Eine Variante des Leidenfrost'schen Phänomens

Von ERICH REGENER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik der Stratosphäre, Weißenau bei Ravensburg

Herrn Otto Hahn zum 75. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforschg. 9a, 276–278 [1954]; eingegangen am 3. Februar 1954)

Wenn Eis in einem Glasgefäß sich in einem hohen Vakuum befindet, dann kann das Gefäß von unten mit einer Flamme erhitzt werden, ohne daß das Eis schmilzt. Wenn das Gefäß nur Wasserdampf enthält, dann entsteht ein extrem hohes Vakuum, wenn ein Teil des Gefäßes durch flüssige Luft auf -190°C abgekühlt wird. Es lassen sich dann bequeme Molekularstrahlen von H_2O erzeugen.

Das Leidenfrost'sche Phänomen kann in verschiedenen Ausführungsformen demonstriert werden¹. Es wird z. B. ein Tropfen einer benetzenden Flüssigkeit auf eine Metallplatte gebracht, die über den Siedepunkt der Flüssigkeit erhitzt wird. Der Flüssigkeitstropfen benetzt dann die Platte *nicht*, da er von einer Dampfschicht getragen wird, die sich an der Auflagefläche bildet, und sein Sieden wird verhindert, da wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Dampfschicht die Wärmeübertragung vom Metall aus stark herabgesetzt ist.

Bei dem unten beschriebenen Versuch läßt sich auch die *Eis*-Phase des Wassers in einem auf 100 und mehr $^{\circ}\text{C}$ erwärmten Glasgefäß quasistabil erhalten. Dabei treten auch starke Abstoßungskräfte zwischen der Glaswand und den Eisstücken auf. Vorbedingung für das Gelingen des Versuches ist, daß er in einem hohen Vakuum ausgeführt wird. Dieses wird auf folgende Weise hergestellt:

Abb. 1 zeigt eine für die Durchführung des ganzen Versuches brauchbare Form des Glasgefäßes. Das in beide Hälften des Gefäßes hineingebrachte Wasser wird zuerst bei Atmosphärendruck, dann unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe so lange ausgekocht, bis nur einige cm^3 in jeder Hälfte übrig sind. Während alles noch warm ist, wird unter dem Wasserstrahlvakuum das Gefäß bei a abgeschmolzen. Es enthält dann nur vollkommen luftfreies Wasser und reinen Wasserdampf. Wird jetzt der rechte Teil des Gefäßes in flüssige Luft getaucht, dann hat bei der Temperatur von -190°C das sich bildende Eis einen verschwindend kleinen Dampfdruck. Der schnell absinkende Druck bewirkt ein lebhaftes Verdampfen des Wassers in dem linken

Teil, und sehr schnell gefriert auch das dort befindliche Wasser von der Oberfläche aus. Dabei tritt ein regelmäßiges, helles Knacken auf, dessen Frequenz ansteigt, während die Wassermenge bis zum Grunde des Gefäßes durchfriert. Das Knacken wird offenbar durch die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren verursacht, wobei die an der Glaswand angefrorenen Eisschichten sich rhythmisch von der Glaswand ab lösen.

Abb. 1. Glasgefäß für den Versuch mit Eis.

Ist in dem linken Gefäßteil alles Wasser gefroren, dann erniedrigt sich dessen Temperatur noch weiter, da das darin befindliche Eis in den rechten Teil hinübersublimiert. Infolge der Temperaturerniedrigung sinkt auch der Dampfdruck über dem linken Eis und damit auch dessen Verdampfungsgeschwindigkeit. Diese wird bald so klein, daß auch kleine Eisstückchen erst nach vielen Stunden nach rechts hinübergedampft sind. Außen überzieht sich dabei das Gefäß sehr bald mit Schnee, der aus der Luftfeuchtigkeit ankondensiert.

Dann läßt sich der linke Gefäßteil in siedendes Wasser tauchen, ohne daß das darin befindliche Eis zum Schmelzen kommt. Ist nur wenig Eis vorhanden, dann springt es bald durch den Druck des an der warmen Wand sich bildenden Dampfes von der Wand in die Höhe, meist unter Zerschlagen in noch kleinere Stücke, die dann mehr oder weniger lebhaft hochspringen und tanzen. Ist aber eine größere Eismenge vorhanden und ist dieselbe in der ersten Phase des Versuches so fest an der Glaswand angefroren, daß der Dampf nicht entweichen kann, dann

¹ Siehe darüber: Frick-Lehmann, Phys. Technik Bd. 1, 1575–76, Vieweg, Braunschweig 1905.

kommt es an der Wand zur lokalen Druckerhöhung, manchmal auch zum teilweisen Schmelzen, worauf dann nach einiger Zeit ein explosionsartiger Durchbruch erfolgt. Die damit verbundene Druckerhöhung wird aber fast momentan wieder ausgeglichen, wenn, wie in Abb. 1 dargestellt, das rechte Gefäß genügend groß ist, so daß es wegen seiner großen tiefgeköhlten Oberfläche eine große kondensierende Kraft entwickelt. Dieses Kondensationsvermögen des rechten Teiles hängt natürlich mit dem minimalen Dampfdruck des Eises bei -190°C zusammen. Es wird kleiner, wenn rechts statt mit flüssiger Luft mit Kohlendäureschnee + Alkohol (Temperatur -75 bis -80°C) gekühlt wird. Die Versuchsbedingungen werden dann etwas ungünstiger, aber immerhin für eine Demonstration noch ausreichend. Wichtig ist, daß das den linken und rechten Gefäßteil verbindende Rohr in Abb. 1 einen großen Durchmesser hat, damit die links freigewordenen Wassermoleküle schon nach wenigen Reflexionen an den Wänden des Verbindungsrohres in den rechten Gefäßteil und dort zur Kondensation gelangen. Zusammenstöße der Wassermoleküle unter sich kommen auch bei Kühlung mit Kohlendäureschnee

kaum in Betracht. Vorteilhafter als ein Gefäß nach Abb. 1 ist in dieser Beziehung ein solches, wie Abb. 2 zeigt, bei welchem die flüssige Luft in das obere Gefäß eingefüllt wird. Eine weitere Verbesserung der Versuchsbedingungen kann durch Herstellung des Gefäßes aus amorphem Quarz erzielt werden. Wegen des besseren Wärme-

Abb. 2. Zweite Form des Glasgefäßes.

leitvermögens des Quarzes gegenüber dem Glas erfolgt der Wärmeübergang von der Flamme und die Abführung der Kondensationswärme in dem tief abgeköhlten Teil schneller. Der höhere Preis des Quarzglas lässt aber die Ausführung nur in kleineren Dimensionen zu. Am vorteilhaftesten ist die Ausführung aus dem gut hitzebeständigen Pyrex, das auch den auftretenden starken Temperaturdifferenzen standhält.

Mit einem größeren Gefäße aus Pyrex-Glas ließ sich die Erhitzung des das Eis enthaltenden Teiles auch mit einer Flamme durchführen, wodurch die ganze Erscheinung besonders eindrucksvoll wird. Vorsicht ist nur in der ersten Phase des Versuches

geboten, bei der sich das an der Glaswand fest-sitzende Eis stürmisch von der heißen Glaswand ablöst. In der späteren Phase, bei der das hoch-springende Eisstück in kleinere Stückchen zerbrochen ist, läßt sich die Erscheinung auch gut photographieren. Drei solche Aufnahmen sind in Abb. 3* zusammengestellt. Die Beleuchtung erfolgte von unten, die Dauer der Belichtung etwa 1 sec (mit einem Compur-Verschluß eingestellt). Man erkennt die Bahnen der hochspringenden Teilchen, die meist eine Rotation aufweisen. Die Rotation hängt natürlich mit dem Impulsmoment zusammen, das die unregelmäßig gestalteten Stückchen bei der Berührung mit der warmen Wand erhalten haben.

Wenn gegen Schluß des Versuches eine größere Zahl kleinerer Eisstückchen übrig geblieben ist und dann der Boden des Gefäßes durch eine Flamme stark erhitzt wird, dann kommt es auch zu einem regelrechten Schwimmen der kleinen Stückchen, offenbar auf einer lokal gebildeten Dampf Wolke. Beim Wegnehmen der Flamme tritt dann wieder das charakteristische Springen der Eisstückchen auf.

Vergleicht man die beschriebenen Erscheinungen mit dem gewöhnlich gezeigten Leidenfrost'schen Phänomen des Wassertropfens, der auf einer heißen Platte, von einer Dampfschicht getragen, hin und her rollt, so zeigen sich manche Unterschiede. Der Tropfenversuch geht oberhalb des Tripelpunktes vor sich, der Eistanz im Vakuum unterhalb desselben. Nur wenn es infolge Druckerhöhung zu lokalem Schmelzen kommt, dann wird er auch überschritten. Charakteristisch sind beim Eistanz vor allem die starken, zwischen der heißen Glaswand und den Eisstückchen auftretenden Abstoßungskräfte. Die Kräfte werden dabei größer sein, wenn es zum lokalen Schmelzen kommt. Die Berührung der flüssigen Phase mit der Glaswand ist dann offenbar besser, außerdem ist die Verdampfungswärme um die Schmelzwärme kleiner als die Sublimationswärme.

Bezüglich der Lage des Tripelpunktes sind die Versuche zu vergleichen mit dem Fall, daß ein Brocken fester Kohlendäure (Tripelpunkt bei $-56,6^{\circ}\text{C}$ und 5,1 Atm) auf eine Blechplatte von Zimmertemperatur gebracht wird. Es entsteht dann bekanntlich ein eigentümlicher Ton, der besonders laut wird, wenn ein Stückchen Kohlendäure gegen die Kante des Bleches gepreßt wird.

* Abb. 3 und 4, s. Tafel S. 308 a.

Der Versuch mit der festen Kohlensäure kann übrigens noch so modifiziert werden, daß eine dünne, blank Metallplatte auf einem Dreifuß von unten her mit einer Flamme stark erhitzt wird. Werden dann einige Brocken fester Kohlensäure heraufgeworfen, dann schwimmen auch diese auf der konkav nach oben durchgebogenen Platte hin und her.

Haben die beschriebenen Versuche zunächst nur den Wert einer lehrreichen Demonstration, so läßt sich aus ihnen aber auch der Gedanke zu einer Methode zur Erzeugung von Molekularstrahlen ableiten. Hierfür ist bekanntlich die Herstellung und Aufrechterhaltung eines hohen Vakuums und daher ein ziemlicher Aufwand an Vakuumpumpen notwendig. Nun ist schon oben erwähnt, daß der Dampfdruck von Wasser bei -190°C verschwindend klein ist. Experimentell ist der Dampfdruck über Eis nur bis zu -100°C bestimmt. Er beträgt dort $\sim 1-10^{-5}$ Torr². Eine unter der Annahme konstanter Verdampfungswärme ausgeführte Extrapolation³ führt bei -190°C zu einem Druck unterhalb 10^{-21} Torr⁴. Wenn in einer Glasapparatur bei den beschriebenen Versuchen alles Eis sich in der auf -190°C abgekühlten Seite befindet, dann besteht in der Tat in dem ganzen Gefäß ein Vakuum von dieser extremen Güte. Ein kleiner Brocken Eis an einer wärmeren Stelle ist dann der Ausgangspunkt von Molekularstrahlen von H_2O . Ist die Ober-

fläche des Stückchen Eises genügend klein und die die Kondensation bewirkende, auf -190°C abgekühlte Fläche genügend groß, dann wird das extrem hohe Vakuum nur unwesentlich verschlechtert, so daß die Molekularstrahlen genügend scharf werden. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung ergaben immerhin schon, wie Abb. 4 zeigt, den ziemlich guten Schatten eines kleinen Glaskreuzes, das den H_2O Molekularstrahlen in den Weg gestellt war. Zwischen dem Eis und der auf -190°C gekühlten Glasfläche, auf der die Abbildung in Form von Eis stattfand, befanden sich dabei noch zwei Lochblenden mit relativ großen Öffnungen⁵. An der Verfeinerung der Methode, die sich natürlich auf beliebige verdampfbare Stoffe, deren Dipolmoment bestimmt werden soll, übertragen läßt, wird noch gearbeitet.

Auch für spezielle technische Zwecke mag die angegebene Methode zur Erzeugung eines extrem hohen Vakuums vielleicht brauchbar sein. Sie benötigt ja keine Luftpumpe, und die Entfernung der an den Glaswänden und dem Inhalt der Apparatur adsorbierten Gase kann durch den strömenden Wasserdampf beim Auskochen, eventuell unter gleichzeitiger Heizung aller Teile besorgt werden. Ein auf diese Weise hergestelltes Dewargefäß erwies sich jedenfalls als ebenso gut wie ein käuflich erworbenes. Auch dieser Gedanke wird daher noch weiter verfolgt.

² Critical Tables Vol. III, p. 210, New York 1928.

³ Vgl. E. Schmidt, Thermodynamik S. 166, Springer, Berlin 1945.

⁴ Natürlich unter der Voraussetzung, daß der Wasserdampf vollkommen luftfrei war und daß auch beim Abschmelzvorgang keine adsorbierten Gase frei-

geworden oder durch Dissoziation des Wasserdampfes hereingekommen sind.

⁵ Die geometrische Begrenzung des Strahlenbündels ist an dem helleren Eisfleck in der Mitte (Abb. 4) zu erkennen.