines Nickelsieb verschlossen ist. Diese Vorrichtung hat Meißner empfohlen; sie bewirkt eine ruhige Trennung von Gas und Flüssigkeit, die sich im Behälter K bei H sammelt, ohne vom Gasstrom aufgewirbelt zu werden. Der flüssige Wasserstoff wird schließlich noch durch ein Nickelhaarsieb Z (210 Maschen/cm²) filtriert und bei s nach H_H abgelassen.

Der Rohwasserstoff tritt bei b in den vierteiligen Gegenströmer B ein, der mit dem vorerwähnten Gegenströmer A zu einer kompakten Einheit verflochten und verlötet ist. Dies ist derart geschehen, daß A allein, bzw. B allein und erst recht beide zusammen den Wärmeinhalt des abziehenden kalten Stickstoffs quantitativ auszunutzen gestatten. Der Rohwasserstoff strömt hinter B durch den Wärmeaustauscher D sowie die auf dem Führungsrohr von E weich aufgelötete Spirale S, um bei g in die Spirale U einzutreten und auf 65° K gekühlt zu werden. Darauf gelangt er bei h in den Abscheider G, der den Gegenströmer F ummantelt. Er streicht in ihm an vier parallel geschalteten Rippenrohren außen nach unten, und tritt bei i völlig rein in das Innere der Rippenrohre ein, die er nun wieder nach oben durchfließt, um sich bei k mit dem entspannten reinen Wasserstoff des Kreislaufs zu vermischen.

Die 62 mm weiten Führungsrohre der Gegenströmer C, D, E und F sowie des 85 mm weiten Reinigers G sind aus 0,6 mm dickem Neusilberblech gewalzt, in der Naht hart gelötet und durch eine nachträgliche Wärmebehandlung entspannt. Das große, die Austauscher A, B umfassende Mantelrohr von 112 mm Durchmesser, das in seinem unteren Teil die Kammer N für den flüssigen Stickstoff bildet, ist in gleicher Weise aus 0,8 mm dickem Neusilberblech gefertigt. Aus 12×2 mm dickem Neusilberrohr besteht die Achse des Verflüssigers, auf welche die Gegenströmer C, D, E, F geschoben sind; sie werden an ihr durch weich angelötete Scheiben fixiert. Um axialen Wärmespannungen zu begegnen, ist in die Wasserstoffrückleitung bei N ein kräftiger Federkörper eingefügt. Die Vakuumheber sind aus dünnwandigem Neusilberrohr hergestellt; auch hier sorgen Wellkörper, die z. Tl. durch Federn mit Geradföhrungen vom äußeren Luftdruck entlastet sind, für einen Ausgleich der bei der Abkühlung auftretenden Spannungen. Die Heber sind mit dem Verflüssiger nicht starr verbunden, sondern sitzen

in Futterrohren mit Edwards-O-Ring-Dichtungen, aus denen sie in wenigen Augenblicken gelöst und herausgezogen werden können. Dies ist bei etwaigen

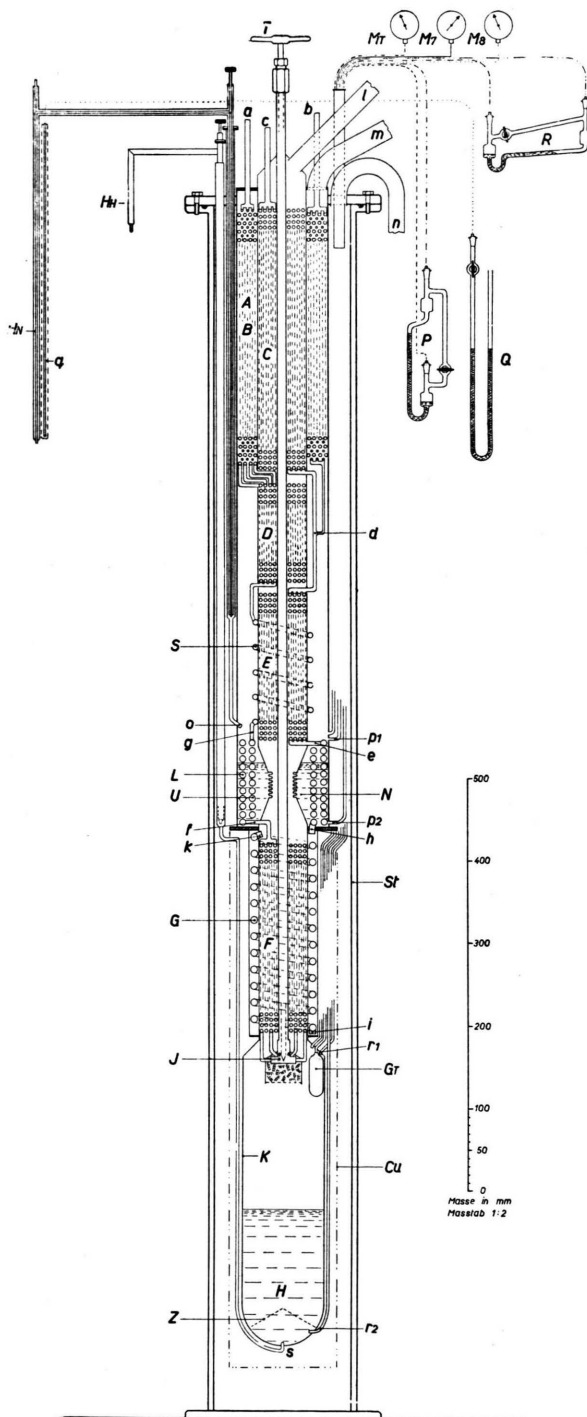


Abb. 1. Schnitt durch den H₂-Verflüssiger mit eingebautem Reiniger.

Reparaturen bequem. Außerdem lassen sich erforderlichen Falles die üblichen Heber sofort gegen andere Spezialvorrichtungen umtauschen. Zur Entnahme des flüssigen Wasserstoffs ist noch ein zweites Futterrohr vorgesehen, um einen Heber aufzunehmen, der die Kühlflüssigkeit einige Meter weit unmittelbar Apparaturen größeren Verbrauchs unter Umgehung der üblichen Transportgefäße zuleitet.

Der Behälter K für den flüssigen Wasserstoff ist aus 1 mm dickem Messingrohr gefertigt und faßt 2 Liter. Er ist außen ebenso wie die Oberfläche der übrigen Teile des Metalleinsatzes sorgfältig versilbert. Zur weiteren Verbesserung des Strahlungsschutzes hängt ein blanker Schirm Cu aus 0,5 mm starkem Kupferblech am Boden des Stickstoffbehälters N, der sich bis auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlt. Er umgibt alle unter 65° K befindlichen Teile des Verflüssigers. Neben dem Ventil J befindet sich der 10 ccm fassende Behälter G_T eines Gasthermometers konstanter Molzahl, dessen Druck durch das auf Temperaturen geeichte Manometer M_T angezeigt wird. Weiter ragen Druck- und Hampson-Meterführlöhre r_1 , r_2 usw. in den Behälter K, die mit dem Ölanzeiger R für den Stand des flüssigen Wasserstoffs und zur Druckanzeige mit dem Manometer M_8 verbunden sind. Ebenso zeigen über die Rohre p_1 , p_2 usw. das Manometer M_7 und das Hampson-Meter P die Druck- und Füllverhältnisse in der Stickstoffkammer N an. Schließlich unterrichtet ein Druckfühler q beim Stickstoffheber H_N am Manometer Q über den verfügbaren Vorrat an Kühlmittel.

4. Aufbau der Anlage

Die Anlage ist in einem eigens dafür geschaffenen *Laboratorium* von $6,40 \times 6,80$ m Bodenfläche und 3,80 m Höhe untergebracht. Der Lageplan ist aus Abb. 2 zu ersehen. Der Raum wird durch einen Ventilator entlüftet, der die Luft unmittelbar unter der Decke wegsaugt. Er kann auf die neben zwei langen Arbeitstischen befindliche Kapelle umgeschaltet werden. Letztere wurde vorgesehen, um bequem mit anderen flüssigen Gasen, wie Ammoniak, Freon usw. arbeiten zu können; an ein eigentlich chemisches Arbeiten ist in dem Kältelabor natürlich nicht gedacht. Der Raum ist mit Anschlüssen für Gas, Wasser und Strom reichlich versorgt, um allen Erfordernissen zu genügen. In die armierte Betondecke sind drei Jordahl-Schienen eingegossen, an denen größere Apparaturen, fliegende Leitungen, Mon-

tagegerüste u. dgl. unmittelbar aufgehangen werden. Durch einen abdeckbaren Kanal im Parkettbelag des Bodens können die Installationen bis zur Raummitte geführt werden, falls dort größere Apparaturen aufgebaut werden, die ringsum frei zugänglich bleiben sollen.

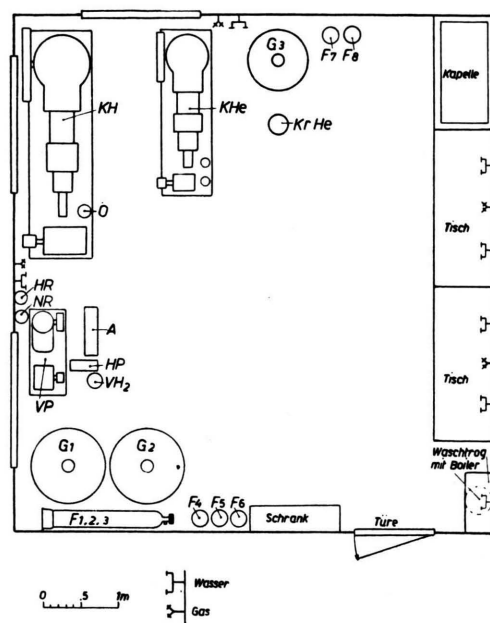


Abb. 2. Lageplan des Kältelabors. KH 23-cbm-Wasserstoffkompressor, Ö Ölabscheider, HR Hochdruck-Kaliflasche, NR Niederdruck-Kaliflasche, A Armaturenrost, VP 50-cbm-Leybold-Pumpe für fl. N_2 , HP Hochvakuumpumpe, VH_2 Verflüssiger, $G_1, 2$ Wasserstoffgasometer, $F_1, 2, 3$ Stahlflaschen für reinen H_2 , $F_4, 5, 6$ Stahlflaschen für Handels- H_2 , KHe 1-cbm-Heliumkompressor, G_3 Heliumgasometer, $F_7, 8$ Stahlflaschen für Helium, Kr He Heliumkryostat.

Die *Gasführung* geht aus dem Plan Abb. 3 hervor. Ein vierstufiger Kompressor KH der Firma Hofer, Mülheim-Ruhr, saugt stündlich 23 cbm Wasserstoff an und kann ihn bis zu einem Enddruck von 300 Atü verdichten; der gewöhnliche Arbeitsdruck beläuft sich auf 160 Atm. Bei der Bauart des Kompressors ist ein Ansaugen von Raumluft unmöglich, da die erste Stufe von der zweiten und dritten, die unter 5 bzw. 25 Atü Druck arbeiten, flankiert wird, so daß die Stoffbuchse der Kolbenstange immer unter Überdruck steht. Der Kompressor saugt den aus dem Verflüssiger VH zurückströmenden Wasserstoff an, wobei wahlweise einer der durch Gegengewichte entlasteten und auf Transformatorenöl schwimmenden Gasometer G_1 bzw. G_2 von je 1 cbm Inhalt an die Ansaugleitung angeschlossen ist. Der gerade

nicht mit dem Kompressor zusammenarbeitende Gasometer ist wie im Leidener Kammerlingh-Onnes-Laboratorium über den Umschalthahn HU jeweils mit den Ventilen H_5 , H_6 und H_7 verbunden, die zu den mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Kryostaten und Vorratsgefäßen führen. Auf diese Weise wird vermieden, daß die vom Spiel der Kompressorventile herrührenden Druckstöße in der Ansaugleitung sich in die Meßkryostaten fortpflanzen.

Die Druckstöße vereiteln nicht nur genaue Messungen, sondern beschleunigen auch die Verdampfung des flüssigen Wasserstoffs in den Behältern auf ein mehrfaches: Bei momentanem Unterdruck verdampft etwas Kühlflüssigkeit in die Abgasleitung, in der der Wasserstoff sich sofort erwärmt, um bei der folgenden Druckzunahme in den Kryostaten zurückgedrückt zu werden. Man erkennt diesen sehr lästigen Effekt schon äußerlich an dem starken Reif auf der Abgasleitung und vermeidet ihn am sichersten durch den Gebrauch zweier Gasometer. Die Aufgabe der beiden Gasometer kann durch Umstellen des Hahnes HU im Augenblick vertauscht werden.

geschieht einmal aus Sicherheitsgründen, damit bei einem Leitungsbruch, mit dem immer gerechnet werden muß, nur eine verhältnismäßig kleine Gasmenge auf einmal entweicht, zum andern aber auch, um mit einer möglichst geringen Menge von reinem Wasserstoff den Betrieb sicher aufnehmen zu können. Da bereits bei 70 Atm die Verflüssigungstemperatur erreicht wird, worauf man wieder Rohwasserstoff durch den Reiniger zublasen kann, kommt die Anlage schon mit weniger als 1 cbm reinem H_2 notfalls in Gang. Gewöhnlich wird das fünf- bis zehnfache dieser Menge vorrätig gehalten. Durch das Ventil V_5 kann der Hochdruckwasserstoff in die Ansaugleitung zurückgeblasen, das Gas also im Kreis gepumpt werden. Durch V_3 wird es über V_1 nach Beendigung der Verflüssigung in die Vorratsflaschen $F_{1,2,3}$ für reinen Wasserstoff zurückgeführt. Über die Ventile V_6 und V_7 strömt es zu den beiden Ästen c und a des Verflüssigers VH; V_7 ist im allgemeinen voll geöffnet. Der Reinwasserstoff aus $F_{1,2,3}$ ge-

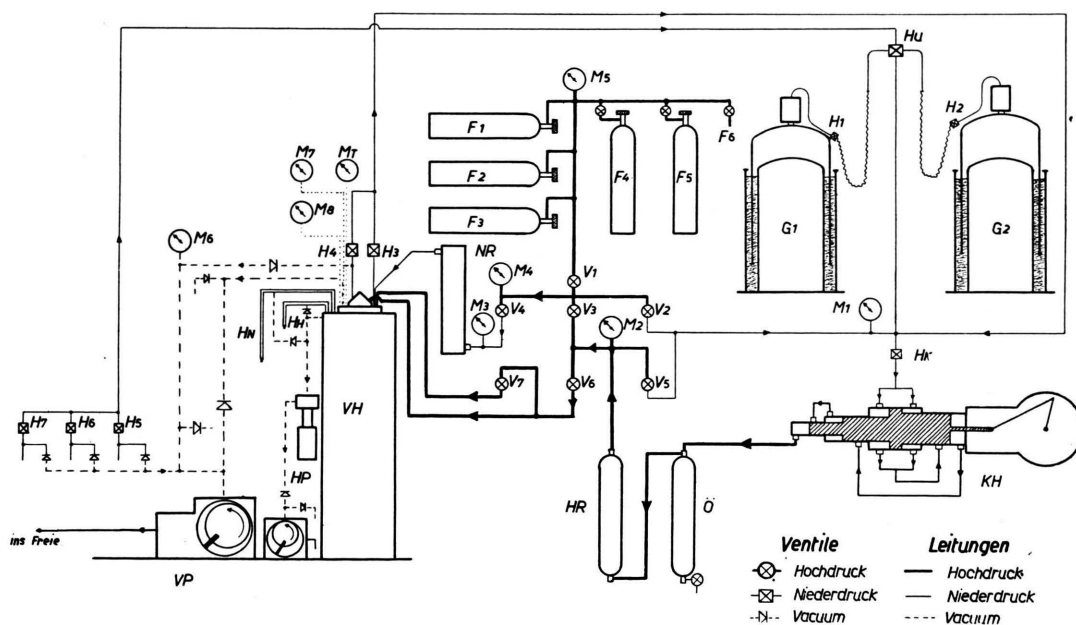


Abb. 3. Leitungsplan der H_2 -Verflüssigungsanlage.

Der vom Kompressor gelieferte *Hochdruckwasserstoff* streicht durch einen Ölabscheider \ddot{O} und einen mit Ätzkalistangen gefüllten Trockenturm HR zu einem Armaturenrost (A auf Abb. 2), das alle Ventile und Manometer übersichtlich vereinigt. Das freie Volumen von Ölabscheider und Trockenturm ist so klein gehalten, daß bei 160 Atm die im Kreislauf befindliche Gasmenge etwa 2 cbm beträgt. Dies

langt über V_1 und V_2 unmittelbar in die Ansaugleitung des Kompressors; der Rohwasserstoff aus $F_{4,5,6}$, ausschließlich über das Entspannungsventil V_4 und den mit festem Ätzkali gefüllten Trockenturm NR in den Verflüssiger.

Zur Druckmessung sind an verschiedenen Stellen Manometer $M_{1,2,\dots,8}$ passenden Meßbereichs vorgesehen. Soweit während der Verflüssigung be-

stimmte optimale Werte eingehalten werden sollen, sind diese an den Manometern durch rote Marken auffällig bezeichnet, so daß man mit einem Blick den Zustand der Anlage übersieht und etwaige Korrekturen an der Einstellung vornehmen kann. Abb. 4 gibt eine Vorstellung der Anlage.

Im gleichen Raum ist auch ein Heliumkompressor mit Gasometer und sonstigem Zubehör untergebracht, wobei die Verflüssigung von Helium nach der Expansionsmethode vorgesehen ist (vgl. Abb. 2).

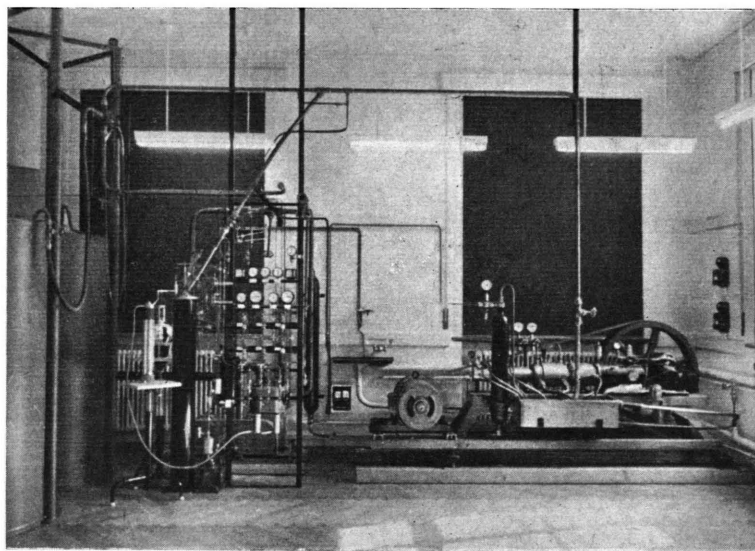


Abb. 4. Ansicht der Verflüssigungsanlage für 7 Liter fl. H_2 /Stde.

5. Betrieb der Anlage

Zum Anfahren der Anlage wird die Hochvakuumanlage HP in Betrieb gesetzt, der Verflüssiger samt den zum Kompressor und den Gasometern führenden Leitungen mit der Leyboldschen Wälzpumpe VP (Modell XIII, Ansaugleistung 50 cbm/Stde) evakuiert und schließlich das Rohrnetz von den Gasometern her mit reinem Wasserstoff gefüllt. In jedem Gasometer bleiben nämlich von der letzten Verflüssigung zur laufenden Dichtheitskontrolle etwa 30 Liter Gas zurück, ebenso wird aus dem gleichen Grund im Kaliturm HR, dem Ölabscheider Ö und den dazugehörigen Verbindungsleitungen ein Druck von ~ 30 Atü belassen. Darauf läßt man reinen Wasserstoff aus $F_{1,2,3}$ über V_1, V_2 in die Ansaugleitung, öffnet das Einspritzventil am Stickstoffheber H_N , läßt den Kompressor KH an und gibt den langsam steigenden Druck auf den Verflüssiger. Dessen Entspannungsventil wird bis auf 0,2 Atü ge-

öffnet und bei diesem Druck gehalten, indem man es dem wachsenden Hochdruck entsprechend mehr und mehr schließt. Der Wasserstoff strömt bei geschlossenem Hauptventil H_4 teils durch die Umgehungsleitung H_3 , teils durch den Wasserstoffheber H_H in die Ansaugleitung zurück, so daß kein Wasserstoff durch die Niederdruckseite der Wärmeaustauscher fließt. So werden die Gegenströmer F samt dem Behälter K und eine am Heber angebrachte 5-Liter-Transportflasche, die später flüssigen Wasserstoff aufnimmt, sehr rasch abgekühlt. Der Kompressor Druck steigt während dieser Phase der Abkühlungsperiode dauernd an, da der Verflüssiger die volle Gasmenge nur durch die Gegenströmer und wegen der Viskositätsabnahme des Gases erst im kalten Zustand durchsetzen kann. Dieser Augenblick ist schon nach 8 Minuten gekommen, sobald die Temperatur am Entspannungsventil auf etwa $100^\circ K$ gesunken ist. Man schließt dann H_3 und H_H , öffnet H_4 und sieht die Temperatur in wenigen Minuten auf $20^\circ K$, den Siedepunkt des Wasserstoffs fallen.

Ein typischer Druck- und Temperaturverlauf während der Anlaufperiode ist auf Abb. 5 dargestellt. Charakteristisch ist der beschleunigte Temperaturfall nach dem Umschalten, da dann die volle Kompressorleistung und zusätzlich der Joule-Thomson-Effekt wirken. Schon nach 12 Min. tritt Verflüssigung ein, was im Hinblick auf die reichliche Bemessung des Gegenströmers F und den Einbau des Reinigers G, die zwangsläufig die Wärmekapazität der unter $65^\circ K$ gelegenen Teile erhöhen, als ein recht günstiges Ergebnis bezeichnet werden muß. Im Beharrungszustand beträgt der Druckabfall im Verflüssiger 0,14 Atü, falls der Reiniger nicht benutzt wird, und 0,20 Atü, wenn er eingeschaltet ist. Alle 15–20 Min. wird die gebildete Flüssigkeit in Meßgefäße oder Transportflaschen abgelassen, die mit Leidener Hauben versehen sind. Zur Beruhigung des austretenden Flüssigkeitsstrahls und zur leichteren Abtrennung der Dampfphase sind an den Auslaßrohren kleine Stoffbeutel (3×4 cm) angebracht, aus denen das Kondensat in dickem Strahl abfließt. Dank dieses auf Meißner zurückgehenden Kunstgriffs wird das Ver-

spritzen und Aufrühren des Kältemittels verhindert, das bei dem spezifisch so leichten Wasserstoff ($\rho = 0,071$) sonst zu großen Verlusten führt¹⁹. Die anfallende Flüssigkeit ist frei von jeder Trübung durch feste Luft u. dgl. und ganz rein.

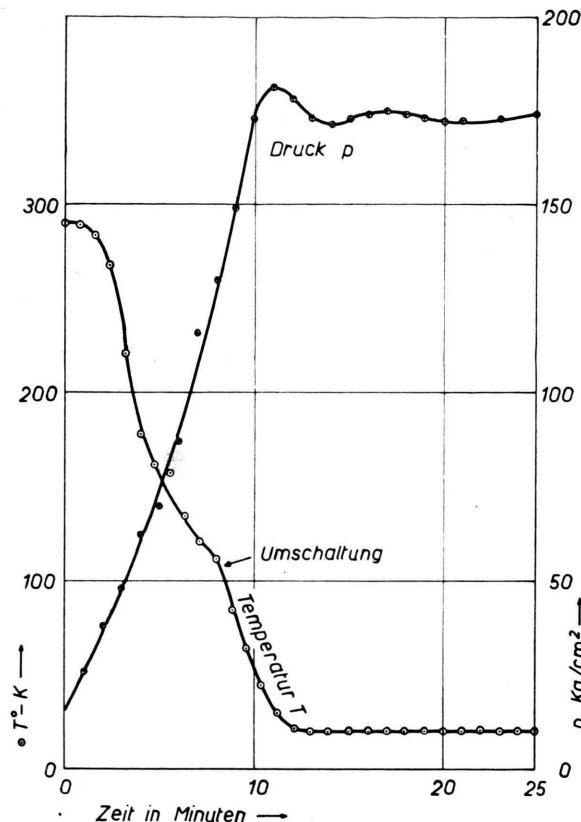


Abb. 5. Anfahrkurve der H_2 -Anlage.

Die Verflüssigung kann bis zum vollständigen Verbrauch des im Vorkühler befindlichen Kühlmittels getrieben werden. Sogar nach dem Verdampfen des letzten Tropfens von flüssigem Stickstoff reicht die Wärmekapazität der kalten Teile noch zur Verflüssigung von ca. 0,5 Liter Wasserstoff aus. Dadurch kann ein Teil (15%) des für die erste Abkühlung notwendigen Stickstoffs am Schluß der Verflüssigung wiedergewonnen werden. Man schließt darauf das vom Kompressor kommende Ventil V_6 , entleert die Gegenströmer A bis F von Hochdruckgas und den Behälter K von flüssigem Wasserstoff

und schließt darauf auch das zur Ansaugleitung führende Ventil H_4 . Der Kompressor wird stillgelegt und das im Ölabscheider Ö und Kaliturm HR befindliche saubere Gas schrittweise in die Vorratsflaschen $F_{1,2,3}$ entspannt. Die Hebertenile H_H und H_N bleiben ebenso wie das Entspannungsventil J offen, damit alle angesammelten Kondensate ungehindert in die Atmosphäre verdampfen.

6. Thermodynamische Bilanz

Um die Leistung der Anlage mit der theoretischen Erwartung zu vergleichen, wurden verschiedene Messungen vorgenommen. Die Rechnung wurde auf Grund der Joule-Thomson-Messungen für Wasserstoff von Johnston und Mitarbeitern²⁰ und der Leidener J, T-Diagramme für Wasserstoff und Stickstoff²¹ durchgeführt.

Die guten Eigenschaften des Verflüssigers zeigen sich schon qualitativ daran, daß im Beharrungszustand äußerlich von der tiefen Temperatur nicht das mindeste zu bemerken ist. Die Temperaturunterschiede zwischen dem eintretenden Hochdruckgas und dem abziehenden Stickstoff und Wasserstoff betragen nur wenige Grad, so daß ein Tau- oder gar Reifbeschlag immer fehlt; s. z. B. Tab. 2.

	H_2 -Austritt	N_2 -Austritt
ohne Reiniger	1°	2°
mit Reiniger	4°	3°

Tab. 2. Temperaturunterschied des eintretenden Hochdruck- H_2 gegen die austretenden Gase.

Übrigens steht und fällt die vorliegende Konstruktion mit den guten Eigenschaften der Wärmeaustauscher, da bei stärkerer Abkühlung des Deckels der Gummiring undicht und damit der Verflüssiger unbrauchbar werden müßte. Es ist daher wichtig, daß auch in der Abkühlungs- und Erwärmungsphase der Deckel sich nie um mehr als 3—4° von der Raumtemperatur entfernt. Tatsächlich steigt die Temperatur unter dem Entspannungsventil 15 Std. nach beendeter Verflüssigung bei abgestellter Hochvakuumanlage erst auf 200° K, ein Beweis für die geringe achsiale Leitung im Apparat.

Die verarbeitete Gasmenge wurde aus der Geometrie der Gasometer unter Berücksichtigung von Temperatur, Barometerstand und Gasometerüber-

¹⁹ W. Meißner, Physik. Z. **43**, 273 [1942].

²⁰ H. L. Johnston, J. J. Bezman u. C. B. Hood, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2367 [1946].

²¹ Herrn Dr. Karwat von der Gesellschaft Linde, Höllriegelskreuth b. München danke ich für die Überlassung von Blaupausen großen Maßstabs für diese Gase.

druck (50 mm Öl; insgesamt 0,956 Ata) zu 2,05 kg H₂/Stde. bei 160 Atm Enddruck ermittelt. Im stationären Zustand werden dann in einer Stunde nach dem Gasometerstand 0,50 kg H₂, d. h. 7,05 Liter Wasserstoff, verflüssigt. Die gefundene Ausbeute beträgt also $(0,50/2,05) \cdot 100 = 24,4\%$ des umlaufenden Gases. Aus den Messungen von Johnston und Mitarbeitern ergibt sich für einen Druck von 160 Atm ein theoretischer Verflüssigungsgrad von 25,8%. Der Wirkungsgrad η des Verflüssigers hinsichtlich des verflüssigten Anteils beträgt danach

$$\eta = (24,4/25,8) \cdot 100 = 94,5\% \text{ der Theorie.}$$

Keesom fand für den Leidener Verflüssiger η zu 94,2%: Meißner für den Verflüssiger der P.T.R. und ebenso Simon für seine Anlage in Oxford etwa 90%. Der Wirkungsgrad des Verflüssigers war innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Ein- und Ausschaltung des Reinigers. Weiter haben wir uns überzeugt, daß die Ausbeute bei 170 Atm, ebenso groß wie bei 130 Atm ist, wie theoretisch zu erwarten war.

rascht. Bei dem angegebenen Reinheitsgrad können 40 Normalkubikmeter Rohwasserstoff (d. h. ~ 50 Liter flüssiger H₂) hintereinander verflüssigt werden, ohne daß der Reiniger zur Hälfte mit Kondensat belegt wird. Da beim Auftreten eines derartigen Verbrauchs (etwa zur Deuteriumrektifikation) stets ein großer Teil des Gases dank des geschlossenen Kreislaufs wiedergewonnen wird, ist die tatsächliche Kapazität noch erheblich größer und damit praktisch für alle vorkommenden Bedürfnisse ausreichend.

Stickstoffbedarf bei ausgeschaltetem Reiniger

Der Wärmehalt beträgt

bei 150 Atm für 1 kg H₂ von 288° K ... 920 Cal

für 1 kg H₂ von 65° K ... 162 Cal

Differenz: 758 Cal/kg.

Im Kreislauf befinden sich 2,05 kg H₂, denen also $2,05 \times 758 = 1554$ Cal entzogen werden müssen. Da bei der Entspannung 0,50 kg H₂ flüssig anfallen, treten als Niederdruckwasserstoff $2,05 - 0,50 = 1,55$ kg H₂ aus. Nun beträgt der Wärmehalt

	Stündliche Leistung	N ₂ -Bedarf zur 1. Vorkühlung	kg Kühlmittel ²² pro 1 Lit. fl. H ₂	Anlaufzeit
Berlin (W. Meißner)	17 Liter	12	1,00	30 Min.
Leiden (K. Onnes, W. H. Keesom)	13 „	?	0,92	30 „
Oxford (F. E. Simon)	13 „	25	1,7 ²³	45 „
München (K. Clusius)	11 „	4,7	0,91	20 „
			(mit Reiniger)	
Erlangen (R. Hilsch) ²⁴	2,5 „	1,2	0,98	9 „
Zürich (K. Clusius)	7 „	3,5	0,75	12 „
			(ohne Reiniger)	
			bzw. 0,78	
			(mit Reiniger)	

Tab. 3. Vergleich einiger H₂-Verflüssiger.

Durch einen besonderen Versuch wurde die zur anfänglichen Abkühlung bis zum Beginn der Wasserstoffverflüssigung notwendige Stickstoffmenge zu 3,5 kg ermittelt. Im stationären Zustand werden stündlich ohne Reiniger 5,3 kg N₂, mit dem Reiniger 5,5 kg N₂ verbraucht. Obwohl der von der Carba gelieferte Wasserstoff nur 0,47% N₂ und 0,03% O₂ enthält, treten ohne den Reiniger Betriebsstörungen durch unregelmäßigen Gang des Entspannungsvorgangs auf. Dieser verliert sich sofort, wenn der Rohwasserstoff durch den Reiniger zugeblasen wird. Man hat dann nur gelegentlich das Drosselventil etwas nachzustellen und ist durch den gleichmäßigen, störungsfreien Lauf der Anlage angenehm über-

bei 1 Atm für 1 kg H₂ von 288° K 905 Cal

für 1 kg H₂ von 65° K 219 Cal

Differenz: 685 Cal/kg.

Demnach stehen $1,55 \times 685$ Cal = 1060 Cal im Niederdruck-H₂ zur Verfügung, die durch die Wärmeaustauscher auf den Hochdruckwasserstoff über-

²² Da die Enthalpieänderungen pro kg von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff und flüssiger Luft zwischen ihren Siedepunkten und dem Gaszustand bei Zimmertemperatur nahezu gleich groß sind, lassen sich die angegebenen Zahlen unmittelbar miteinander vergleichen.

²³ Höherer Verbrauch, da 50% Para-H₂ verflüssigt wird.

²⁴ R. Hilsch, Ann. Physik 42, 165 [1942].

tragen werden. Der restliche Bedarf von 1554 — 1060 = 494 Cal muß durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufgebracht werden.

Bei 288° abs und 1 Atm Druck beträgt der Wärmeinhalt 100,3 Cal für 1 kg Stickstoffgas, wenn der Wärmeinhalt der Flüssigkeit am normalen Siedepunkt gleich 0 gesetzt wird. Es sind demnach theoretisch $494/100,3 = 4,92$ kg N₂ stündlich zuzuführen.

In Wirklichkeit verbraucht der Verflüssiger bei ausgeschaltetem Reiniger 5,30 kg N₂ stündlich. Der Mehrverbrauch von 0,38 kg ist bedingt,

a) durch die unvermeidlichen Kälteverluste durch achsiale Leitung und durch Strahlung von der Behälterwand her, die jedoch gering sind;

b) durch die kleine Temperaturdifferenz zwischen den ein- und austretenden Gasen. Indessen ist der tatsächliche Stickstoffbedarf für einen Liter flüssigen Wasserstoff doch sehr zufriedenstellend, wie ein Vergleich mit anderen Verflüssigern zeigt (s. Tab. 3).

Für die Konstruktion des Verflüssigers ist noch eine Betrachtung der Anteile wichtig, die den einzelnen Kühlprozessen bis 65° K hinab zukommen. Der Umstand, daß die Verdampfungswärme des flüssigen Stickstoffs isotherm aufgebracht wird und prozentual verhältnismäßig stark ins Gewicht fällt, erleichtert den Bau eines Wasserstoffverflüssigers außerordentlich²⁵. Man erhält folgende Bilanz, wobei die später gebrauchten Werte bei eingeschaltetem Reiniger gleich mit aufgenommen sind.

Wärmeinhalt	ohne Reiniger		mit Reiniger	
	in Cal	in %	in Cal	in %
Niederdruck-H ₂	1060	68,2	1402	74,0
Gasförmiger N ₂	262	16,9	262	13,8
Verdampfungsarbeit von N ₂	232	14,9	232	12,2
Zusammen:	1554 Cal		1896 Cal	

Tab. 4. Theoretische Anteile des Wärmeinhalts an der Abkühlung des eingeförderten Wasserstoffs.

Da sich die durch den gasförmigen Stickstoff und den Niederdruckwasserstoff zu übertragenden Wärmemengen theoretisch wie 16,9:68,2, d. h. wie 1:4 verhalten, wurden die Abmessungen der Gegenströmer A und C so gewählt, daß sich praktisch ein

Verhältnis 1:3 für die durchfließenden Wasserstoffmengen einstellt, was schon weiter oben erwähnt wurde.

„Aus folgenden Gründen wird der Stickstoff-Ast bei der Speisung mit Wasserstoff gegenüber der Theorie bevorzugt:

a) der tatsächliche Stickstoffverbrauch ist größer und würde das Verhältnis 1:3,75 erfordern (diese empirische Zahl ist beim Bau des Verflüssigers nur annähernd bekannt!)

b) der Wärmeaustausch im Gegenströmer A muß möglichst vollkommen sein, da nur ein einziger Austauscher für Stickstoffgas vorgesehen ist. Dagegen braucht der Austausch in C nur den Anteil zu bewältigen, der von dem tiefer gelegenen Austauscher E übrig gelassen ist.

c) Zudem wird die Bevorzugung des N₂-Astes (Austauscher A) bei der Speisung mit Wasserstoff noch dadurch verschärft, daß der aus dem siedenden Stickstoff abströmende Dampf einen Teil seines Wärmeinhalts bereits an die Austauscher E und D sowie die frei liegenden Verbindungsrohre abgegeben hat, wenn er am kalten Ende von A eintrifft.

Man kann zeigen (wir unterdrücken hier die numerische Rechnung), daß durch die kombinierte Wirkung der Gegenströmer A, C und E der Hochdruckwasserstoff auf etwa 100° K vorgekühlt ist, wenn er den Austauscher E bei e verläßt und in die Spirale L eintritt. Bei dieser Eintrittstemperatur findet kein Leidenfrost'sches Phänomen an der Oberfläche von L mehr statt, so daß die verwendete Rohrlänge von 5,5 m zur Vorkühlung ausreicht.

Stickstoffbedarf mit eingeschaltetem Reiniger

Wenn wir den geringfügigen Unterschied vernachlässigen, den die Enthalpieänderung des Rohwasserstoffs durch die Expansion um etwa 2½ Atm im Verflüssiger und die Kondensation der Verunreinigungen mit sich bringt, so ergibt sich, daß bei einem idealen Wärmeaustausch die Bilanz des Verflüssigers und damit der Stickstoffbedarf durch Einschalten des Reinigers nicht geändert werden sollte. Allerdings werden bei eingeschaltetem Reiniger an die kalorischen Eigenschaften der Wärmeaustauscher auf der Wasserstoffseite erhöhte Anforderungen gestellt, wie aus der Enthalpie-Bilanz in Tab. 4 hervorgeht. Anschaulich gesagt liegt dies daran, daß jetzt ebensoviel reiner Niederdruckwasserstoff den Apparat verläßt, wie in komprimierter Form zugeführt wird. Man muß also danach trachten, einen

²⁵ Die analogen Vorgänge liegen bei einem nach dem Linde-Prinzip arbeitenden Heliumverflüssiger wegen der kleinen Verdampfungswärme des zur Vorkühlung benutzten Wasserstoffs und wegen des kleineren Verflüssigungsgrades viel ungünstiger und erfordern dort

eine sehr sorgfältige Behandlung der Wärmeaustauschprobleme. Über entsprechende Rechnungen ist bisher fast nichts bekannt geworden. Selbst in größeren Laboratorien scheinen empirische Überlegungen den Ausschlag zu geben.

entsprechenden Teil des Wärmeinhalts des kalten Niederdruckwasserstoffs auf den zugesetzten Rohwasserstoff zu übertragen.

Die auszutauschenden Wärmeinhalte verhalten sich jetzt im N_2 - und H_2 -Ast theoretisch wie 13,8:74,0, d. h. wie 1:5,3 und praktisch wegen des etwas größeren Stickstoffverbrauchs wie 1:5,0.

Der daraus folgenden Mehrbeanspruchung der Wasserstoffaustauscher C und E wird durch drei Maßnahmen Rechnung getragen:

a) Vor allem durch Einfügen des Austauschers D, der nur von Rohwasserstoff durchflossen wird und infolgedessen automatisch immer dann in Funktion tritt, wenn der Reiniger benutzt wird. Die örtliche Lage von D ergibt sich aus der Überlegung, daß dieser Austauscher bei möglichst hoher Temperatur arbeiten soll, um die Enthalpieverluste einzuschränken, die mit seiner Abkühlung verknüpft sind, falls er nicht von Roh- H_2 durchflossen ist. Demnach muß er *über* E, aber *unter* C angeordnet sein, da an die Raumtemperatur nur Wärmeaustauscher grenzen dürfen, die ununterbrochen von Wasserstoff durchströmt sind. Die Länge und damit die Oberfläche der Rohre, die mit entspanntem Niederdruckwasserstoff in Austausch treten, nimmt nach Tab. 1 durch den Einbau des Austauschers D im Verhältnis

$$\frac{\text{Lagenzahl von C + D + E}}{\text{Lagenzahl von C + E}} = \frac{82 + 36 + 54}{82 + 54} = 1,27 \text{ zu.}$$

Der Wärmeumsatz steigt bei Benutzung des Reinigers dagegen nach Tab. 3 um das $1402/1060 = 1,32$ -fache. Demnach ist der Austauscher D an sich knapp bemessen, was zur Verkleinerung des Druckabfalls wünschenswert ist. Doch reicht er aus, da seine Wirkung noch durch folgende Maßnahmen unterstützt wird:

b) Der aus D austretende Rohwasserstoff streicht durch die auf den Wasserstoffaustauscher E aufgelötete Spirale S und übernimmt so noch einen Teil des in E verfügbaren Wärmeinhalts.

c) Der aus vier parallelen Rohren bestehende Austauscher B für Rohwasserstoff liegt zwar aus konstruktiven Gründen im Stickstoff-Ast, doch ist eines dieser Rohre in engstem thermischen Kontakt auf die Hülle des Wasserstoffaustauschers C aufgewunden, wodurch indirekt eine Vergrößerung der effektiven Austauschfläche von C erreicht wird.

Daß diese drei Maßnahmen den erstrebten Erfolg haben, geht wohl am besten aus der eingangs dieses Abschnitts angegebenen geringen Temperaturdifferenz zwischen den ein- und austretenden Gasen am warmen Ende des Verflüssigers und der nur unwesentlichen Erhöhung des Stickstoffverbrauchs um 0,2 kg/Stde. durch Einschalten des Reinigers hervor. Man sieht zudem, daß die Anordnung aller Gegenströmer so getroffen ist, daß der Reiniger ohne die Umstellung von Ventilen einfach durch Zulassen von Rohwasserstoff in Aktion tritt, wobei sich immer von selbst optimale Austauschbedingungen im Verflüssiger herstellen.

7. Zum Umgang mit flüssigem Wasserstoff

Beim Arbeiten mit flüssigem Wasserstoff ist der Verhütung von Unfällen sorgfältige Beachtung zu schenken. Leider ereignen sich hin und wieder noch Explosionen in H_2 -Laboratorien, deren Ursache nicht immer einwandfrei geklärt ist. Es liegt im Interesse aller Kältelaboratorien, wenn solche Vorkommnisse mit ihren Begleitumständen zur gegenseitigen Kenntnis kommen. Man muß Unfälle am Verflüssiger von denen beim Arbeiten mit dem Kältemittel selbst auseinander halten. Die im Züricher H_2 -Labor getroffenen Maßnahmen seien in folgendem zusammengefaßt:

1. Als Kühlmittel wird ausschließlich flüssiger Stickstoff verwendet.

2. Die Reinigung des Rohwasserstoffs erfolgt, wie beschrieben, bei *kleiner* H_2 -Konzentration im Niederdruckteil der Anlage.

3. Die im Kreislauf befindliche Menge Hochdruckwasserstoff ist gering. Beim Bruch einer Druckleitung im Verflüssiger strömen bei den üblichen Betriebsbedingungen (160 Atü) nur 2 cbm aus. Es muß damit gerechnet werden, daß kalter Hochdruck- H_2 beim plötzlichen Ausströmen sich elektrostatisch auflädt und dann sich stets entzündet.

4. Innerhalb des Verflüssigers sind alle Isolatoren, wie z. B. Glasdewargefäße, vermieden, so daß im flüssigen H_2 suspendierte feste Luft beim Aufwirbeln sich nicht durch Reibungselektrizität aufladen kann. Auch ist bei gläsernen Dewargefäßen, die nicht wie ein Metallbehälter bloß einen Riß erhalten, sondern meist ganz zerstört werden, eine plötzliche starke Druckentwicklung durch den verdampfenden flüssigen Wasserstoff zu befürchten.

5. Im Verflüssiger und an den Transportgefäßen sind keine elektrischen Meßvorrichtungen angebracht, die zur Funkenbildung bei einer Beschädigung der Kabel Anlaß geben.

6. Der während des Abfüllens verdampfende Wasserstoff wird aufgefangen und in den Gasometer zurückgeleitet. Man vermeidet so die Bildung größerer Mengen von Knallgas und spart an reinem Wasserstoff.

7. Abgefüllter Wasserstoff, der einmal das Kältelabor verlassen hat, wird ausnahmslos verloren gegeben, um vor einer Verunreinigung des Kreislauf- H_2 mit Luft sicher zu sein.

8. Alle Dewargefäße, in denen mehr als $\frac{1}{4}$ Liter flüssiger Wasserstoff transportiert und für Kühlfallen u. dgl. benutzt wird, sind mit einem dünnen,

oben weit offenen Blechgefäß ummantelt. Dadurch wird am einfachsten verhindert, daß im Falle eines Bruches der rasch verdampfende Wasserstoff auf den Boden des Labors fließt und von dort her eine aufsteigende Knallgaswolke bildet, die Teile der Apparatur und den Experimentator einhüllt²⁶. Das Tragen anliegender Schutzbrillen schützt die Augen vor Glassplittern und heißen Stichflammen.

9. Schließlich muß der verantwortliche Leiter eines H₂-Labors dauernd mit einer psychologischen Erfahrung rechnen, die man bei fast allen Mitarbeitern früher oder später macht: Kommen dank aufmerksamer Befolgung aller Sicherheitsmaßnahmen im Betrieb keine Unfälle vor, so entwickelt sich eine zunehmende *Unterschätzung der Gefahrenmomente*, die zu verminderter Aufmerksamkeit und leichtsinniger Bedienung der Apparaturen führen kann. Es ist klar, daß hier auf die Dauer nur eine pedan-

tische Befolgung der Vorschriften und unnachsichtiges Einschreiten gegen ihre Übertretung die Institutsmitglieder vor Schaden bewahrt.

Die Errichtung der Anlage wurde durch einen außerordentlichen Kredit zum Ausbau des Laboratoriums und zum Ankauf des Wasserstoffkompressors durch die Erziehungsdirektion des Kantons Zürich ermöglicht. Die Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung trug mit einer namhaften Summe zur Anschaffung der Vakuumpumpen, Gasometer und Spezialarmaturen bei. Die Firma Gebr. Sulzer-Winterthur, lieferte die Wasserstoffgasometer unter dem Selbstkostenpreis; die Firma Schweizerische Metallwerke Selve u. Co.-Thun, spendete Neusilberblech sowie Monelmetall. Allen beteiligten Stellen sei hier für ihr verständnisvolles Zusammenwirken vielmals gedankt, ebenso den Institutsmechanikern Herrn H. Gerber und Herrn E. Spalinger für ihre vorzügliche Arbeit.

²⁶ Gießt man von einem erhöhten Standpunkt, etwa vom Dach eines Hauses $\frac{1}{2}$ Liter flüssigen Wasserstoff aus, so gelangt kein Tropfen bis zum Erdboden. Dafür

bildet sich eine 2 Meter im Durchmesser betragende 5—6 m lange Knallgaswolke, die aufsteigt und dann rasch aufgelöst wird.

Die Dissoziationsenergien der gasförmigen Oxyde CrO und FeO

Von ALBIN LAGERQVIST und LENNART HULDT

Aus dem Institut für Physik der Universität Stockholm

(Z. Naturforschg. 8a, 493—498 [1953]; eingegangen am 26. Juni 1953)

Die Dissoziationsenergien von CrO und FeO sind durch Intensitätsmessungen der Cr- und Fe-Linien, die von einer Acetylen-Luftflamme emittiert werden, auf $5,3 \pm 0,4$ bzw. $4,3 \pm 0,5$ eV bestimmt worden.

In einer früheren Veröffentlichung¹ haben wir eine Methode angegeben, durch welche Dissoziationsenergien (D) zweiatomiger Metalloxyde aus spektroskopischen Intensitätsmessungen in einer Flamme bestimmt werden. Auf diese Weise wurden die folgenden Werte der Dissoziationsenergien der Erdalkalioxyde ermittelt: $D_{\text{MgO}} = 5,2$, $D_{\text{CaO}} = 5,2$, $D_{\text{SrO}} = 4,8$ und $D_{\text{BaO}} = 5,5$ eV. Die Resultate dieser Untersuchungen haben sich im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden gut bewährt. Der Unterschied zwischen unseren Werten und denjenigen, welche kürzlich von Drummond und Bar-

row² und Brewer und Mastick³ angegeben worden sind, beträgt maximal 0,3 eV.

Das erwähnte Verfahren erfordert die Kenntnis der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten oder der f -Werte der für die Messung ausgewählten Atomlinien. Solche Werte sind nur für eine kleine Anzahl Linien bekannt, z. B. für die Erdalkaliatome; für die Spektren der meisten Elemente sind jedoch die absoluten f -Werte noch unbekannt. Um unsere Methode auch in solchen Fällen anwenden zu können, haben wir⁴ sie so abgeändert, daß die f -Werte eliminiert werden. Dieses wird durch Messungen bei zwei

¹ L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fysik 2, 333 [1950].

² G. Drummond u. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc. 47, 1275 [1951].

³ L. Brewer u. D. F. Mastick, J. Amer. chem. Soc. 73, 2045 [1951].

⁴ L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fysik 3, 525 [1951].