

Die Anlage für flüssigen Wasserstoff an der Universität Zürich*

Von KLAUS CLUSIUS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Aufgabe der Anlage

Während sich die Verwendung von flüssiger Luft bei vielen Arbeiten mit rein chemischer Zielsetzung schon weitgehend durchgesetzt hat, ist dies mit flüssigem Wasserstoff noch nicht der Fall. Dabei lassen sich manche chemische Untersuchungen bei Benützung von flüssigem Wasserstoff einfacher, rascher und genauer durchführen als ohne dieses Kühlmittel.

1. Die Reindarstellung der Wasserstoffisotope (H_2 , HD und D_2) sowie ihrer Ortho- und Para-Modifikationen wird durch flüssigen Wasserstoff teils erleichtert, teils überhaupt erst möglich.

2. In ausgedehnten Apparaturen (die gesamte Rohrlänge der Zürcher Trennrohranlage für gasförmige Isotope beträgt $\frac{1}{4}$ km) können außer Helium, Wasserstoff und Neon alle Gase selbst bei kleiner Konzentration an beliebiger Stelle quantitativ gesammelt werden, wenn mit flüssigem Wasserstoff gekühlt wird. Hilft man noch mit Adsorptionskohle nach, so werden auch He, H_2 , D_2 und Ne restlos gewinnbar.

3. Helium, Wasserstoff und Neon lassen sich bei che-

mischen Umsetzungen als indifferente Trägergase benutzen und durch flüssigen Wasserstoff wieder abtrennen, während gasförmige Reaktionsprodukte quantitativ ausgefroren werden, die wie N_2 , CO, O_2 , CH_4 , NO u. dgl. bei kleinem Partialdruck durch flüssige Luft nicht mehr erfaßbar sind.

4. Zahlreiche Probleme der Phasenlehre, der optischen und elektrischen Eigenschaften, des mechanischen Verhaltens und der Wärmeleitung von metallischen und plastischen Werkstoffen lassen sich mit flüssigem bzw. festem Wasserstoff bis 10° abs. hinab bearbeiten.

5. Die Verflüssigungsanlage liefert extrem reinen Wasserstoff (99,99% H_2) bis 250 atü als Nebenprodukt, was für viele chemische Arbeiten willkommen ist. Durch Kondensation und nachfolgende Verdampfung von reinem Wasserstoff werden ohne einen Zusatzkompressor Drucke bis zu 1000 atü für Hydrierversuche und ähnliche Aufgaben erreichbar.

6. Weiter können kalorische Daten wie der Entropieverlauf und der Energieinhalt chemischer Verbindungen zur Berechnung von Gleichgewichten mit großer Genauigkeit erhalten werden; zur Erlangung dieser Daten bleibt die Abkühlung mit flüssiger Luft stets unzureichend, während eine Kühlung mit flüssigem Helium in den meisten Fällen unnötig ist.

* Vorgetragen auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg am 1. März 1953.

7. Falls es dennoch notwendig erscheint, kann schließlich flüssiges Helium in kleinerem Maßstabe nach dem SIMONSchen Expansionsverfahren von festem Wasserstoff aus erhalten werden. Die so gewinnbaren Mengen reichen in vielen Fällen zur Erforschung der Supraleitung, der Molwärme chemischer Verbindungen, der Elektronenwärme der Metalle, des Kristall-Para- und Ferromagnetismus und für ähnliche Aufgaben aus.

Aufbau der Anlage

Zur Erschließung der genannten Arbeitsmöglichkeiten wurde eine Wasserstoffverflüssigung an der Universität Zürich eingerichtet. Beim Bau einer solchen Anlage sind anzustreben: eine kurze Anlaufzeit, ein ökonomischer Verbrauch des zur Vorkühlung dienenden flüssigen Stickstoffs, die Verwendung ungereinigten, technischen Bombenwasserstoffs und stete Betriebsbereitschaft bei einfacher Bedienung.

Die *kurze Anlaufzeit* wird durch Wahl geeigneter Wärmeaustauscher, die geringes Gewicht mit großer Austauschfläche vereinen, und durch passende Gasführung während der Abkühlungsperiode erreicht. Als Wärmeaustauscher sind teils Gegenströmer nach HAMPSON, teils Kreuzgegenströmer vorgesehen, bei denen gewichtsmäßig fast nur der Hochdruckteil in Rechnung tritt. Durch zwei Umwegleitungen werden während der Abkühlung die unter dem Vorkühler liegenden Gegenströmer hinsichtlich ihrer Eigenschaft des Wärmeaustausches lahmgelegt; ein Teil des dabei austretenden kalten Wasserstoffs kühlt zugleich die Transportgefäße für flüssigen Wasserstoff vor.

Zur *Vorkühlung* wird aus Sicherheitsgründen ausschließlich flüssiger Stickstoff verwendet, der dicht über seinem Tripelpunkt (63°K) siedet. Der Wasserstoff wird dadurch bis 65°K vorgekühlt. Der Wärmeinhalt des verdampfenden Stickstoffs wird durch Wärmeaustauscher zurückgewonnen.

Erfahrungsgemäß muß der zur Verflüssigung kommende Wasserstoff rein sein. Gewöhnlich wird der Wasserstoff im Hochdruckteil bei tiefer Temperatur durch Adsorptionsmittel von gasförmigen Beimengungen befreit. Dieses Vorgehen bringt verschiedene Nachteile:

1. Wegen des starken Einflusses der VAN DER WAALSschen Kräfte bei tiefer Temperatur und hohem Druck ist die Konzentration gasförmiger Verunreinigungen im Hochdruckwasserstoff ein Mehrfaches ihres gewöhnlichen Sättigungsdruckes.

2. Der Wasserstoff hat bei 65°K und 150 atü etwa 80% der Flüssigkeitsdichte und kommt bei dieser hohen Konzentration mit den ausgefrorenen Verunreinigungen in engste Berührung; dadurch wird die Explosionsgefahr erhöht, wenn gelegentlich größere Sauerstoffmengen im Kondensat auftreten sollten.

3. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungen ist im Gas bei tiefer Temperatur und hohen Drucken gering. Die Größe der Reiniger darf also nicht unter

einem gewissen Mindestmaß liegen, um sie wirksam zu machen. Dadurch wird ein höherer Verbrauch an flüssigem Stickstoff für die erste Abkühlung und ein laufender weiterer Verbrauch für die am Adsorbens eintretende Ortho-Para- H_2 -Katalyse nötig.

4. Adsorptionsreiniger verlangen zusätzliche Wartung durch Ausheizen zwischen den Verflüssigungen.

Wegen dieser Mißstände wurde zur Reinigung des käuflichen technischen Bombenwasserstoffs ein neuer Weg beschritten¹: Der auf 1,5 ata entspannte und auf 65°K vorgekühlte Rohwasserstoff wird in einem als Reiniger ausgebildeten Gegenströmer weiter auf etwa 40°K abgekühlt, wobei sich alle gasförmigen Verunreinigungen in fester Form abscheiden, darauf wieder auf 65°K erwärmt und kalt mit dem unverflüssigt gebliebenen Anteil des Kreislaufwasserstoffs vermischt. Bei dieser Niederdruckreinigung treten nur Dichten des Wasserstoffs von maximal 1,3% der Flüssigkeitsdichte auf, der Diffusionskoeffizient hat 100mal größere Werte als bei 150 Atm Druck, so daß der Reiniger verhältnismäßig klein sein kann, die Abscheidung erfolgt wirklich beim Sättigungsdruck der Verunreinigungen, der selbst für Stickstoff bei 40°K vernachlässigbar ist, die Ortho-Para-Katalyse und der mit ihr verbundene Stickstoffverbrauch fallen weg und ein Ausheizen des Reinigers ist unnötig, da die abgeschiedenen Kondensate später von selbst rückstandslos verdampfen.

Diese Maßnahme verbürgt ferner die stete *Betriebsbereitschaft* bei einfacher Bedienung, da die Reinigung des Wasserstoffs gleichzeitig mit der Verflüssigung erfolgt.

Der Verflüssiger

Der nach diesen Gesichtspunkten gänzlich aus Metall konstruierte Verflüssiger ist zur Verminderung der Strahlungsverluste außen versilbert. Er hängt in einem mit blankem Kupferblech ausgekleideten Stahlmantel, der mit einer Silikon-Öl-Diffusionspumpe und einer zwei-stufigen rotierenden Ölpumpe während der Verflüssigung dauernd hoch evakuiert wird. Er wird mit Wasserstoff von 160 atü gespeist, den ein 23-m^3 -Spezialkompressor der Firma Hofer, Mülheim/Ruhr, verdichtet. Die Wasserstoffmenge wird auf der Niederdruckseite nach dem Vorbild des Leidener Kältelabors durch zwei Gasbehälter mit je 1 m^3 Fassungsvermögen geregelt, von denen der eine an der Ansaugleitung des Kompressors liegt, während der andere den verdampfenden flüssigen Wasserstoff aus den Vorrats- und Versuchsgefäßen aufnimmt. Dadurch werden Pulsationen des Drucks in den Kryostaten vermieden, die von dem stoßweisen Arbeiten der Ventile in der Ansaugstufe des Kompressors herrühren, ein genaues Messen unmöglich machen und eine beschleunigte Verdampfung des Kühlmittels bewirken. Durch einen

¹ Dasselbe Prinzip wurde erstmals mit gutem Erfolg bei einem 1938 in München gebauten Verflüssiger angewendet, dessen spezielle Konstruktion aber bisher nicht veröffentlicht wurde.

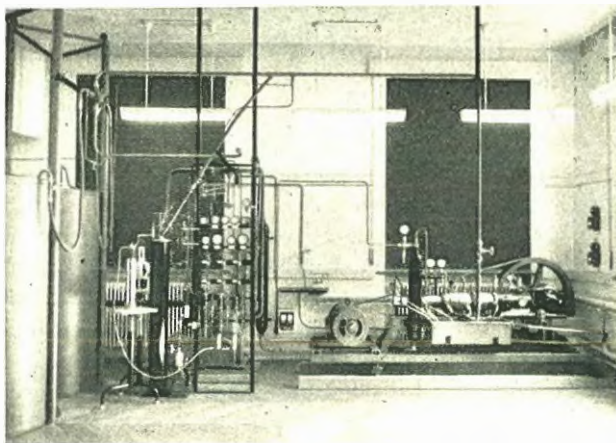


Abb. 1. Ansicht der Anlage zur Gewinnung von stündlich 7 Liter flüssigem Wasserstoff im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

Umschalthahn kann mit einem Handgriff die Rolle der beiden Gasbehälter vertauscht werden.

Die auf Abb. 1 gezeigte Anlage ist in einem eigens dafür geschaffenen Laboratorium mit Entlüftung an der Decke und mit reichlicher Installation für Gas, Wasser und Strom untergebracht. In die armierte Betondecke sind Jordahl-Schienen eingegossen, an denen größere Apparaturen, Leitungen und Montagegerüste frei aufgehängt werden können.

Arbeitsweise der Anlage

Etwa 10 Minuten nach dem *Anfahren* ist die Temperatur am Entspannungsventil auf 100°K gesunken, und nach weiteren 3–5 Minuten setzt die Verflüssigung ein. Alle 15–20 Minuten wird der verflüssigte reine Wasserstoff, der frei von jeder Trübung ist, in gläserne 5-Liter-Transportgefäße mit Leidener Hauben abgelassen. Wird diesen kein flüssiger Wasserstoff entnommen, so ist der Inhalt erst nach 60 Stunden völlig verdampft.

Die *thermodynamische Bilanz* der Anlage ist recht günstig, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Verflüssigungsdruck	160 kg/cm ²
Vorkühltemperatur	65°K
Ansaugleistung	2,05 kg H ₂ /Std.
Verflüssigte Menge/Std. = 7,05 Liter =	0,50 kg H ₂ /Std.
Verflüssigte Menge des angesaugten H ₂ /Std.	= 24,4 %
Nutzeffekt η	94,5 %
N ₂ -Bedarf zum Anfahren	3,5 kg
N ₂ -Bedarf stationär (Reiniger ausgeschaltet)	0,75 kg/Liter fl. H ₂
N ₂ -Bedarf stationär (Reiniger eingeschaltet)	0,78 kg/Liter fl. H ₂
Temperaturdifferenz	
am warmen Ende (H ₂ -Ast)	1°C
(Reiniger ausgeschaltet) (N ₂ -Ast)	2°C
Temperaturdifferenz	
am warmen Ende (H ₂ -Ast)	4°C
(Reiniger eingeschaltet) (N ₂ -Ast)	3°C
Anlaufzeit bis zum Einsetzen der Verflüssigung	13–15 Min.

Wird mit sauberem, zuvor schon verflüssigt gewesenen Wasserstoff gefahren, so kann der Reiniger ausgeschaltet werden. Der Verbrauch an flüssigem Stickstoff ist dann pro Liter H₂ um 30 g kleiner, als wenn bei Verwendung von technischem Bomben-H₂ der Reiniger eingeschaltet ist. Dieser unerhebliche Mehrbedarf ist vor allem auf den um 25% größeren Energieumsatz in den H₂-Wärmetauschern bei eingeschaltetem Reiniger zurückzuführen.

Die Errichtung der Anlage wurde durch einen außerordentlichen Kredit des Kantons Zürich zum Ausbau des Laboratoriums, sowie durch Mittel der Eidgenössischen Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung und das Entgegenkommen der Firma Gebrüder Sulzer, Winterthur, und der Schweizerischen Metallwerke Selve & Co., Thun, ermöglicht, wofür auch hier gedankt sei.