



# Kältemittel

## Eigenschaften und praktische Handhabung

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

Stand: November 2019

**Bitte beachten Sie:**

Das Experimentieren mit verflüssigten Gasen wie den hier verwendeten Kältemitteln ist nicht ungefährlich. Die Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs beträgt etwa  $-196\text{ °C}$  und die des flüssigen Heliums  $-269\text{ °C}$ . Direkter Kontakt mit den Kühlflüssigkeiten oder auch mit gekühlten Gegenständen, insbesondere Metallen, ruft Verletzungen hervor, die Verbrennungen ähnlich sind. Schützen Sie sich daher mit Handschuhen und insbesondere einer Schutzbrille für die Augen. Lassen Sie beim Umgang entsprechende Vorsicht walten!

# 1 Einleitung

Tiefsiedende Flüssigkeiten sind als Arbeitsmedien aus vielen Bereichen von Physik und Technik nicht mehr wegzudenken. Daher hat dieser Versuch zum Ziel, Sie mit den Eigenschaften zweier wichtiger kryogener Flüssigkeiten – flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium – vertraut zu machen. Dabei wird der praktische Umgang mit ihnen geübt und an einigen Beispielen studiert, wie sich die tiefen Temperaturen auf Materialeigenschaften auswirken.

## 1.1 Erforderliche Kenntnisse

- Grundlagen der Kryotechnik wie Verflüssigung von Gasen, Aufbau von Kryostaten u. ä.
- Thermodynamische Eigenschaften der Kryoflüssigkeiten
- Materialeigenschaften bei tiefen Temperaturen

Folgende Literatur kann zum Einarbeiten empfohlen werden:

- **Enns, Hunklinger:** Tieftemperaturphysik; vor allem Kap. 1, 2, 10, 11 und 12.
- **F. Pobell:** Matter and Methods at Low Temperatures; vor allem Kap. 1, 2 und 5.
- **H. Frey, R. A. Haefler:** Tieftemperaturtechnologie; vor allem Kap. 2, 3, 4 und 7.
- **J. Wilks:** Liquid and Solid Helium; sehr spezialisiertes Buch über Helium; relevant Kap. 14.

## 1.2 Umfang des Versuches

Der Versuch besteht aus zwei Teilen und ist daher an zwei Versuchstagen durchzuführen:

### 1. Flüssiger Stickstoff

Hier geht es zunächst darum, mehr oder weniger spielerisch experimentell und qualitativ die Eigenschaftsänderungen verschiedener Materialien zu erfahren, wenn sie auf die Siedetemperatur des Stickstoffs gekühlt werden. Im zweiten Teil dieses Versuchs soll die Verdampfungswärme von flüssigem Stickstoff ermittelt werden.

### 2. Flüssiges Helium

Helium ist das Gas mit der tiefsten in der Natur vorkommenden Siedetemperatur. Daraus ergeben sich (klassisch erklärbare) Eigenschaften, die bereits besondere Sorgfalt im Umgang mit der Flüssigkeit erfordern. Darüber hinaus wird Helium unterhalb einer bestimmten Temperatur suprafluid, ein Phänomen, das nur quantenmechanisch erklärt werden kann. Der Versuch umfasst einen Teil zum Auftreten von Supraleitung in Metallen bei tiefen Temperaturen und einen Teil zur Beobachtung der Suprafluidität des Heliums.

## 1.3 Vorbereitung

Erstellen Sie sich einen tabellarischen Ablaufplan (Zeitplan) für die einzelnen Schritte des Experiments. Das empfiehlt sich, weil thermische Experimente häufig länger Zeit benötigen. So ist es mitunter zweckmäßig, mehr Zeit beanspruchende Versuchsteile eher einzuleiten, d.h. die unten angeführte Reihenfolge nicht unbedingt einzuhalten.

## 1.4 Ausstattung des Versuches

### Teil 1:

- Stativ mit Blechdose
- Tisch-Glasdewar
- Styroporbecher für fl. N<sub>2</sub>
- Experimentiermaterial für Freihandversuche
  
- Edelstahlkryostat mit Einsatz
- Balgengaszähler BK6 (GM)
- Kanne zum thermalisieren des abströmenden Gases
- Schaltkasten
- 2 Handmultimeter (Metex, Voltcraft)
- hp 34401A Digitalmultimeter
- PREMA 5000 Digitalmultimeter
- Keithley 196 Digitalmultimeter
- 2 DC Netzgeräte (Philips PE 1535 und hp E3617A)
- Digistant 6425 T Konstantstromquelle
- Stoppuhr

### Teil 2:

- Glaskryostat mit Einsatz und Installationstafel
- Vorvakuumpumpe zum Entlüften
- Heliumpumpe
- Radio mit getrenntem Lautsprecher
- Schaltkasten
- Ithaco 391A Lock-In Verstärker
- hp 34401A Digitalmultimeter
- PREMA 5000 Digitalmultimeter
- Keithley 174 Digitalvoltmeter
- 2 Philips PE 1535 DC Netzgeräte
- Zentro-Elektrik DC Netzgerät



Stickstoff-Versuch



Helium-Versuch

## 2 Versuchsteil 1: Flüssiger Stickstoff

Zur Vorbereitung informieren Sie sich über:

- Stickstoffverflüssigung
- Stirling-Prozess
- die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von fl.  $N_2$

### Es sei noch einmal darauf hingewiesen:

Bevor Sie an das Experimentieren mit fl.  $N_2$  gehen, sollten Sie sich mit den Risiken im Umgang vertraut machen. Flüssiger Stickstoff ist eine tiefsiedende Flüssigkeit, der man ihre tiefe Temperatur nicht auf den ersten Blick ansieht. Kontakt mit ihr kann zu Verbrennungen (!) der Haut führen, längerer Kontakt führt zu schweren Verletzungen und irreparabel absterbenden Gewebeteilen.

Vermeiden Sie daher den Kontakt mit fl.  $N_2$  und tragen Sie Handschuhe und vor allem eine Schutzbrille! Achten Sie auch darauf, dass keine Teile der Kleidung mit fl. Stickstoff getränkt werden!

### 2.1 Tischexperimente am offenen Dewargefäß

Füllen Sie langsam ein Styroporgefäß oder ein Glasdewargefäß aus der Transportkanne. Vorsicht! Es können Spritzer auftreten → schützen Sie unbedingt die Augen. Vermeiden Sie auch Schläge auf das Dewargefäß (umwerfen!) und lassen Sie keine harten und schweren Gegenstände hineinfallen; ein Dewargefäß ist im Zwischenraum evakuiert (warum?) und kann implodieren (→ fliegende Glassplitter!).

Führen Sie jetzt die folgenden Experimente durch, protokollieren und erklären Sie Ihre Beobachtungen.

1. Lassen Sie vorsichtig aus der Stickstoff-Transportkanne etwas Gas in das Becherglas mit dem brennenden Teelicht überströmen.  
Angaben zum Molgewicht:  $M_{\text{Luft}} \approx 29 \text{ g}$ ;  $M_{N_2} \approx 28 \text{ g}$ ;  $M_{O_2} \approx 32 \text{ g}$ .  
Lassen Sie sich vom betreuenden Assistenten die Stickstoffabfüllstation des Physikzentrums zeigen und die Sicherheitsvorkehrungen erklären.
2. Gießen Sie ein wenig flüssigen Stickstoff auf die Tischplatte.
3. Tränken Sie ein Stück Kreide (Pinzette oder Laborzange verwenden, Sättigung abwarten) und legen Sie sie dann auf die saubere Tischplatte.
4. Läuten Sie die Bleiglocke vor und nach Eintauchen in flüssigen Stickstoff (Temperaturlausgleich abwarten; woran erkennen Sie das?).
5. Kühlen Sie ein Stück Gummi- oder Silikonschlauch ab und versuchen Sie ihn dann zu biegen.  
Versuche ähnlicher Art können mit jeglicher Art organischen Materials durchgeführt werden.
6. Kühlen Sie den Stahlzylinder mit dem Teflon-Gleitring ab (Vorsicht, nicht ins Dewar fallen lassen!) und versuchen Sie anschließend, den Ring zu verschieben. (Vorsicht, nicht das

Metallteil anfassen! Den Teflonring kann man kurzzeitig anfassen; warum?) Lassen Sie die Anordnung von selbst aufwärmen und probieren Sie wiederholt zu schieben.

7. Legen Sie einen tangential angestochenen Tischtennisball in flüssigen Stickstoff (richtig untertauchen!) und warten Sie Gleichgewicht ab. Nehmen Sie ihn dann heraus und legen Sie ihn auf den Fußboden.
8. Tauchen Sie die an einem Kupferrohr unterhalb eines Manometers hängende Blechdose bei geschlossenem Ventil ganz in flüssigen Stickstoff ein und beobachten Sie den Druck. Warten Sie das Temperaturgleichgewicht ab und notieren Sie den erreichten Enddruck; können Sie daraus die Temperatur abschätzen? Welches Gerät simuliert der einfache Aufbau? Öffnen Sie das Ventil und stellen Sie Druckausgleich her, während die Dose noch vollständig im flüss. Stickstoff eingetaucht ist. Warten Sie etwas, verschließen Sie die Schlauchtülle mit einem Luftballon und ziehen Sie dann die Anordnung aus dem Kältebad; auf keinen Fall dürfen Sie das Ventil schließen! (Warum?)

## 2.2 Experimente am Stahlkryostaten

Beachten Sie, dass diese Experimente mehr Zeit erfordern als die aus Teil 2.1. Es ist daher zweckmäßig, diesen Versuchsteil eher einzuleiten.

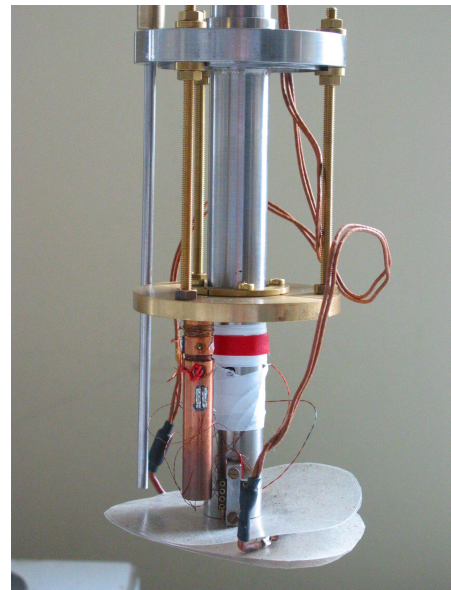
### 2.2.1 Widerstands-Temperaturverlauf verschiedener Materialien

Bestimmen Sie zuerst die elektrischen Widerstandswerte der beiden eingebauten Thermoresistoren und des Hochtemperatursupraleiters (HTSL), bevor Sie mit dem Abkühlen beginnen.

Füllen Sie nun den äußeren Ringtank mit flüss.  $N_2$  und messen Sie die Widerstände etwa alle 5 Minuten (möglichst gleichzeitig) ungefähr 90 Minuten lang.

Befüllen Sie dann den Innenraum des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff (nur wenige Minuten lang). Achten Sie darauf, dass das abströmende Gas ungehindert aus dem Kryostaten austreten kann!

Nehmen Sie nach geeigneter Wartezeit die stabilen Endwerte der drei Widerstände auf. Die Messströme durch die Thermometer und den HTSL sollten während der gesamten Messreihe auf konstantem Wert gehalten werden (Milliampere-Bereich). Warum darf der Messstrom nicht zu groß werden?



Zur Auswertung: Interpolieren Sie  $R_{Pt}(T)$  des Platinwiderstandes linear zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Stickstoffs (warum darf man das?) und ermitteln Sie aus dieser Temperaturkalibrierung den Verlauf  $R_C(T)$  des Halbleiterwiderstandes (amorpher Kohlenstoff). Versuchen Sie eine mathematische Anpassung der Form

$$1/T = A \cdot \ln R + B + C / \ln R .$$

J. R. Clement, E. H. Quinell: Rev. Sci. Instrum. 23 (1952) 213

Bestimmen Sie weiterhin den Widerstandsverlauf  $R_{\text{YBCO}}(T)$  des aus der Keramik  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bestehenden Hochtemperatursupraleiters und ermitteln Sie daraus die Sprungtemperatur  $T_C$ . Vergleichen Sie mit dem Literaturwert und begründen Sie mögliche Abweichungen.

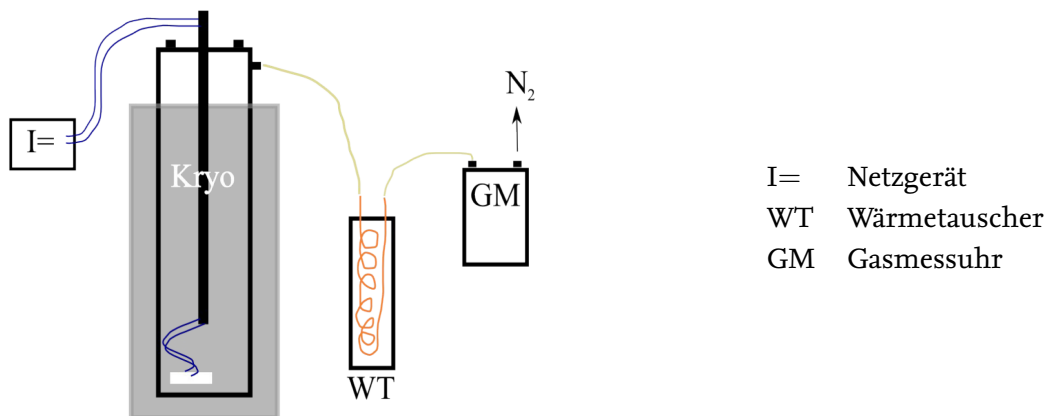
### 2.2.2 Verdampfungsenthalpie von Stickstoff

Nach dem Füllen des Kryostaten schließen Sie den Abgasstutzen an die in Wasser getauchte Wärmetauscherschlange an, die ihrerseits mit dem Eingang der Gasmessuhr verbunden werden soll. Beobachten Sie so die Abdampftrate aus dem Kryostaten. Warten Sie, bis diese stationär geworden ist und protokollieren Sie diesen Wert. Durch Zufuhr (angemessen großer) elektrischer Leistung über den eingebauten Hochlast-Heizwiderstand (nicht die Probenheizung verwenden!) kann die Abdampftrate erhöht werden, bis sie einen neuen stationären Wert erreicht. Verfolgen Sie den zeitlichen Verlauf der Abdampftrate und bestimmen Sie aus diesem Experiment den Wert der Verdampfungsenthalpie des flüssigen Stickstoffs.

Wiederholen Sie das Experiment mit einer anderen Heizleistung. Die Obergrenze für die wählbaren Heizleistungen liegt bei 60 W. Vergleichen Sie mit dem Literaturwert und diskutieren Sie, welche Gründe für die Abweichung verantwortlich sein können.

Nach Abschluss dieser Aufgabe können Sie mit dem Steigrohr und etwas Überdruck den verbliebenen Stickstoff weitgehend aus dem Innenraum des Kryostaten entfernen (bitten Sie den Assistenten um Hilfe) und anschließend beim Aufwärmen noch einige Werte der Thermometer aufnehmen. Heizen Sie dazu mit dem Probenheizer ( $I \leq 200 \text{ mA}$ ).

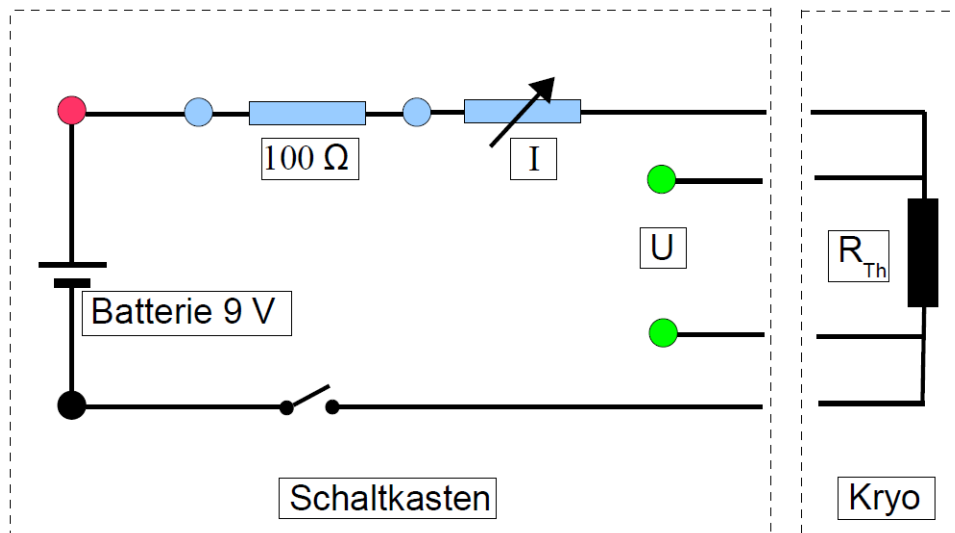
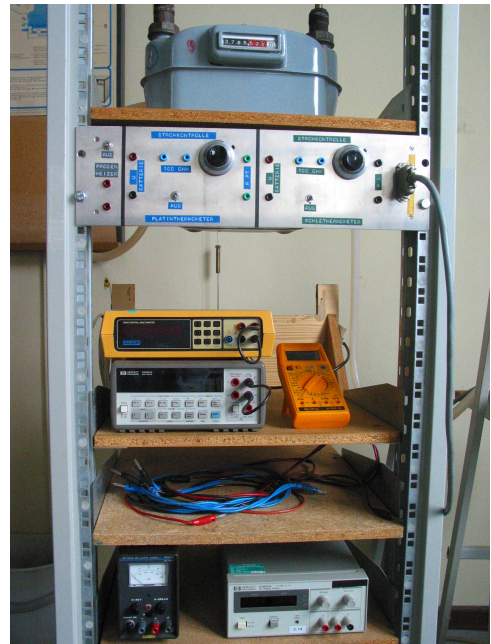
### 2.2.3 Anhang: Versuchsaufbau





## Die Elektronik:

- zwei Digitalmultimeter zur Bestimmung der Thermometerspannungen
- zwei digitale Handmultimeter zur Thermometerstromjustierung über den Spannungsabfall an einem  $100\ \Omega$  Widerstand
- ein Netzgerät zur Temperatursteuerung der Thermometer beim Aufwärmen
- ein Leistungsnetzgerät zum Verdampfen des Stickstoffs
- ein Schaltkasten für die Verbindung der elektr. Geräte mit dem Kryostateneinsatz



Schema der Verdrahtung des Thermometermesskreises im Schaltkasten

## 3 Versuchsteil 2: Flüssiges Helium

Zur Vorbereitung auf diesen Versuchsteil informieren Sie sich über:

- die wichtigsten Eigenschaften von Helium wie Vorkommen, Gewinnung, anomales Phasendiagramm
- Heliumverflüssigung
- Erzeugung von Temperaturen unter 4 K
- Grundzüge der Suprafluidität
- Grundzüge der Supraleitung

### Sicherheitshinweis:

Der Experimentierkryostat dieses Versuchs ist ein doppeltes Dewargefäß aus Glas. Der äußere Teil dient der Vorkühlung mit flüssigem Stickstoff, der innere Teil nimmt das flüssige Helium auf. Da Helium zu teuer ist, um es in die Luft abströmen zu lassen, ist dieser innere Glaskryostat Teil eines geschlossenen Gaskreislaufs. Um ihn sachgerecht betreiben zu können, gibt es eine an der Wand befestigte Installationstafel mit Ventilen und Druckanzeigeräten. Machen Sie sich damit vertraut! Achten Sie darauf, dass der Heliumkryostat **nie auf Überdruck** gehen darf, da er sonst mit äußerst gefährlichen Folgen zerreißen kann. (Flüssiges Helium nimmt als Gas unter Normalbedingungen das 700fache Volumen ein!)

### Aufgaben und Durchführung

Tieftemperaturexperimente erfordern Zeit, je tiefer die angestrebte Temperatur, desto mehr. Es ist daher unbedingt anzuraten, den Kryostaten am Tag vor dem eigentlichen Versuchstag mit flüssigem Stickstoff vorzukühlen. Vereinbaren Sie eine Zeit mit dem betreuenden Assistenten.

Vergessen Sie nicht, vor den nachfolgenden Schritten zunächst die Elektrik auf Funktionstüchtigkeit zu überprüfen; Defekte können immer nur bei Raumtemperatur behoben werden!

Zunächst wird der Heliumraum evakuiert; es darf weder Luft noch Feuchtigkeit im Gefäß bleiben, da sonst die Sichtverhältnisse beeinträchtigt werden. Zum Druckausgleich wird Heliumgas (aus der Transportkanne) eingelassen. Dann muss der Kryostat an die Heliumgas-Rückleitung angeschlossen werden (Öffnen des entsprechenden Ventils). Danach kann flüssiger Stickstoff in den äußeren Mantel des Kryostaten gefüllt werden. Um den Kondenswasserniederschlag auf den Sichtstreifen des Stickstoffkryostaten zu minimieren, lässt man von unten in den Schutzschild des Aufbaus leicht Pressluft durchströmen.

Am Praktikumstag wird als erstes - nach erneuter Überprüfung der Elektrik - Stickstoff nachgefüllt und die Temperatur der experimentellen Anordnung gemessen. Wenn  $T < 90 \text{ K}$  (d.h.  $R_C \approx 700 \Omega$ ), kann mit dem Einfüllen des flüssigen Heliums begonnen werden. Das hat unbedingt unter Mitwirkung des Assistenten zu erfolgen. Beobachten Sie dabei den Widerstand des Kohlethermometers: seine Änderungen werden immer schneller, je tiefer die Temperatur ist (warum?). Bereiten Sie dabei schon einmal die erste experimentelle Aufgabe vor:



### 3.1 Nachweis des Übergangs eines Bleizylinders in den supraleitenden Zustand

Der OSC-Ausgang des Lock-In-Verstärkers gibt ein moduliertes Signal auf Spule 1. Das in Spule 2 induzierte Signal wird vom Lock-In-Verstärker gemessen. Protokollieren Sie beim Einkühlen des Kryostaten den Thermometerwiderstand  $R_{C1}$ , bei dem das Eingangssignal des Lock-In Verstärkers verschwindet (*Warum ist das der Fall?*). Bestimmen Sie die Sprungtemperatur des Bleis.

### 3.2 Suprafluidität des Heliums

Nach Abschluss des ersten Versuchsteils kann flüssiges Helium nachgefüllt werden, bis es etwa am Kupferfinger steht (unbedingt Assistenten hinzuziehen!). Entnehmen Sie nach dem Auffüllen den Heber (gut abdichten!), sperren Sie die Rückleitung ab und pumpen Sie langsam mit Hilfe des Regelventils am Heliumbad. Protokollieren Sie dabei gleichzeitige Werte von Thermometerwiderstand  $R_{C2}$  (Temperatur) und Dampfdruck, damit Sie nach dem Experiment eine Dampfdruckkurve aufzeichnen können. Versuchen Sie die gemessenen Werte durch eine geeignete Funktion (physikalisch sinnvoll) anzufitten.

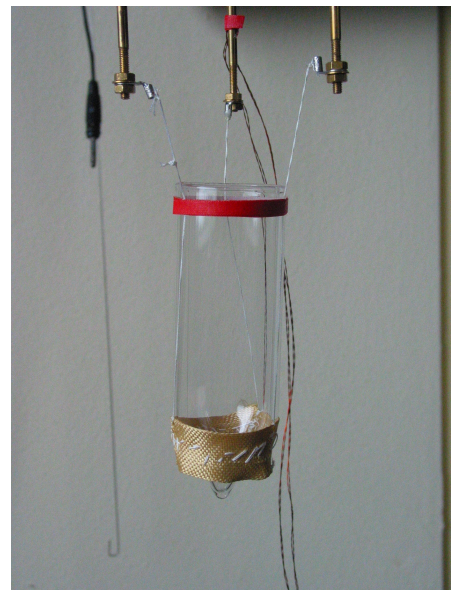
Wenn Sie in die Nähe des  $\lambda$ -Punktes von Helium kommen ( $p \approx 50$  mbar), beobachten Sie die Oberfläche des siedenden Heliums; der  $\lambda$ -Punkt ist eindeutig und scharf zu erkennen. Nehmen Sie seine Temperatur auf; seien Sie aufmerksam, Sie haben nur einen Versuch!

Danach können Sie stärker pumpen und dabei auch den Bypass um das Regelventil öffnen.

Zur Beobachtung der Suprafluidität muss der Heliumspiegel im Dewar ca. 0,5 – 1 cm unter der konischen Spitze des Glasbechers stehen. Sie können das erreichen, indem Sie (bei weiter laufender Pumpe) den Helium-Leistungsheizer benutzen ( $I \approx 300$  mA). Der Heliumspiegel im Glasbecher ist davon kaum betroffen (warum?). Nach Ausschalten des Heizers müssen Sie eine Weile warten, bis das Helium sich wieder beruhigt hat; Sie können dabei nochmal versuchen, den  $\lambda$ -Punkt zu bestimmen.

Mit Geduld und scharfer Beobachtung können Sie entdecken, dass von der konischen Spitze des Glasbechers kleine wasserklare, kaum sichtbare Tröpfchen abfallen (manchmal sind sie nur indirekt durch die Kreiswellen auf der Oberfläche zu beobachten, die sie beim Auftreffen erzeugen). Am besten ist das im durchscheinenden Licht der LED-Taschenlampe zu sehen.

Versuchen Sie, aus geschätzter Tröpfchengröße (Radius der Spitze  $\approx 2$  mm) und Fallfrequenz eine Transferrate abzuschätzen und daraus die Dicke des Helium-Oberflächenfilms (Rollin-Film) zu berechnen, der für den Heliumtransport verantwortlich ist. Vergleichen Sie mit der Literatur. Wie lange würde es dauern, bis der Becher leergelaufen ist (Durchmesser  $d = 30$  mm; mittlere Höhe  $h = 80$  mm)?



Beobachten Sie auch den Einfluss der unteren Lampe auf die Tropfenrate. Erklären Sie ihre Beobachtung.

Nach Beendigung des Versuchs und Rücksprache mit dem Assistenten kann die Heliumpumpe abgeklemmt und ausgeschaltet und mit dem Leistungsheizer das restliche flüssige Helium verdampft werden. Beobachten Sie dabei unbedingt den Druck im Kryostaten und öffnen Sie das Ventil zur Rückleitung, wenn Atmosphärendruck erreicht ist.