

Dampfdruck des Wasserstoffs
bei Temperaturen des flüssigen Heliums

K. Geißler, H. Schulze, F. Schwirzke (IPP)
A. Sellmaier (Linde)

IPP 2/8

15.2.1962

I N S T I T U T F Ü R P L A S M A P H Y S I K

G A R C H I N G B E I M Ü N C H E N

Dampfdruck des Wasserstoffs
bei Temperaturen des flüssigen Heliums

K. Geißler, H. Schulze, F. Schwirzke (IPP)
A. Sellmaier (Linde)

IPP 2/8

15.2.1962

Vak.-Laborbericht Nr. 008
(Umfang: 11 Blätter)

Zur Messung des Dampfdruckes wurde in eine UHV-Anlage Wasserstoff eingeleitet und an der mit flüssigem Helium gekühlten Wand ausgefroren. Die Meßapparatur bestand aus einem ausheizbaren Pumpstand mit Quecksilberdiffusionspumpe aus Glas und einem V2A-Gefäß in zylindrischer Form, um das ein Dewargefäß mit Helium gestellt werden konnte (Fig. 1). Am oberen Ende des V2A-Gefäßes befand sich ein Kovar-Glasübergang, darüber die Meßröhre, eine RG 75 von Veeco, und die Glasleitung zum Wasserstoffdiffusionsventil aus Nickel und zur Quecksilberdiffusionspumpe. Das Endvakuum des Pumpstandes war nach dem Ausheizprozeß besser als 10^{-9} Torr.

Die Temperatur des Heliumbades wurde durch Verändern des Druckes über dem flüssigen Helium variiert. Zur Messung der Wandtemperatur des V2A-Rezipienten wurde ein Kupfergefäß mit 1 cm^3 Volumeninhalt weich an die Wand angelötet (Fig. 1) und so mit Helium gefüllt, daß es als Dampfdruckthermometer arbeiten konnte. Über eine Kapillare war das Kupfergefäß mit einem Quecksilber-Manometer verbunden. Dort wurde der Dampfdruck gemessen. Die Temperatur des Heliumbades wurde aus der Dampfdruckkurve des Heliums abgelesen und als Temperatur der V2A-Wand angenommen.

Da der Druck über dem kondensierten Wasserstoff stark von der vorhandenen Wasserstoffmenge abhängig ist, wie sich im Laufe der Messungen gezeigt hat, wurde die eingelassene Wasserstoffmenge gemessen, indem der Wasserstoff auf der Vorratsseite aus einer mit Vakuumöl verschlossenen Bürette in das Nickelrohr geleitet wurde. Am Anstieg des Ölspiegels konnte man direkt die eingelassene Wasserstoffmenge ablesen.

Die Experimente wurden zusammen mit der Firma Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth bei München, ausgeführt.

Meßergebnisse

Für die Messungen wurde der Pumpstand zuerst durch Ausheizen bei ca. 450°C auf Ultrahochvakuum gebracht. Danach kam das Dewargefäß mit dem flüssigen Helium um den V2A-Behälter, und Wasserstoff wurde durch das Diffusionsventil eingelassen. Wenn das in Fig. 1 mit V2 bezeichnete Ventil geschlossen wurde, sank der am Ionisationsmanometer abgelesene Druck auf einen Gleichgewichtswert. Die Zeit bis zum Einstellen des Gleichgewichts hing von der Differenz zwischen dem Druckwert beim Einlassen des Wasserstoffs und dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck ab und betrug einige Minuten bis größenordnungsmäßig eine Stunde. Variierte man dann die Temperatur des Heliumbades durch mehr oder weniger starkes Abpumpen von Helium, so änderte sich die Anzeige am Ionisationsmanometer. Hierbei betragen die Einstellzeiten weniger als eine Sekunde. Diese Druckwerte sind auf die Heliumtemperatur korrigiert worden (vgl. "Diskussion der Messungen") und in Fig. 2 über der am Kupfergefäß gemessenen Temperatur T aufgetragen worden. Zum Vergleich sind in dasselbe Koordinatensystem Meßwerte von Borovik u.a. (Lit. 1) eingetragen⁺). Man sieht, daß die beiden Kurven bei höheren Temperaturen etwa gleichen Anstieg haben, woraus sich in beiden Fällen die gleiche Verdampfungswärme ΔF ergibt, entsprechend der Dampfdruck-Temperaturbeziehung (Lit. 2)

$$\log p = \frac{\Delta F}{RT} + I ,$$

wobei I eine Integrationskonstante und R die Gaskonstante sind.

⁺) Eingetragen sind ebenfalls Werte von Mark und Henderson (Lit. 7), die uns erst jetzt bekannt wurden.

Für zwei Punkte der Dampfdruckkurve folgt daraus:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta F}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ΔF ergibt sich aus unseren Messungen zu 160 ± 70 cal/g-mol.

Warum die Messungen des Druckes für die tiefen Temperaturen unterhalb 3.5°K etwa konstante Druckwerte lieferten, konnte noch nicht geklärt werden. Es ist möglich, daß die Wände beim Einlassen des Wasserstoffs sehr stark belegt worden sind. Von den Glaswänden könnte dann später über längere Zeit eine so große Gasmenge Q desorbieren, daß sich bei dem gegebenen Leitwert L des Verbindungsrohres zwischen dem Manometer und der Kondensationsfläche eine Druckdifferenz $\Delta p = \frac{Q}{L}$ von beträchtlicher Größe ausbilden könnte. Außerdem könnte durch die zu hohe Kondensationsbelastung der Fläche ein Temperatursprung auftreten, der zu einem entsprechend höheren Dampfdruck des Wasserstoffs führt. Es ist denkbar, daß sich bei der schnellen Kondensation unter den gegebenen Bedingungen eine Wasserstoffschicht mit schlechter Wärmeleitung ausbildet, die eine Temperaturerhöhung an der Kondensationsoberfläche bewirken würde

Erwogen wurde auch der Effekt einer ständigen Temperaturerhöhung an der Kondensationsoberfläche durch Umwandlung des Ortho-Wasserstoffanteils in Para-Wasserstoff. Jedoch zeigten die Abschätzungen, daß selbst die gesamte maximal mögliche Differenz der Rotationsenergie zwischen Ortho-Wasserstoff bei Zimmertemperatur und Para-Wasserstoff bei 0°K , das sind 550 cal/Mol, noch innerhalb von $1 - 2$ sec an das Heliumbad abgeführt werden kann, wenn zwischen dem Heliumbad und der Kondensationsoberfläche nur eine Temperaturdifferenz von $0,1^\circ \text{K}$ angenommen wird. Dieser Effekt ist demnach wohl kaum für das Konstantbleiben der Meßkurve verantwortlich zu machen.

Zu der Lage der Dampfdruckkurve in Fig. 2, d.h. zu den Absolutwerten der gemessenen Drücke, ist folgendes zu sagen. Der Sättigungsdampfdruck über einer adsorbierten Schicht ist abhängig von der Schichtdicke des schon adsorbierten bzw. kondensierten Gases. Der Dampfdruck über einer Monoschicht ist z.B. im allgemeinen kleiner als der über einer dicken Schicht kondensierten Dampfes. Einige unserer Messungen geben Anhaltspunkte über die Drücke bei verschieden starker Belegung mit Wasserstoff. Da diese Messungen jedoch nicht zur Klärung gerade dieser Frage ausgeführt worden sind, liegen sie leider nicht alle bei den gleichen Temperaturen. Der Einfluß der Schichtdicke ist trotzdem offensichtlich.

vorhandene Wasserstoffmenge [Ncm ³]	Druck (korrigiert) [Torr]	Temperatur °K
0,5	$7 \cdot 10^{-9}$	4,85
1,3	$2 - 10 \cdot 10^{-8}$	4,16
2,1	$6 - 9 \cdot 10^{-7}$	4,16
4	$7 \cdot 10^{-7}$	4,12
7	$8 \cdot 10^{-7}$	4,12

Bei den Messungen war eine Fläche von etwa 200 cm² an dem Metallgefäß gekühlt. Daraus ergibt sich, daß eine Wasserstoffmenge von mindestens $2 \text{ Ncm}^3 / 200 \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ Ncm}^3$ pro cm² geometrischer Oberfläche vorhanden sein mußte, um konstante Dampfdrücke zu erzeugen. Die in Fig. 2 aufgetragenen Punkte wurden bei mehr als der doppelten Menge aufgenommen. Da für die Vergleichskurve in Fig. 2 von Borovik u.a. keine Wasserstoffmenge angegeben ist, kann auch kein eindeutiger Vergleich zwischen den beiden Kurven angestellt werden. Nur die Verdampfungswärme ist in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Diskussion der Messungen

Da die Anzeige eines Ionisationsmanometers gasartabhängig ist, wurden die abgelesenen Druckwerte p_L auf Wasserstoff umgerechnet, indem sie mit 2 multipliziert wurden. Denn die aus der Literatur bekannten Korrekturfaktoren für Wasserstoff schwanken zwischen 1,9 und 2,5 (Lit. 4 und 5). Der Fehler kann also 20% betragen. Außerdem mußte noch eine Temperaturkorrektur angebracht werden. Die Eichung der Röhre gilt für den Fall, daß sie selbst ihre Betriebstemperatur hat und der Rezipient, in dem der Druck gemessen werden soll, auf Raumtemperatur ist. Bei unseren Messungen bestand jedoch in dem Meßraum ein starkes Temperaturgefälle. Da der Druck über der tiefgekühlten Fläche interessiert, aber der Druck an dem oberen warmen Teil des Gefäßes gemessen wurde, mußte der gemessene Druck auf den Druck über der tiefgekühlten Fläche umgerechnet werden. Das geschah unter der Annahme, daß die Moleküle im unteren gekühlten Teil des Metallgefäßes im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden waren und dort die Temperatur des flüssigen Heliums hatten, oben aber im Gleichgewicht mit dem warmen Teil waren, der etwa Raumtemperatur hatte. Diese Annahme ist sicher eine grobe Näherung und korrigiert die Dampfdrücke auf zu tiefe Werte, weil die Moleküle das Manometer erreichen können, ohne Raumtemperatur angenommen zu haben. Die Dampfdrücke über der gekühlten Fläche wären also eher höher. Nimmt man an, daß im Gleichgewicht durch den Querschnitt des Metallrohres gleich viele Moleküle von oben nach unten wie umgekehrt fliegen, so erhält man die Gleichung

$$\frac{1}{4} N_k \bar{v}_k F = \frac{1}{4} N_w \bar{v}_w F,$$

wobei N_k die Teilchendichte und \bar{v}_k die mittlere thermische Geschwindigkeit am kalten Teil und N_w und \bar{v}_w die entsprechenden

Größen im warmen Teil vor dem Manometer sind. Man erhält

$$\frac{N_k}{N_w} = \frac{\bar{v}_w}{\bar{v}_k} .$$

Da der Druck $p = 1/3 N m \bar{v}^2$ ist, kann man unter der obigen Annahme, daß die Moleküle jeweils im thermischen Gleichgewicht sind, die Gleichung umschreiben in

$$\frac{p_k}{p_w} = \frac{v_k}{v_w} = \frac{\sqrt{T_k}}{\sqrt{T_w}}$$

oder

$$p_k = p_w \sqrt{\frac{T_k}{T_w}} \quad (\text{Knudsen}).$$

Dabei ist p_w der am Ionisationsmanometer gemessene Wasserstoffdruck, der gleich dem Produkt aus dem Manometerkorrekturfaktor für Wasserstoff und dem abgelesenen Druck p_L ist.

Unter diesen Annahmen wurden die abgelesenen Drücke p_L korrigiert und in Fig. 2 eingetragen. Für T_w wurde Raumtemperatur, für T_k die jeweils am Dampfdruckthermometer gemessene Temperatur eingesetzt.

Wie groß allerdings der Fehler ist, den man bei der Annahme macht, T_k sei die Temperatur der Wand an der Kondensationsfläche, kann nicht abgeschätzt werden. Dazu müßte man ein Dampfdruckgefäß im Innern des Rezipienten anbringen. Bei der Konstruktion wurde auch eins vorgesehen, das sich aber später als zu träge in der Anzeige erwiesen hat und nicht brauchbar war. Die Temperatur an der Innenseite der Wand, vor allem an der oberen Kondensationsschicht, wird eventuell höher sein als die an dem äußeren Kupfergefäß gemessene.

Dann läge die Druck-Temperaturkurve in Fig. 2 zu weit links. Die von uns gemessene Kurve müßte also in Richtung auf die Meßwerte von Borovik korrigiert werden. Jedoch sind z. Zt. so gut wie keine Anhaltspunkte vorhanden, um abschätzen zu können, wie groß der Temperaturgradient in der Wand und in der darauf kondensierten Wasserstoffschicht ist.

Eine andere Fehlerquelle war das Sinken des Heliumspiegels im Dewargefäß. Dadurch desorbierte ständig Wasserstoff, der die Druckanzeige hätte erhöhen können. Da jedoch bei verschieden großer Sinkgeschwindigkeit des Heliumspiegels keine verschiedene Druckanzeige beobachtet wurde, kann man wohl annehmen, daß der hierdurch verursachte Fehler innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen lag.

Es ist bekannt, daß die Ionisationsmanometer mit heißer Kathode eine Pumpwirkung auf Wasserstoff ausüben. Nach vorliegenden Messungen (Lit. 6) beträgt die Sauggeschwindigkeit eines Manometers anfangs ca. 10^{-1} l/sec und sinkt nach 5 - 10 min auf weniger als 10^{-3} l/sec. Daraus ergibt sich eine um ca. 0,7% zu tiefe Druckanzeige für die maximale Sauggeschwindigkeit von 10^{-1} l/sec. Dieser Fehler kann nach einigen Minuten noch kleiner werden.

Der Fehler wurde folgendermaßen abgeschätzt: In der Meßröhre herrschte der Druck p_M , vor der Meßröhre im Rezipienten der Druck p_R . Bei dem Leitwert L des Verbindungsstutzens und der Druckdifferenz $p_R - p_M$ strömt eine Gasmenge $Q = (p_R - p_M)L$ in die Röhre. Beträgt die Sauggeschwindigkeit der Röhre S , so ergibt sich für den Druck in der Manometerröhre $p_M = \frac{Q}{S}$. Es ist also

$$p_M = \frac{Q}{S} = \frac{p_R - p_M}{S} \cdot L$$

oder umgeschrieben

$$p_M = p_R \left(1 + \frac{S}{L}\right)$$

Der Leitwert des Ansatzstutzens mit 2 cm Durchmesser und 4 cm Länge ist etwa 15 ℓ /sec, die Sauggeschwindigkeit S beträgt max. 10^{-1} ℓ /sec (Lit. 6), d.h. es ist

$$p_M = p_R \left(1 + \frac{10^{-1}}{15}\right) = p_R (1 + 6,6 \cdot 10^{-3}) .$$

Der durch die Saugwirkung des Manometers verursachte Fehler in der Druckmessung beträgt maximal 0,7%. Er ist also zu vernachlässigen.

Abschließend kann man sagen, daß der Anstieg der Dampfdruckkurve bis zu dem Abknicken wohl schon einen brauchbaren Wert für die Verdampfungswärme liefert. Alle Temperaturwerte müßten zu höheren Temperaturen korrigiert werden, das bedeutet, daß die Dampfdrücke eher tiefer sind, als in Fig. 2 aufgetragen. Eindeutig ist die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Schichtdicke des schon kondensierten Wasserstoffs bei geringen Mengen Wasserstoff, wobei die physikalische Ursache jedoch noch nicht geklärt ist.

In einer geeigneteren Apparatur sollen exaktere Messungen nachgeholt werden.

Den Herren Dr. G. v. Gierke und Dr. E. Blauth gebührt Dank für ihr Interesse an den Messungen und fördernde Diskussionen.

Literatur

1. E.S. Borovik, S.F. Grishin and E.Ya. Grishina, The Vapor Pressure of Nitrogen and Hydrogen at Low Pressures (translated from Zhurnal Tekhn. Fiziki 30, 539, 1960).
2. S. Dushman, Scientific Foundation of Vacuum Technique, New York 1949, S. 742.
3. W. Heinze, Einführung in die Vakuumtechnik, Bd. 1, Berlin 1955, S. 118.
4. S. Wagener and C.B. Johnson, Calibration of Ionization Gauges for Various Gases at Low Pressures, Journ. Sci. Instr. 28, 278, 1951.
5. Leybold Taschenkalender, Ausgabe 1961.
6. E. Blauth, E. Meyer, F. Schwirzke, Proc. of V. Int. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, München 1961, Bd. 1, 545 - 549 und Vakuumlaborbericht Nr. 006, IPP 2/6 München 1961.
7. J.T. Mark and W.G. Henderson, Problems Peculiar to Very Large Systems; Vortrag, gehalten auf dem Vakuum Symposium 1961 in Washington.

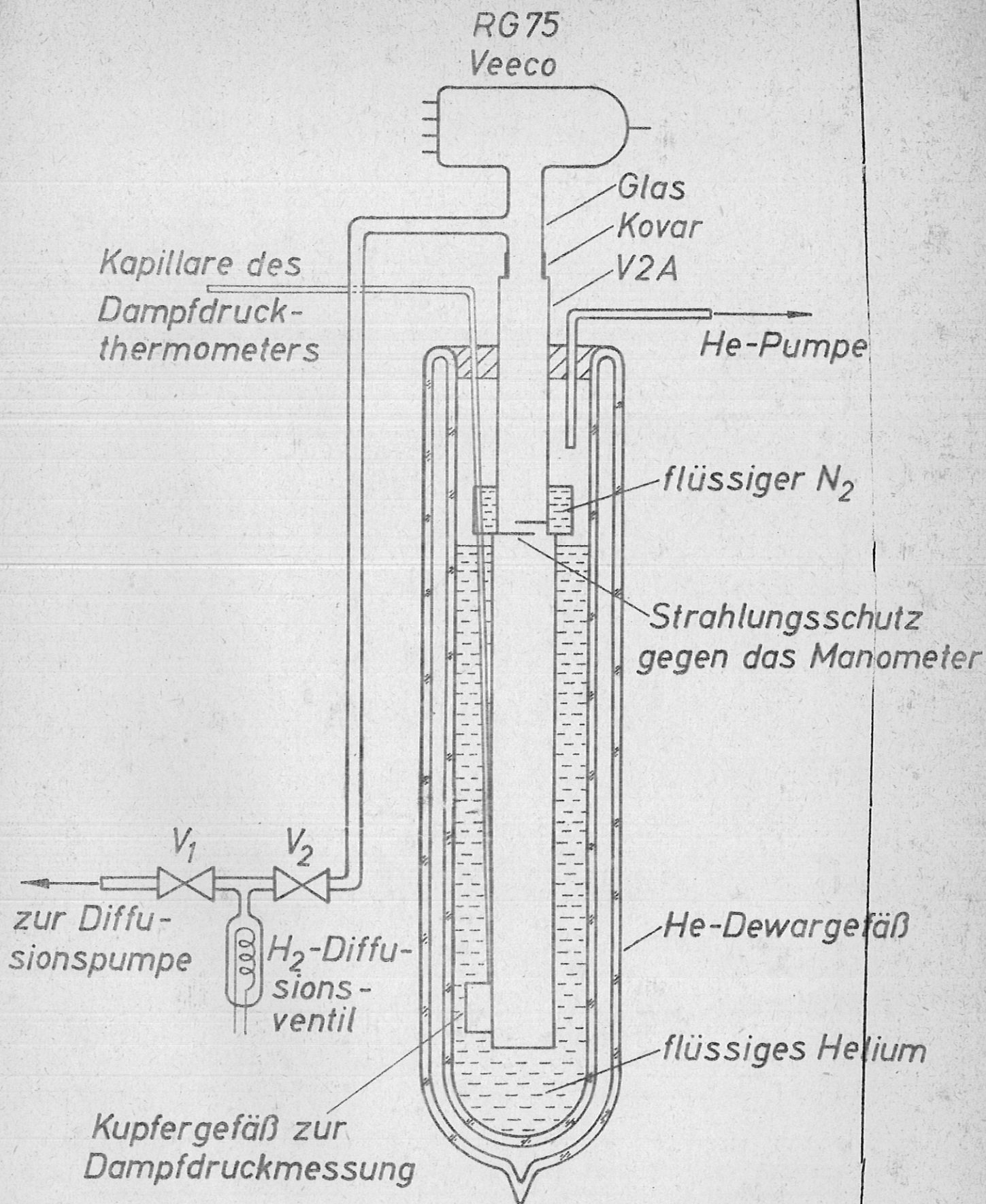


Fig.1: Versuchsaufbau

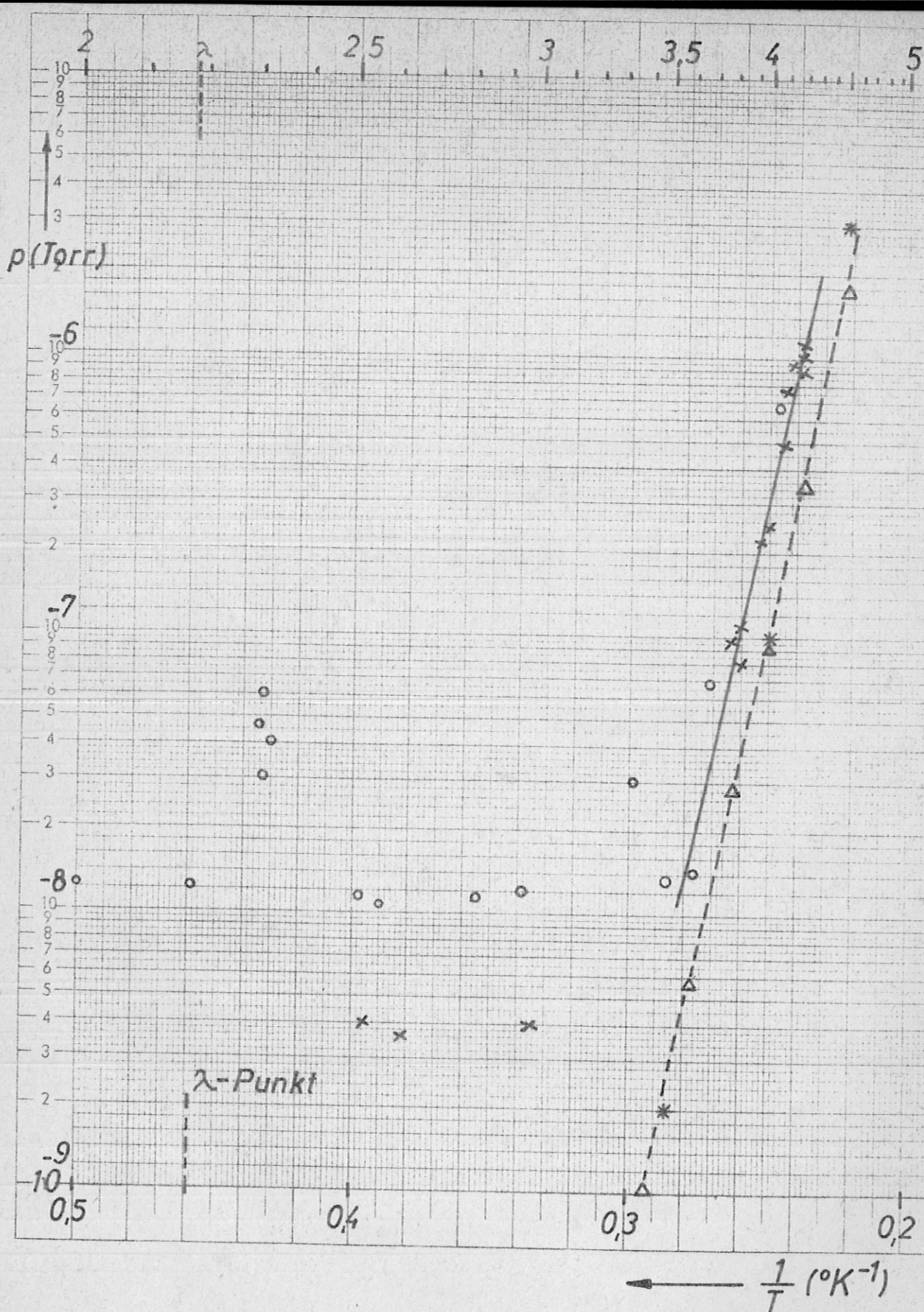


Fig.2 Dampfdruck von Wasserstoff als Funktion der Temperatur

Beide Messungen (o und x) wurden in Richtung fallender Temperatur durchgeführt.

Zum Vergleich sind die Meßwerte von Borovik, Grishin und Grishina (Δ), (Lit. I) und Mark und Henderson (*), (Lit. 7) eingetragen.