

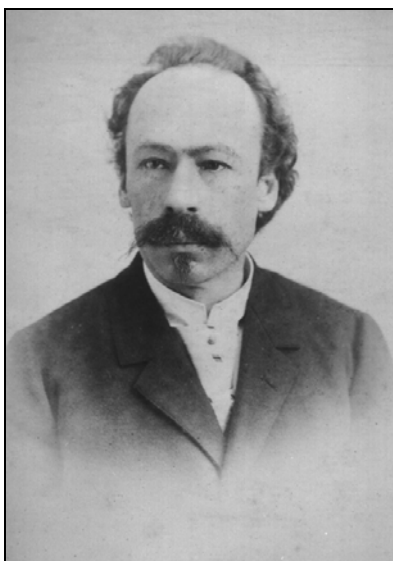
Please take notice of: (c)Beneke. Don't quote without permission.

Karol Stanislaw Olszewski

(29.01.1846 Broniszów bei Krakau (Polen) - 25.03.1915 Krakau)

und die Geschichte der Verflüssigung von Gasen

Klaus Beneke
Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität
der Universität
D-24098 Kiel
k.beneke@email.uni-kiel.de



Aus:

Klaus Beneke

Biographien und wissenschaftliche Lebensläufe von Kolloidwissenschaftlern, deren Lebensdaten mit 1996 in Verbindung stehen.

Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, VIII

Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 1999, Seite 175-188

Verlag Reinhard Knof, Nehnten

ISBN 3-934413-01-3

Olszewski, Karol Stanislaw (29.01.1846 Broniszów bei Krakau (Polen) - 25.03.1915 Krakau)

Olszewskis Vater, ein Gutsbesitzer wurde wenige Monate nach der Geburt seines Sohnes bei einem Bauernaufstand getötet. Der Sohn erzählte dann gern *„wie es überhaupt nur ein Zufall war, daß sein Leben erhalten geblieben, als zur Zeit der westgalizischen Bauernaufstehrs 1846 die Bauern den Hof seiner Eltern überfielen, alles zerstörten und sogar seinen Vater töteten. Das kleine Kind wurde damals auf einem Düngerhaufen verborgen und so gerettet“* (Kamerlingh Onnes, 1915).



Robert Wilhelm Bunsen

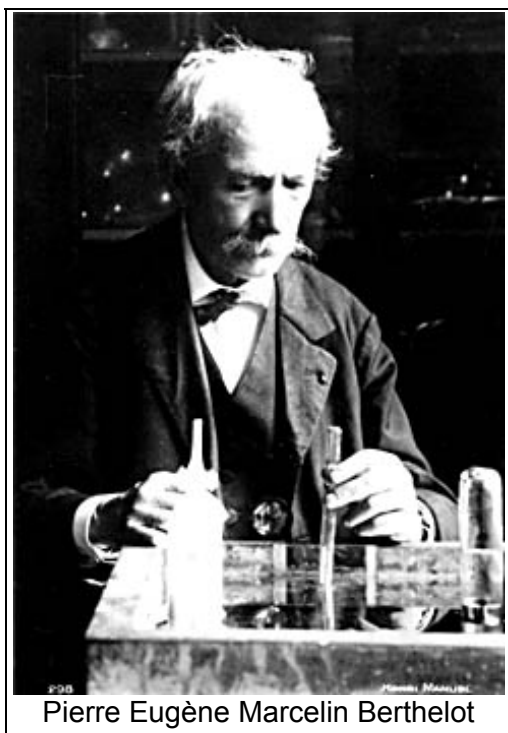
Olszewski wuchs als Waise bei Verwandten auf. Nach dem Besuch der Schule in Nowy Sacz (Neu Sandoz) und Tarnow in Galizien studierte Olszewski ab 1866 Physik und Chemie an der Jagiellonian Universität in Krakau. Im Jahre 1872 ging er an die Universität Heidelberg, wo er im selben Jahr in Chemie promovierte, ohne eine Doktorarbeit vorzulegen, was damals in Heidelberg möglich war. Dies änderte sich erst nach dem Abtreten von Robert Wilhelm Bunsen (1811 - 1899) im Jahre 1889, da dieser der Meinung war, eine Doktorarbeit wäre keine selbständige Arbeit, da außer dem Thema noch zuviel vom Dozenten in der Arbeit stecke. Olszewski kehrte nach Krakau zurück, wo er Assistent bei Emil Czarnianski wurde. Er habilitierte sich 1873

und wurde Dozent; ab 1876 wirkte er als außerplanmäßiger Professor für analytische und anorganische Chemie und seit 1891 als ordentlicher Professor in gleicher Funktion.

Mit dem Physiker Zygmunt Florenty von Wróblewski (1845 - 1888), der 1882 an die Lehrkanzel für Physik an die Universität Krakau kam, begann für Olszewski das Jahr einer fruchtbaren Zusammenarbeit. Beide hatten sich schon vorher mit der Verflüssigung von Gasen beschäftigt. Die Krönung ihrer Zusammenarbeit war die Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft (Olszewski, Wróblewski, 1883).

Bei Smoluchowski liest man dazu in seinem Nachruf auf Olszewski:

„Die historische Tat Olszewskis, durch welche sein Name untrennbar mit jenem Wróblewskis verknüpft ist, war bekanntlich die Verflüssigung der Luft. Mancher Fernerstehende wird sogar erstaunt sein, zu hören, daß einer der beiden Krakauer Gelehrten bis jetzt gelebt hat, von denen er seinerseits, noch auf der Schulbank sitzend, gehört hatte. In der Tat sind es zwar nur 32 Jahre her, aber so groß ist der Weg, den der Fortschritt seitdem wieder zurückgelegt hat, daß uns jene Dinge heute wie das ABC der Wissenschaft erscheinen.“



Pierre Eugène Marcelin Berthelot

Seinerseits war es aber eine ganz sensationelle Entdeckung, welche um so mehr Aufsehen erregte, da sie in einer abseits vom großen Tagesgetriebe liegenden Stadt und mit relativ primitiven Mitteln ausgeführt wurde, und welche sogar den Chauvinismus gewisser ausländischer Kreise soweit reizte, daß deren gänzlich unbegründete Prioritätsreklamationen einen lebhaften, in Flugschriften und Tagesblättern ausgetragenen Streit entfesselten. Die Verflüssigung der sogenannten „permanenten“ Gase war ja ein klassisches Problem geworden, um dessen Lösung sich die besten Fachmänner, Natterer in Wien, Cailletet und Berthelot in Paris [Louis Paul Cailletet (1832 - 1913), Pierre Eugène Marcelin Berthelot (1827 - 1907)], Andrews in Glasgow [Thomas Andrews (1813 -

1885); 1845 - 1879 Professor in Belfast], Pictet in Genf [Raoul-Pierre Pictet (1846 - 1929)], vergeblich bemühten.

Am weitesten war noch Cailletet gelangt, welcher stark komprimierte Luft durch flüssiges Äthylen bis -105° [C] abkühlte und während des Entspannens derselben das Entstehen von Tröpfchen und ein lebhaftes Wallen der halb flüssigen, halb gasförmigen Masse bemerkte. War hierdurch wohl erwiesen, daß sich Luft überhaupt verflüssigen lasse, so führte doch der von Cailletet eingeschlagene Weg nicht zur Beantwortung der Frage, auf welche Weise dies anzustellen sei, da die Kondensationserscheinungen beim Entspannen nur von momentaner Dauer waren. Erst wenn gelingen würde, die Luft als tropfbare Flüssigkeit dauernd zu erhalten, sie im „statischen Zustand“ zu verflüssigen - wie sich der berühmte Chemiker Berthelot ausdrückte - wäre das Problem gelöst, und könnte man sodann die Eigenschaften der flüssigen Luft studieren und sie weiter als Kältemittel gebrauchen.

Dies gelang nun den beiden polnischen Forschern (1883) durch Anwendung eines kleinen, aber entscheidenden Kunstgriffs: durch Verdampfung des flüssigen Äthylens [Ethin] im Vakuum, wodurch eine noch um 47° [C] tiefere Temperatur erzeugt wird als jene, von welcher Cailletet ausging. Hiermit war die sogen. kritische Temperatur der Luft erreicht; Sauerstoff und bald darauf auch Stickstoff und Kohlenoxyd wurden so zum ersten Mal als klare wasserähnliche Flüssigkeit erhalten, und so war der große Schritt getan, welcher nun eine Ausdehnung der Forschungen über tiefe Temperaturen auf ein ganz neues, unzulängliches Gebiet ermöglichte.

Man hat später mitunter darüber debattiert, welchem der beiden Gelehrten dabei das größere Verdienst zukam - wohl eine müßige und nicht entscheidbare Frage. Wróblewski war vorher seit längerer Zeit mit Untersuchungen über verwandte Fragen

aus der Physik der Gase beschäftigt gewesen, hatte in Paris die von Cailletet öffentlich demonstrierten Versuche gesehen und hatte sich auch die von letzterem benutzte Kompressionspumpe angeschafft und nach Krakau mitgebracht. Andererseits hatte sich Olszewski als Assistent des Chemieprofessors Czyrniński mit der Verflüssigung von Kohlensäure und anderen Gasen mit Hilfe einer alten Natterschen Kompressionspumpe vertraut gemacht, die von ihm neu hergerichtet worden war. Wie so oft in solchen Fällen, mag gerade das Zusammenkommen der zwei Männer wandter Bestrebungen für die Wahl der gemeinschaftlichen Forschungsrichtung und für den schlagenden Erfolg bestimmend gewesen sein. Die Mitarbeiterschaft war übrigens nur von kurzer Dauer - es scheinen die zwei Charaktere zu verschieden gewesen zu sein“ (von Smoluchowski, 1917).



Marian Smoluchowski

Smoluchowskis Vergleich der Persönlichkeit von Wróblewski und Olszewski ist sehr originell und soll im Originalzitat niedergeschrieben werden. Man liest:

„Interessant ist überhaupt der Vergleich dieser beiden Persönlichkeiten. Wróblewski war ein Feuergeist, voll Unternehmungslust und kühner Projekte, vielleicht auch etwas herrisches Wesen. In seinem leider so kurzen, 41jährigen [43jährigen] Leben, von dem noch fünf Jahre auszulöschen sind, die er wegen Teilnahme an dem polnischen

Aufstand von 1863 in Rußland und Sibirien in der Verbannung verbringen mußte, hatte er es verstanden, sich aus dürftigen Verhältnissen emporzuarbeiten, auf seinen Studienreisen persönliche Beziehungen zu den bedeutendsten Gelehrten Deutschlands und Frankreichs anzuknüpfen, das physikalische Institut in Krakau einer gründlichen Reform zuzuführen und sich in ganz Europa durch seine Leistungen den Ruf eines ganz erstklassischen Physikers zu erringen.

Olszewski dagegen war ein vollkommener Repräsentant desjenigen Gelehrtentypus, welchen Ostwald [Wilhelm Ostwald (1853 - 1932)] den „Klassiker“ nennt: ein langsam, aber beharrlich und methodisch in einer gehenden Richtung arbeitender Forscher, der nie etwas Unreifes publiziert, nie sich durch andere Probleme, mögen sie auch noch so interessant scheinen, von dem Wege abbringen läßt, welcher ihm dem einmal erwählten Ziele entgegenführt. Charakteristisch ist die Tatsache, daß seine sämtlichen wissenschaftlichen Arbeiten (39 an der Zahl, abgesehen von gelegentlichen Kleinigkeiten) sich auf die Verflüssigung der Gase beziehen. Dieses Gebiet beherrschte er als souveräner Fachmann, andere Gegenstände mochten ihn interessieren, aber sie verlockten ihn nicht.

Dabei verstand er seine Sache wie ein Soldat, welcher von der Picke auf gedient hat. Denn der Mangel an entsprechenden Hilfsarbeitern, geschickten Mechanikern und technischen Hilfsmitteln in Krakau nötigte ihn, selber Metallrehen, Lötten,

Gasblasen u. dergl. zu lernen, und zwar alles das besser zu lernen, als es sonst irgend jemand in Krakau zu tun verstand. Seiner manuellen Geschicklichkeit und seiner experimentellen Intuition verdankte er auch größtenteils seine Erfolge. Die ausgezeichneten Luft- und Wasserstoffverflüssigungsapparate, welche bis heute in- und ausländische Anstalten von dem Krakauer Mechaniker Grodzicki beziehen, sind Kopien der von Olszewski eigenhändig gebauten Apparate. Wieviel Arbeit, wieviel Zeit ging jedoch auf die Überwindung solcher Schwierigkeiten verloren, welche nur durch die lokalen Verhältnisse verursacht waren und von welchen man in ausländischen Forschungsstätten keinen Begriff hat. Wie weit mehr noch hätte dieser Forscher leisten können, wenn ihm reichere Mittel zu Gebote gestanden hätten.

Doch kehren wir zur Schilderung des weiteren Lebenslaufes der beiden Forscher zurück. Nach Auflösung der Mitarbeiterschaft verblieben sie einige Jahre hindurch in regen Wettbewerb, indem sie unabhängig voneinander ihre Arbeiten weiterführten, wobei es ihnen unter anderem gelang, auch den Wasserstoff, wenigstens in dynamischen Zustand zu verflüssigen, bis plötzlich im Jahre 1888 die beklagenswerte Katastrophe erfolgte, welcher Wróblewski zum Opfer fiel, ein durch Umwerfen einer Petroleumlampe hervorgerufener Brand, - und von nun an verblieb Olszewski als alleiniger Repräsentant einer Glanzperiode, auf welchem nicht nur der Ruhm, sondern auch die Pflicht einer Weiterführung jener Arbeiten im bisherigen Sinne lastete“ (von Smoluchowski, 1917).

Wróblewski, Sohn eines Juristen, wurde am 28. Oktober 1845 in Grodno (Litauen/Rußland) geboren, wo er auch die Schule besuchte. Er begann 1862 sein Studium in Kiew wurde aber 1863 nach Sibirien verbannt, nachdem er an der Januar-Revolution in Polen teilgenommen hatte. Nach seiner Amnestie im Jahre 1869 ging er an die Augenklinik von Friedrich Wilhelm Ernst Albrecht von Graefe (1828 - 1870) (siehe → Helmholtz) nach Berlin, um sich am Auge behandeln zu lassen. Er begann mit dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere Physik, in Berlin, wechselte nach Heidelberg und arbeitete ab 1872 unentgeltlich bei dem Physiker Philipp von Jolly (1809 - 1884) in München, wo er 1874 auch mit der Arbeit *Untersuchungen über die Erregung der Electricität durch mechanische Mittel* promovierte. Danach ging Wróblewski von 1875 bis 1876 als Assistent zu August Kundt (1839 - 1894) nach Straßburg, wo er sich habilitierte. Seine Habilitationsschrift lautete: *Die Diffusion der Gase durch absorbierende Substanzen* (Wróblewski, 1876). Als Stipendiat der Krakauer Akademie der Naturwissenschaften ging er nach Paris zu Henri Sainte-Claire Deville (1818 - 1881). In seiner Pariser Zeit unternahm er Studienreisen nach London, Oxford und Cambridge.

Danach begann Wróblewski im Laboratorium von Debray an der Ecole de Normale mit den Untersuchungen über die Hydrate der Kohlensäure. Dabei komprimierte er Gase unter hohem Druck in Glasröhrchen. Durch die Cailletetschen Versuche angespornt, baute Wróblewski einen Kompressionapparat, der eine fünfmal größere Gasmenge fassen konnte als der Apparat von Cailletet. Eigentlich wollte er

mit diesem Apparat die Versuche von Kundt über die Kapillarität unter Druck fortsetzen, versuchte aber Sauerstoff zu komprimieren, wie dies bei den Cailletetschen Versuchen geschah. Olszewski selbst beherrschte die Herstellung von flüssigem Äthylen (Ethen). Diese Erfahrungen brachten beide ein, als sie in Krakau anfangen zusammenzuarbeiten. Sie setzten die Cailletetschen Versuche fort, indem sie das verflüssigte Ethen vor dem Ausströmen mit fester Kohlensäure abkühlten. Dadurch erzielten sie eine tiefere Temperatur, um eine größere Menge Sauerstoff zu komprimieren. Innerhalb kurzer Zeit hatten sie die statische Verflüssigung des Sauerstoffs zustande gebracht. Die Ergebnisse trug Wróblewski am 12. April 1883 vor der Wiener Akademie vor (Olszewski, Wróblewski, 1883).

Danach arbeiteten beide unabhängig voneinander in ihren Instituten, Olszewski mehr in der chemischen Richtung, Wróblewski mehr in die physikalische Richtung. Durch die Ähnlichkeit der Ziele beider war ein Wettkampf entstanden, der durch den Tod von Wróblewski, der an den Folgen von Brandwunden nach Umwerfen einer Petroleumlampe am 19. April 1888 starb. Wróblewski gelang die Berechnung des kritischen Zustandes des Wasserstoffs, indem er die Bestimmung der Isothermen des Wasserstoffs heranzog und damit eine Präzisionsarbeit auf dem Gebiete der Zustandsgleichungen bei tiefen Temperaturen ablieferte. Das Ziel von Olszewski war, den Versuch in größerem Maßstab durchzuführen und die Abkühlung noch tiefer zu bringen als Wróblewski. Wróblewski fand 1885 bei Untersuchungen des Widerstandes des Kupfers bei tiefen Temperaturen bemerkenswerte Ergebnisse und berichtete über weit höhere Leitfähigkeiten als bei Normaltemperatur (Wróblewski, 1885). Die Existenz dieser Supraleitfähigkeit wurde 1911 von Kammerlingh Onnes bestätigt und geklärt (Kammerlingh Onnes, 1915; Körber, 1976).

Michael Faraday (1791 - 1867) begann ab 1821 mit den ersten systematischen Versuchen, Gase mit Kälte und Druck zu verflüssigen. Dazu verwendete er eine bumerangförmig gebogene Glasröhre und füllte in das geschlossene untere Ende eine Substanz, die beim Erhitzen das zu verflüssigende Gas freisetzen sollte. Danach verschloß er die obere Öffnung und stellte die Glasröhre mit dem unteren Ende in heißes Wasser. Dieses bewirkte, daß immer größere Mengen an Gas freigesetzt wurden und der Druck in der Glasröhre immer mehr anstieg, da das Gas sich nur begrenzt ausdehnen konnte. Das andere Ende der Glasröhre tauchte Faraday in ein mit zerkleinertem Eis gefülltes Becherglas. Das Gas war an diesem Ende sowohl hohem Druck als auch niedriger Temperatur ausgesetzt und wurde verflüssigt. Faraday verflüssigte auf diese Weise 1823 erstmals Chlor.

Ab 1845 beschäftigte sich Faraday erneut mit der Verflüssigung der Gase. Dabei arbeitete er mit höherem Druck als bei den früheren Versuchen und benutzte als Kühlmittel eine Mischung von Ether und festem Kohlendioxid. Hierbei konnte er viele Gase verflüssigen. Im Jahre 1845 waren nur sechs Gase bekannt, die sich trotz wiederholter Versuche von Faraday nicht verflüssigen ließen: Wasserstoff, Sauerstoff,

Stickstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoffoxid und Methan. Diese Gase wurden „permanente Gase“ genannt.



Michael Faraday (Grabstein)

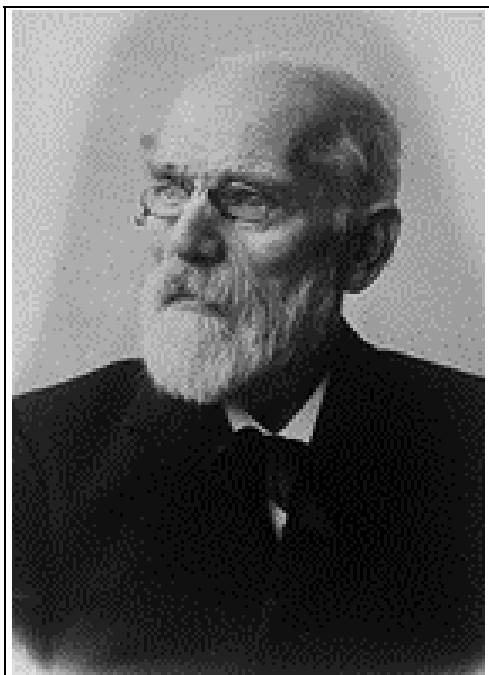
Faraday war überzeugt, daß man die Temperatur weiter erniedrigen mußte, um diese Gase zu verflüssigen. Thomas Andrews begann ab 1856 Untersuchungen über die Konstitution und Eigenschaften von Ozon. Dabei erkannte er, daß dieses ausschließlich aus Sauerstoffatomen (O_3) aufgebaut ist. Ab 1860 begann er mit Versuchen über die Kompressibilität von Gasen. Seine besondere Beobachtung galt dem Phasenübergang flüssig-gasförmig unter verschiedenen Bedingungen. Dabei erkannte er 1863, daß bei Kohlendioxid bei 31 °C und erhöhtem Druck die Trennung zwischen Gas und Flüssigkeit verschwindet. In einem Vortrag formulierte Andrews 1869 die Vermutung, daß die permanenten Gase verflüssigt und auch verfestigt werden könnten. Ebenfalls 1869 definierte er die kritische Temperatur als die Temperatur, oberhalb der ein Gas nicht durch bloße Druckanwendung verflüssigt werden kann (Fischer,

1989).

Johannes Diderik van der Waals (1837 - 1923) stellte 1873 in seiner Dissertation *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand* (Über die Kontinuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes) die Theorie auf, die es ermöglichte, kritische Temperaturen der permanenten Gase zu berechnen und daraus wurde gefolgert, daß diese für den Sauerstoff nicht allzu tief lägen. Diese Gleichung der Wirkung von Kräften zwischen unpolaren Kräften war umstritten, die Existenz solcher Kräfte wurde erst 1908 durch die Verflüssigung von Helium durch Heike Kamerlingh Onnes (1853 - 1926) endgültig bewiesen. Van der Waals erhielt dafür 1910 den Nobelpreis der Physik, Kamerlingh Onnes im Jahre 1913 (Beneke, 1997 b).

Cailletet berichtete 1877 der Pariser Akademie, daß es ihm gelungen sei, Sauerstoff zu einem Gasnebel zu kondensieren (Cailletet, 1877). Pictet konnte, ebenfalls 1877 den Sauerstoff vorübergehend in flüssigem Zustand sehen, was aber nur eine ganz flüchtige Erscheinung war (Pictet, 1877). Cailletet konstruierte eine Kompressionspumpe, um leicht größere Mengen schwer kondensierbarer Gase zu verflüssigen. Dabei benutzte er flüssiges di-Stickstoffmonoxid (Stickoxydul, Lachgas, N_2O) als Kältebad. Vier Jahre später benutzte er mit flüssigem Äthylen (Ethen) ein noch tiefer siedendes Kühlmittel. Mit diesem kühlte er eine dickwandige Glasröhre, in der Sauerstoff unter hohem Druck zusammengepreßt war, auf 103 °C ab. Dabei

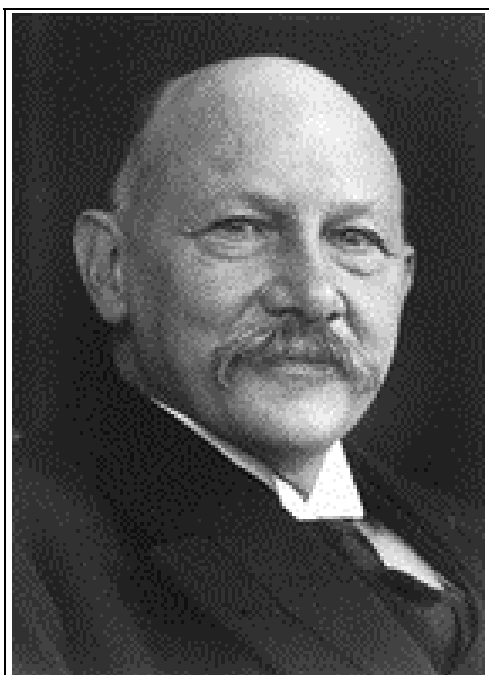
beobachtete er beim plötzlichen Entspannen eine kurze Zeit ein Aufkochen über dem Boden der Röhre (Cailletet, 1882).



Johannes Diderik van der Waals

Olszewski und Wróblewski benutzen bei ihrem Experiment zur Verflüssigung des Sauerstoffs eine Röhre von 18 mm äußerem und 4 mm inneren Durchmesser. Die Temperatur des Äthylenbades wurde mit einem Jollyschen Wasserstoffthermometer bei -136 °C ermittelt. Der Druck in der Glasröhre betrug etwas mehr als 20 at. Der Sauerstoff blieb beim Ablassen des Druckes in der Röhre flüssig, begann unter Normaldruck zu siedeln und verdampfte rasch (Olszewski, Wróblewski, 1883; Kamerlingh Onnes, 1915).

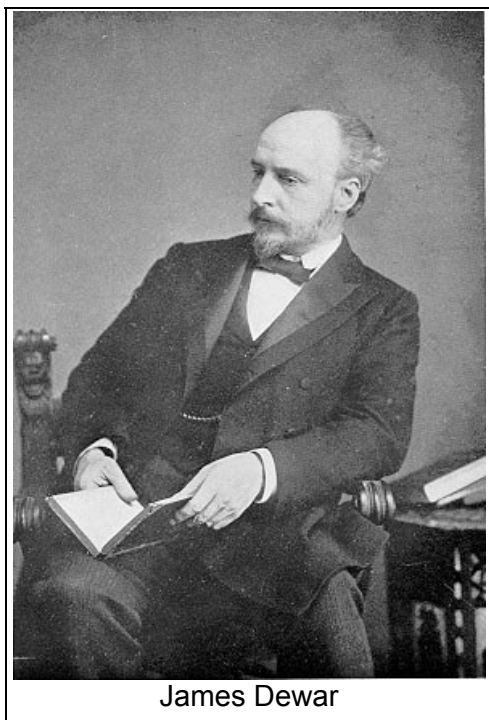
Olszewski war nun bemüht, den verflüssigten Sauerstoff aus der dickwandigen Röhre, in der er unter Druck verflüssigt worden war, zur Kühlung zu verwenden. Dazu mußte ein Weg gefunden werden, das verflüssigte Gas in ein offenes Gefäß abzugießen. An diesem Problem arbeiteten auch andere Forscher. James Dewar (1842 - 1923) gelang es erstmals 1886, geringe Mengen flüssigen Sauerstoffs, in ein offenes Gefäß zu überführen und aufzufangen. Im Jahre 1892 konnte er größere Menge in verspiegelte, doppelwandige evakuierte Gefäße (Dewargefäß) bringen, wo sich das flüssige Gas länger hielt und nur langsam verdampfte. Diese doppelwandigen evakuierten ($< 10^5$ mbar) Gefäße wurden erstmals von Adolf Ferdinand Weinhold (1841 - 1917) (Weinhold-Gefäße) hergestellt und beschrieben (1881), Dewar brachte die Innenverspiegelung an (Silber bzw. Kupfer). Durch das Evakuieren wird wesentlich weniger Wärme abgeleitet.



Heike Kamerlingh Onnes

Olszewski benutzte 1890 flüssigen Sauerstoff als Kältebad für Messungen. Dazu verflüssigte er den Sauerstoff in einem Stahlzylinder, was sehr gewagt war, da man keine Erfahrungen über die Eigenschaften des Stahls bei tiefen Temperaturen hatte. Der Zylinder war in flüssigen Äthylen getaucht. Durch einen Hahn am Boden floß der unter hohem Druck stehende verflüssigte Sauerstoff (30 bis 100 ml vor dem Ausströmen) in einen durch mehrere Glaswände geschützten dünnwandigen Becher, wo er unter atmosphärischen oder

verminderten Druck verdampfte. Der Sauerstoff blieb bei den tiefsten Temperaturen,



James Dewar

die Olszewski erreichen konnte, noch flüssig, so daß er ihn als Kältebad verwenden konnte. Daher konnte er die kritischen Daten bestimmen (1891). In einer dickwandigen Glasröhre, die in flüssigen Sauerstoff auf -210 °C abgekühlt war, wurde Wasserstoff auf einen hohen Druck (bis 100 at) komprimiert und plötzlich entspannt. Blieb man dabei mit dem Anfangsdruck oberhalb eines gewissen Wertes, so fiel dieser auf einen vom Anfangsdruck unabhängigen Druck, der nach einiger Zeit konstant blieb. Diesen Druck nahm Olszewski als kritischen Druck an. Bei den 1895 durchgeführten Versuchen zur Bestimmung der kritischen Temperatur des Wasserstoffs befand sich ein auf ein Glimmerkreuz ausgespannter Platindraht innerhalb eines Expansionsgefäßes.

Aus dem Widerstand, den der Draht bei der

Expansion auf den kritischen Druck bzw. atmosphärischen Druck annahm, wurde die kritische Temperatur bzw. der Siedepunkt des Wasserstoffs abgeleitet. Obwohl diese Daten ungenau waren, hatten sie eine große Bedeutung für die annähernde Berechnung der Bedingungen, unter denen Wasserstoff verflüssigt werden konnte. Später hat Olszewski, als er über flüssigen Wasserstoff verfügte, die alten Daten durch neuere genauere ersetzen können (Kamerlingh Onnes, 1915).

Carl Paul Gottfried von Linde (1842 - 1934), drittes von neun Kindern eines Pfarrers interessierte sich schon in der Jugend besonders für technische Dinge. Er studierte von 1861 bis 1864 am Polytechnikum in Zürich u. a. bei dem Physiker Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 - 1888), dem Ingenieur und Technikwissenschaftler Gustav Anton Zeuner (1828 - 1907) und dem Technikwissenschaftler Franz Reuleaux (1829 - 1905), wobei er sich umfassende Kenntnisse der Thermodynamik erwarb. Da Linde sich an Studentenunruhen beteiligte, konnte er das Studium nicht abschließen, erhielt aber eine Volontärstelle in der Lokomotivenfabrik Borsig in Berlin. Bereits 1866 leitete er das technische Büro einer neugegründeten Lokomotivenfabrik in München. Als 1868 die Polytechnische Schule in München begründet wurde, erhielt Linde eine Berufung als außerordentlicher Professor für Maschinenlehre. Hier führte er bei der Lehre von den Wärmekraftmaschinen erstmals auch die Theorie der Kältemaschinen ein und konnte die Einrichtung eines Maschinenlaboratoriums durchsetzen. Er bildete eine Reihe von Ingenieuren aus, unter ihnen war der spätere Motorenbauer Rudolf Christian Karl Diesel (1858 - 1913). Durch eine Preisaufgabe angeregt, stellte Linde 1871 in einer Arbeit *Verbesserte Eis- und Kühlmachine*, eine Maschine mit einer wesentlichen Erhöhung des Wirkungsgrads vor.

Mit der Hilfe eines Münchners Brauereibesitzers konnte er in einer Augsburger Maschinenfabrik seine erste Kältemaschine herstellen lassen. Als Kühlmittel setzte er dabei Methylether ein, bei den weiteren Modellen Ammoniak. Linde gab 1879 seine Lehrtätigkeit auf und gründete in Wiesbaden Lindes Eismaschinen AG, deren bewährte Kühlmaschinen einen reißenden Absatz fanden. Linde forschte weiter an seinen Kühlsystemen und nutzte dabei den *Joule-Thomson-Effekt* aus (Dietrich, 1992).



James Prescott Joule

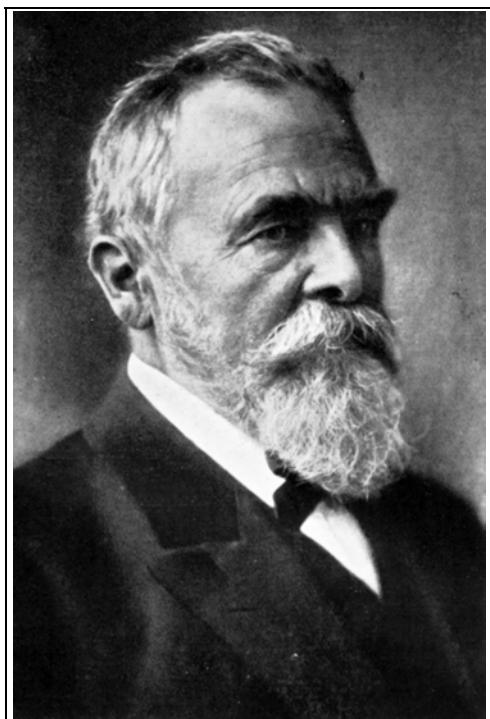
Der Physiker James Prescott Joule (1818 - 1889) kam 1847 in ein freundschaftliches Verhältnis zu dem Professor für theoretische Physik Sir William Thomson (ab 1892 Lord Kelvin of Largs) (1824 - 1907) in Glasgow. Beide beobachteten 1852 erstmals den nach ihnen benannten Effekt, der sich in der Abkühlung eines realen Gases äußert, wenn dieses von höherem auf niedrigen Druck entspannt wird, z. B. beim Expandieren durch poröse Schichten, Düsen oder Drosselventile. Bei dieser Gasentladung tritt kein Wärmeaustausch mit der Umgebung auf, die Zustandsänderung verläuft adiabatisch. Die Abkühlung tritt also zu Lasten des entspannten Gases ein, das in thermodynamisch günstigen Fällen bis zur Verflüssigung abgekühlt werden

kann. Ausgegangen waren Joule und Thomson von den um 1802 durchgeführten grundlegenden Versuchen von Joseph Louis Gay-Lussac (1778 - 1850) über die Wärmeausdehnung von Gasen (Joule, Thomson, 1852).

Linde führte das Gegenstromprinzip ein, wobei abgekühltes Gas an frischem Gas vorbeiströmt und dieses vorkühlt. Dieses Gegenstromprinzip wurde 1857 erstmals von Werner von Siemens (1816 - 1892; geädelt 1888) beschrieben. Das Gas wird also erst in einem Kompressor verdichtet, gekühlt und wieder auf Atmosphärendruck gebracht. Das entspannte und abgekühlte Gas wird wieder in den Kompressor zurückgeleitet, kühlt dabei das von dort kommende Gas und durchläuft den Kreislauf von neuem, bis schließlich bei der Entspannung eine Verflüssigung einsetzt (*Linde-Verfahren*).

Im Jahre 1895 wurden in einer besonderen Forschungs- und Versuchsanstalt in München erstmals eine größere Menge Luft (drei Liter flüssige Luft pro Stunde) nach diesem Verfahren verflüssigt (Linde, 1895/96). Dies eröffnete den Weg für Tieftemperaturuntersuchungen sowie die Trennung der Luftbestandteile durch fraktionierte Destillation, so daß man z. B. Sauerstoff für autogenes Schweißen gewinnen oder flüssige Luft als Oxidationsmittel in Sprengpatronen oder Raketentriebwerke einsetzen konnte. Linde baute 1901 eine Anlage zur Herstellung von flüssigem Sauer-

stoff und Stickstoff. 1907 konnte er in München eine großtechnische Anlage zur Herstellung von Wasserstoff einweihen. Seine Unternehmen hatten lange Zeit eine Monopolstellung und warfen große Gewinne ab (Dietrich, 1992).



Carl von Linde

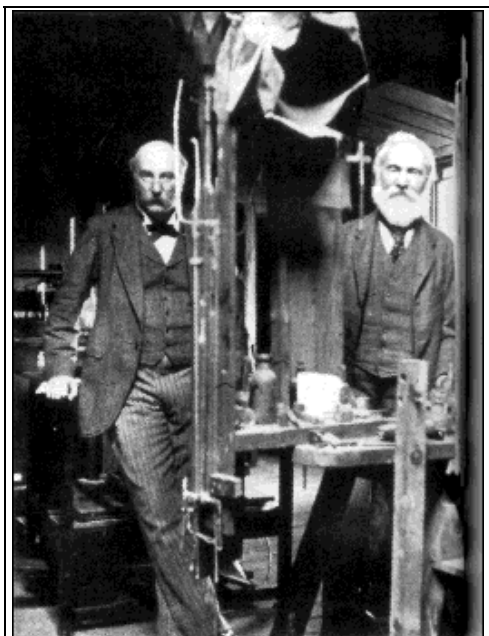
Das von Linde entwickelte Verfahren griff James Dewar auf und probierte es an Wasserstoff aus. Dabei gelang ihm 1898 die Verflüssigung von Wasserstoff bei einer Temperatur von 20 Kelvin (Dewar, 1898a, b). Ein Jahr später erhielt Dewar festen Wasserstoff, indem er flüssigen Wasserstoff unter Vakuum abdampfte und dabei die bis dahin niedrigste Temperatur von 14 Kelvin erzeugte (Dewar, 1899).

Am 13. August 1894 gab William Ramsay (1852 - 1916; Sir seit 1902) bekannt, daß er erstmals auf Anregung von John William Strutt (ab 1873 Lord Rayleigh) (1842 - 1919) das Edelgas Argon (griech.: träge) hergestellt und nachgewiesen hatte. Rayleigh war aufgefallen, daß chemisch reiner Stickstoff eine Dichte von 1.2505 g/l, aus Luft gewonnener Stickstoff jedoch eine Dichte von 1.2521 g/l besaß. Daraus schloß er, daß in

dem aus Luft gewonnenen Stickstoff ein schwereres Gas anwesend sein mußte. Da er dafür keine schlüssige Erklärung fand, schrieb er einen Brief an die Zeitschrift *Nature* und hoffte auf Vorschläge. Ramsay griff das Problem auf und wiederholte einen Versuch der eigentlich schon auf Henry Cavendish (1731 - 1810) um 1766 zurückging und hielt winzige kleine Gasbläschen zurück, die er erhitzte und mit spektroskopischen Methoden untersuchte. Dabei entdeckte er Wellenlängen, die man bisher bei keinem Element gefunden hatte, und ordnete sie dem Argon zu (Rayleigh, 1894; Ramsay, Rayleigh, 1895; Beneke, 1997a).

Ramsay entdeckte 1895 in dem Mineral Cleveit als nächstes Edelgas das Helium. Das zu den Uraniniten mit diadochen Vertretungen (Y, Er, Ce, Th, Ar, He) gehörende Mineral hatte Nordenskiöld 1878 erstmals beschrieben. Helium war bereits 1868 von dem französischen Astronomen Pierre Jules César Janssen (1824 - 1907) beim Auswerten von Spektren der Sonneneruptionen entdeckt worden. Der britische Astronom Joseph Norman Lockyer (1836 - 1920), hatte eine Methode entwickelt, Spektren von Sonneneruptionen auch ohne Sonnenfinsternis zu machen, indem er Licht vom Rand der Sonne durch ein Prisma schickte. Er hatte eine Linie entdeckt, die er zunächst nicht zuordnen konnte und nannte sie *D₃-Linie*. Nachdem er von Janssens gleichzeitiger Entdeckung erfahren hatte, war die *D₃-Linie* für Lockyer der Beleg eines bisher unbekanntes Elementes. Dieses erhielt den Namen Helium (griech.: helios = Sonne). In der Folgezeit wurden in astronomischen Licht-

quellen verschiedene andere unbekannte Spektrallinien entdeckt und andere neue Elemente postuliert. Helium blieb jedoch das einzige, das wirklich, wenn auch erst 1895 nachgewiesen werden konnte. L. Palmieri fand dieselbe Linie 1882 im Spektrum der Vesuv-Lava (Janssen, 1886; Lockyer, 1868; Palmieri, 1882; Ramsay, 1895).



William Ramsay and Lord Kelvin

Nach der Entdeckung der Edelgase Argon und Helium wurde Ramsay durch das noch nicht vollständige Periodensystem der Elemente veranlaßt, nach weiteren Elementen der Edelgasgruppe zu suchen. Durch Zuhilfenahme des *Linde-Verfahrens* zur Verflüssigung von Gasen konnte er mit seinem Mitarbeiter Morris William Travers (1872 - 1961) als weiteren Bestandteil der Atmosphäre das Element Nr. 36, das Krypton nachweisen (Ramsay und Travers, 1898 a, b, c). Weiterhin fand er bei der Fraktionierung von 11 cm³ flüssigem Argon in den leicht flüchtigen Anteilen das Element Nr. 10, das Edelgas Neon (Ramsay und Travers, 1898 d, e; Ramsay, 1898). In den schwer flüchtigen Anteilen von Rohkrypton bei der Fraktionierung konnten sie das letzte

stabile Edelgas nachweisen, Element Nr. 54, das Xenon (Ramsay und Travers, 1898 f, g; Ramsay, 1898).

Olszewski hat großen Anteil an Lösung der von Faraday gestellten Aufgabe alle Gase zu verflüssigen. Nach der Verflüssigung von Wasserstoff durch Dewar arbeitete er vermehrt mit diesem verflüssigten Gas. Auch die Verflüssigung von Helium reizte ihn, besonders als ihm Ramsay 1896 die eben entdeckten Gase Argon und Helium zur Untersuchung sandte. Olszewski konnte das Helium trotz Anwendung aller Hilfsmittel nicht verflüssigen. Er schloß daraus, daß Helium eine so niedrige kritische Temperatur und so geringen kritischen Druck besaß, daß alle bisherigen Verfahren versagten (Olszewski, 1896). Die Mittel seines Laboratoriums, nach dem Linde-Verfahren zu arbeiten, und die Mengen Helium, die er besaß, reichten zur Verflüssigung nicht aus. Erst im Kältelaboratorium in Leiden konnte Heike Kamerlingh Onnes im Jahre 1908 das Helium verflüssigen. Dort wurde auch die führende Rolle auf dem Gebiete der tiefen Temperaturen übernommen.

Olszewski beschäftigte sich weiterhin mit den Eigenschaften von Körpern bei tiefen Temperaturen, der Bestimmung einer großen Anzahl von Siede- und Erstarrungspunkten, kritische Daten, sowie Dampfspannungen und Dichten flüssiger Stoffe (Olszewski, 1887, 1895). Weiterhin publizierte er über den Inversionspunkt des Joule-Kelvin-Effekts (Olszewski, 1902; 1907). Olszewskis bekanntester Schüler war Tadeusz Estreicher (1871 - 1952) (siehe → Estreicher).

Die Ärmlichkeit der Mittel und der Mangel an Fachkräften war eines der größten Hindernisse, welches die volle Entfaltung von Olszewskis Fähigkeiten stark hemmte. Er blieb sein Leben lang Junggeselle. Eine seiner wenigen Liebhabereien war die Blumenzucht, wenn er sie auch später aufgab. Er wohnte und arbeitete im Gebäude des chemischen Instituts und hielt dort Vorlesungen. So konnte es vorkommen, daß er mehrere Monate hindurch nicht ausging. In den letzten Jahren war man von Olszewski gewohnt, daß er Prüfungen und Fachsitzungen in seiner Wohnung abhielt. Viele hielten ihn für einen Sonderling und eingebildeten Kranken, doch sollte sich zeigen, daß sein Leiden auf Wirklichkeit beruhte. Im November des Jahres 1914 war sein Zustand recht bedenklich, doch im Winter erholte sich Olszewski wieder. Ab März 1915 verschlechterte sich sein Zustand wieder. Man fand ihn am 25. März tot in seinem Bette auf. Daneben lag ein Zettel mit eigenhändig systematischen Aufzeichnungen über seinen Zustand und seine Krankengeschichte. Mit Bleistift schrieb er mit ruhiger Schrift als letzten Satz:

„Wie es scheint, ist es der Tod, der kommt“

(Kammerlingh Onnes, 1915; von Smoluchowski, 1917; Körber, 1974; Ciok, 1992).

Literatur

Beneke K (1997 a) Lord Rayleigh (ab 1873), Baron John William Strutt (1842 - 1919). In: Lagaly G, Schulz O, Zimehl R (Hrsg) Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von Klaus Beneke. Steinkopff Verlag, Darmstadt: 533

Beneke K (1997 b) Van der Waals, Johannes Diderik (1837 - 1923). In: Lagaly G, Schulz O, Zimehl R (Hrsg) Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von Klaus Beneke. Steinkopff Verlag, Darmstadt: 539

Cailletet L (1877) Compt Rend 85: 1213

Cailletet L (1882) Compt Rend 94: 1224

Ciok Z (1992) Olszewski, Karol (1846 - 1915). In: Wußing H L (Hrsg) Fachlexikon abc Forscher und Erfinder. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main: 437-438

Dewar J (1898 a) Proc Roy Soc [London] 14: 129

Dewar J (1898 b) J Chem Soc 73: 528

Dewar J (1899) Ann Chim Phys 18: 145

Dietrich H (1992) Linde, Carl von. In: Wußing H L (Hrsg) Fachlexikon abc Forscher und Erfinder. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main: 370

- Fischer A (1989) Andrew, Thomas (1813 - 1885). In: Pötsch W R (Hrsg) Lexikon bedeutender Chemiker. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main: 13
- Janssen P J C (1868) Compt Rend 67: 838
- Joule J P, Thomson W (1852) Phil Mag 4: 481
- Kamerlingh Onnes H (1915) Karol Olszewski †. (29. Januar 1846 - 25. März 1915). Chemiker Ztg 39: 517-519
- Körber H G (1974) Olszewski, Karol Stanislaw. In: Gillispie Ch C (ed) Dictionary of Scientific Biography. American Council of Learned Societies, Charles Scribner's Sons, New York 10: 206-207
- Körber H G (1976) Wróblewski, Zygmunt Florenty von. In: Gillispie Ch C (ed) Dictionary of Scientific Biography. American Council of Learned Societies, Charles Scribner's Sons, New York 14: 522-523
- Linde C (1895/96) DRP 88 824
- Lockyer J N (1868) Proc Roy Soc [London] 17: 91
- Olszewski K, Wróblewski Z (1883) Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds. Ann Physik u Chem 3. F 20: 243-257
- Olszewski K (1887) Ueber die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffs und Stickstoffs. Ann Physik u Chem 3. F 31: 58-74
- Olszewski K (1895) Bestimmung des kritischen- und der Siedetemperatur des Wasserstoffs. Ann Physik u Chem 3. F 56: 133-143
- Olszewski K (1896) Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen. Ann Physik u Chem 3. F 59: 184-192
- Olszewski K (1902) Experimentelle Bestimmung der Inversionstemperatur der Kelvinschen Erscheinung. Ann Physik 4. F 7: 818-823
- Olszewski K (1907) On the temperature of inversion of the Joule-Kelvin-Effect for air and nitrogen. Phil Mag 6th ser. 13: 722-724
- Palmieri L (1882) Gazz Chim Ital 12: 556
- Pictet R (1877) Compt Rend 85: 1214
- Pötsch W R (1989) Olszewski, Karol Stanislaw (1846 - 1915). In: Pötsch W R (Hrsg) Lexikon bedeutender Chemiker. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main: 328
- Ramsay W, Rayleigh J W (1895) Argon, a new constituent of the atmosphere. Proc Roy Soc [London] 57: 265
- Ramsay W (1895) Proc Roy Soc [London] 58: 65
- Ramsay W (1898) Ber Dtsch Chem Ges 31: 3111
- Ramsay W, Travers M W (1898 a) Proc Roy Soc [London] 63: 405
- Ramsay W, Travers M W (1898 b) Z Physikal Chem 26: 362
- Ramsay W, Travers M W (1898 c) Compt Rend 126: 1610
- Ramsay W, Travers M W (1898 d) Proc Roy Soc [London] 63: 437
- Ramsay W, Travers M W (1898 e) Z Physikal Chem 26: 564
- Ramsay W, Travers M W (1898 f) Proc Roy Soc [London] 64: 183
- Ramsay W, Travers M W (1898 g) Chem News 78: 154

Rayleigh J W (1894) On an anomaly encountered in determination of the density of nitrogen gas. Proc Roy Soc [London] 55: 340

Smoluchowski von M (1917) Karl Olszewski - ein Gelehrtenleben. Naturwiss 5: 738-740

Wróblewski Z (1876) Die Diffusion der Gase durch absorbierende Substanzen. Habilitationsschrift, Straßburg

Wróblewski Z (1885) Ueber den electrischen Widerstand des Kupfers bei den höchsten Kältegraden. Ann Physik u Chem 3 F 26: 27-31

Weitere Publikationen von Karol Stanislaw Olszewski

Olszewski K (1888) Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. Ann Physik u Chem 3. F 33: 570-575

Olszewski K (1889) Bestimmung des Siedepunkts des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Aethylens. Ann Physik u Chem 3. F 337-340

Olszewski K (1895) Liquefaction of gases. Phil Mag 5th ser. 39: 188-213

Olszewski K (1903) Ein neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs. Ann Physik 4. F 12: 196-201

Olszewski K (1905) Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs. Ann Physik 4. F 17: 986-993

Olszewski K (1905) Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen. Ann Physik 4. F 17: 994-998

Weitere Publikationen von Zygmunt Florenty von Wróblewski

Wróblewski Z (1877) Ueber die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigem, festflüssigen und festen Körpern verbreiten. Ann Physik u Chem 3 F 2: 481-513

Wróblewski Z (1879) Ueber die Natur der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten unter hohen Drucken. Ann Physik u Chem 3 F 8: 29-52

Wróblewski Z (1882) Untersuchungen über die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten unter hohen Drucken. Ann Physik u Chem 3 F 17: 103-128

Wróblewski Z (1883) Untersuchungen über die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten unter hohen Drucken. Ann Physik u Chem 3 F 18: 290-308

Wróblewski Z (1883) Ueber das specifische Gewicht des Sauerstoffs. Ann Physik u Chem 3 F 20: 860-870

Wróblewski Z (1885) Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel. Ann Physik u Chem 3 F 25: 371-407

Wróblewski Z (1885) Ueber das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft. Ann Physik u Chem 3 F 26: 134-144

Wróblewski Z (1885) Ueber den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs etc. Sitzungsber Akad Wiss Wien, Math phys Kl 91 Band 2: 667-711

Wróblewski Z (1886) Ueber die Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustand der Materie durch Isopyknen. Ann Physik u Chem 3 F 29: 428-451

Wróblewski Z (1886) Über die Condensation der schwer coërciblen Gase. Sitzungsber Akad Wiss Wien, Math phys Kl 92 Band 2: 639-651

