

Wasserstoff - chemisch und physikalisch

Zweite Vorlesung der Ringvorlesung
im Wintersemester 09/10

Prof. Rainer Stich stich@imn.htwk-leipzig.de

21. 10. 2009

Wasserstoff - chemisch und physikalisch

1 Vorkommen

2 Zur Geschichte des Wasserstoffs

3 Physikalische Eigenschaften

4 Chemische Eigenschaften und Reaktivität

5 Herstellung

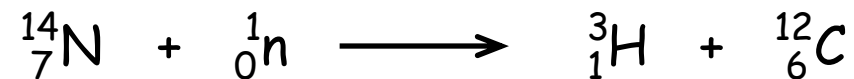
6 Verwendung

1 Vorkommen

- **Urelement des Universums** ca. 90 % aller Atome
ca. 75 der Gesamtmasse
- **Sonne** ca. 80 % aller Atome
ca. 50 % der Gesamtmasse
- **Erdoberfläche** Ozeane, Erdkruste, Atmosphäre
ca. 15 % aller Atome
ca. 0,9 der Gesamtmasse
- **Vorkommen** Auf der Erde fast ausschließlich
in gebundener Form
Wasser, Kohlenwasserstoffe, Biomasse

- **Irdische Häufigkeit der Wasserstoffisotope**

${}^1_1\text{H}$	leichter Wasserstoff	Protium	99,99 %
${}^2_1\text{H}$ (D)	schwerer Wasserstoff	Deuterium	0,015 %
${}^3_1\text{H}$ (T)	überschwerer Wasserstoff	Tritium (β -Strahler)	10^{-15} %



$$t_{1/2}({}^3_1\text{H}) = 12,32 \text{ Jahre}$$

2 Zur Geschichte des Wasserstoffs

- **Entdeckung des Wasserstoffs**

Sir Henry Cavendish, 1766

Einwirkung von Schwefelsäure auf Metalle

Isolierung des Gases und erste Beschreibung der Eigenschaften

" Entflammbare Luft "

Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff

liefert Wasser

- Namensgebung

Antoine Lavoisier, 1783

hydro-gène griech. hydro "Wasser"
H genes "erzeugend"

Thermische Spaltung von H_2O in H_2 und O_2

Temperatur	1000 °C	1500 °C	2000 °C	2500 °C	3000 °C	3500 °C
Spaltung	$3 \cdot 10^{-5} \%$	0,02 %	0,6 %	4 %	14 %	31 %



- **Erste Elektrolyse von Wasser**

Paets van Troostwijk, 1789

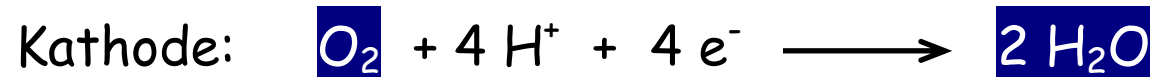
Jules Verne, 1870

"Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern."

- Brennstoffzelle

Sir William Grove, 1839

"Galvanische Gasbatterie" - Kalte Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff



- Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium

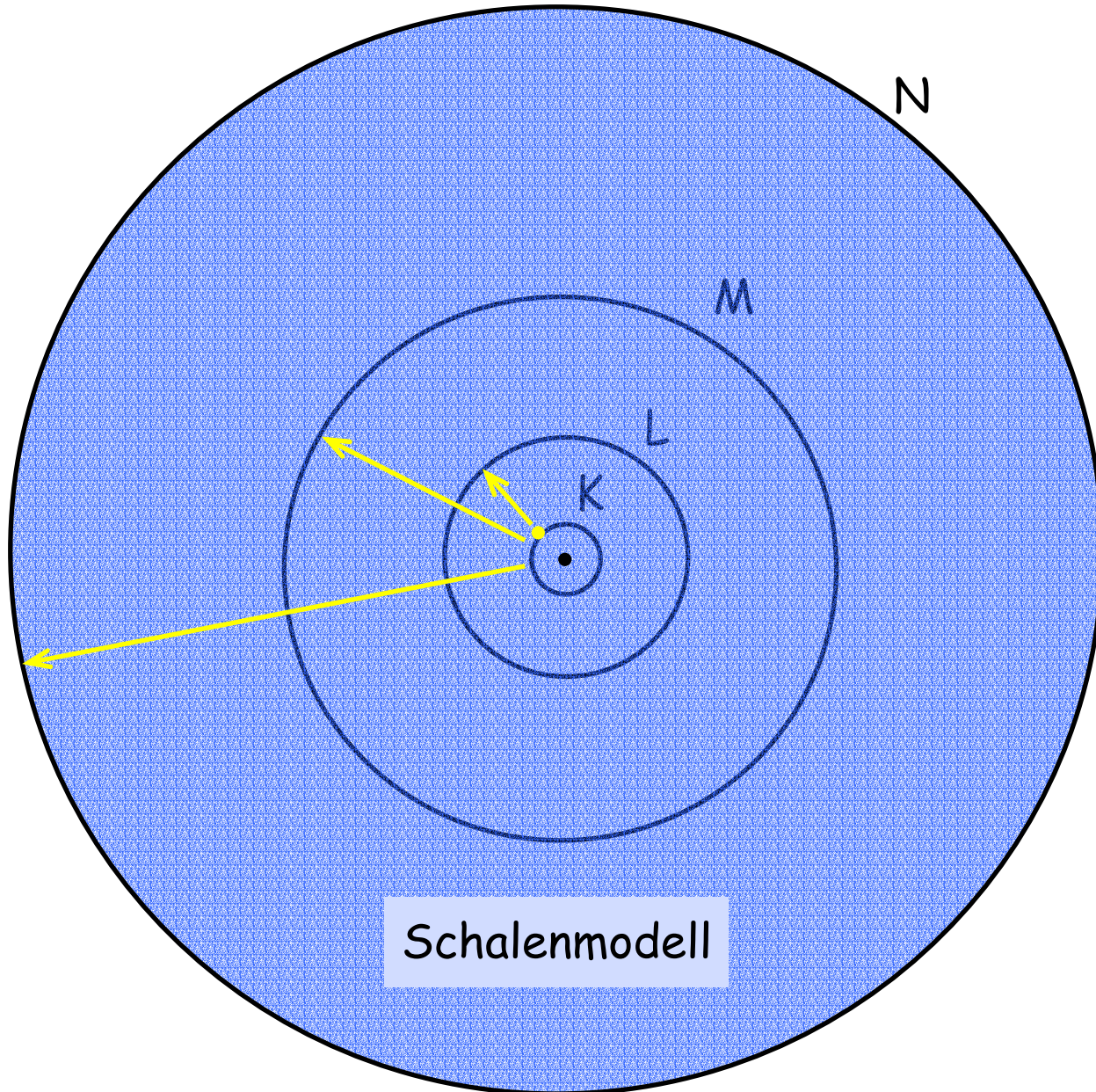
Thomas Graham, 1866

- Flüssiger Wasserstoff

James Dewar, 1898

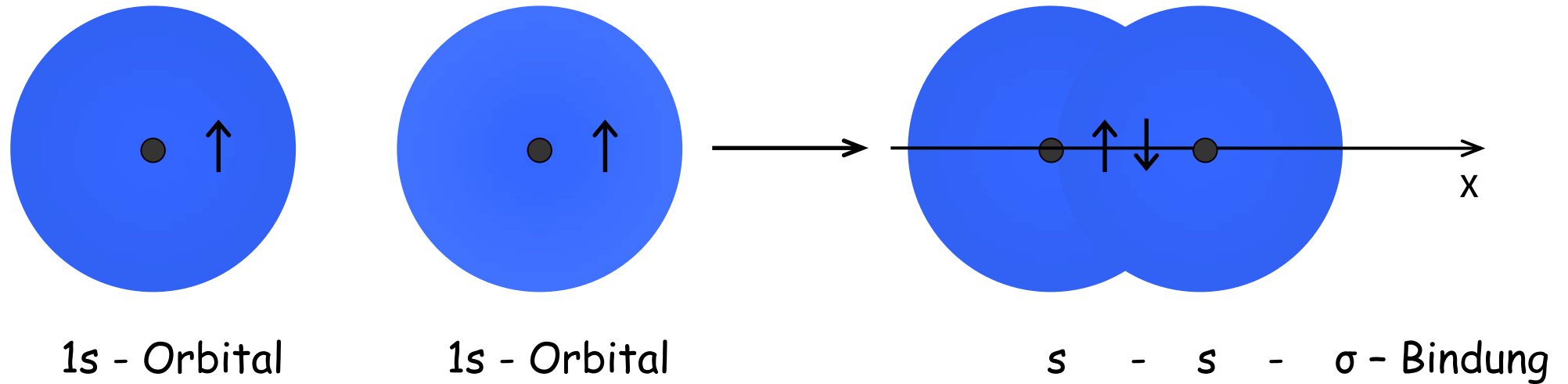
- Bohrsches Atommodell

Nils Bohr, 1913



- **Atombindung im Wasserstoffmolekül**

Walter Heitler, Fritz London,
1927

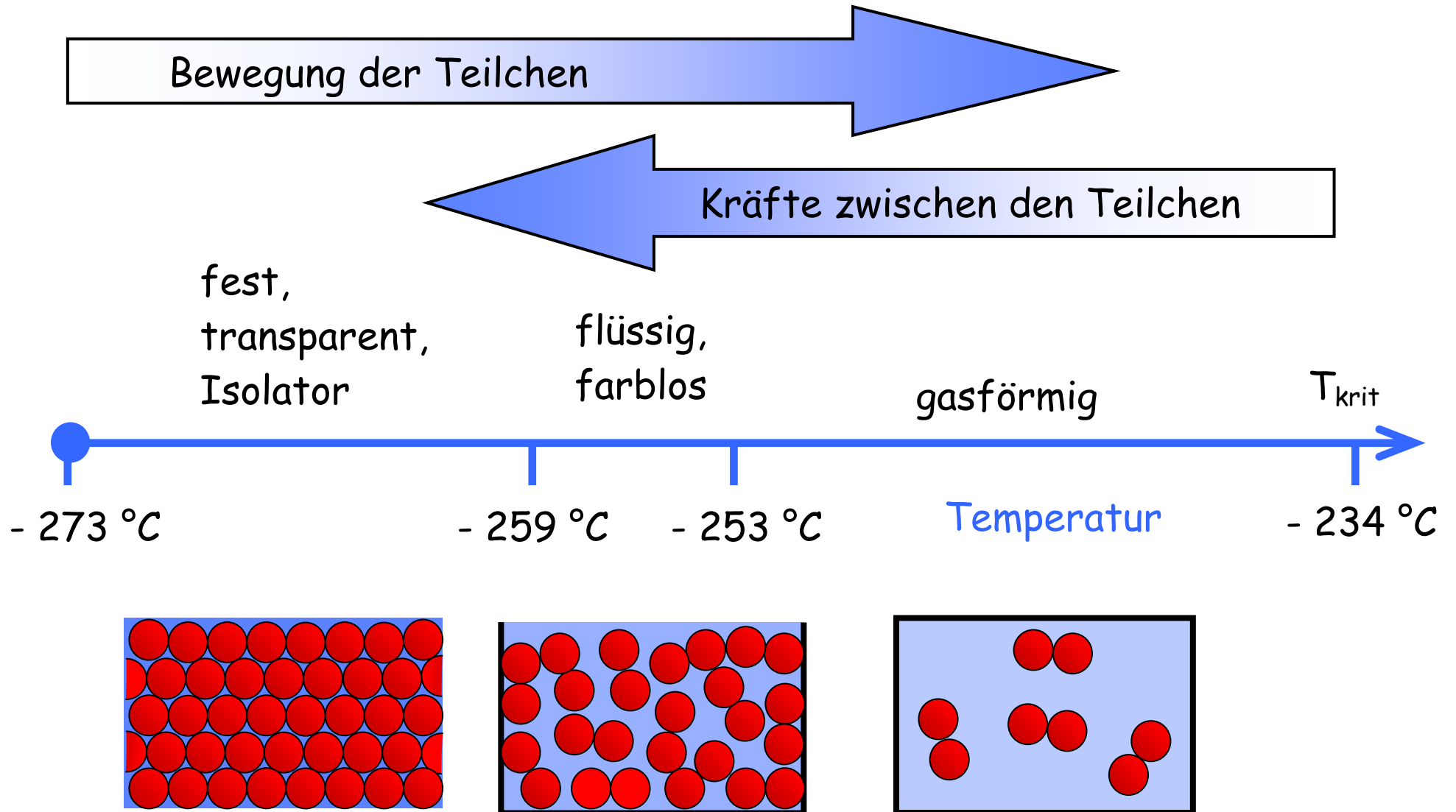


- **Entdeckung des Deuteriums**

Harold Clayton Urey, 1931

Schwerer Wasserstoff

- Geringer Schmelz- und Siedepunkt



- Fester Wasserstoff

Molekularer Feststoff, transparent, Isolator



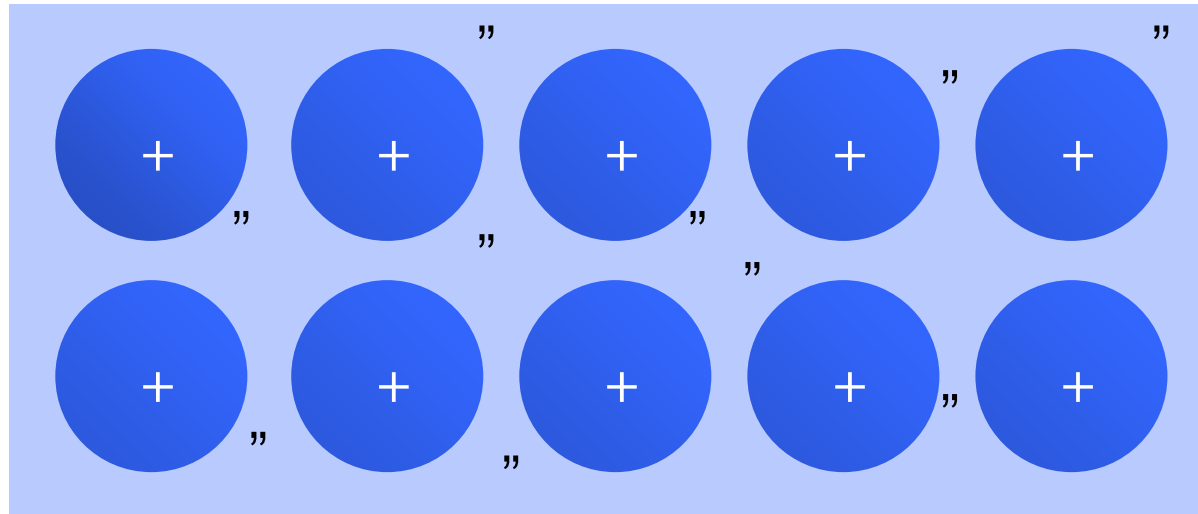
ca. $2 \cdot 10^6$ bar

Molekularer Feststoff, elektrisch leitfähig



ca. $4 \cdot 10^6$ bar

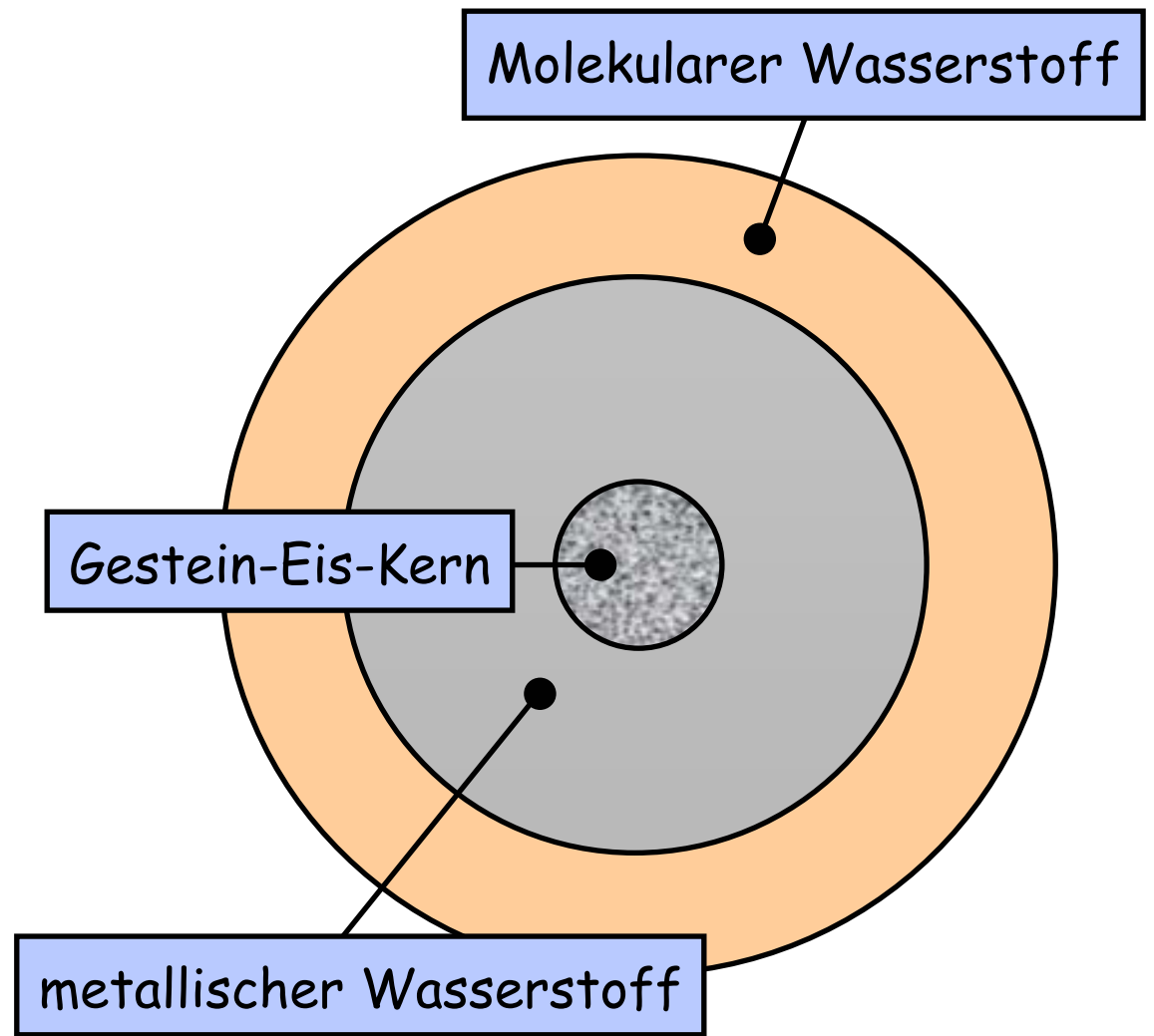
Atomares Metall



Jupiter und Saturn



Jupiter, 318 Erdmassen



Schalenaufbau

- **Geringste Masse aller Gase**

$$M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ g/mol}$$

- **Geringste Dichte aller Gase**

$$\rho(\text{H}_2) = 0,09 \text{ g/L} \quad \rho(\text{H}_2) = \frac{M(\text{H}_2)}{V_M}$$

$$\rho(\text{Luft}) = 1,29 \text{ g/L}$$

Erster Gasballon

Jacques Charles, 1.12.1783

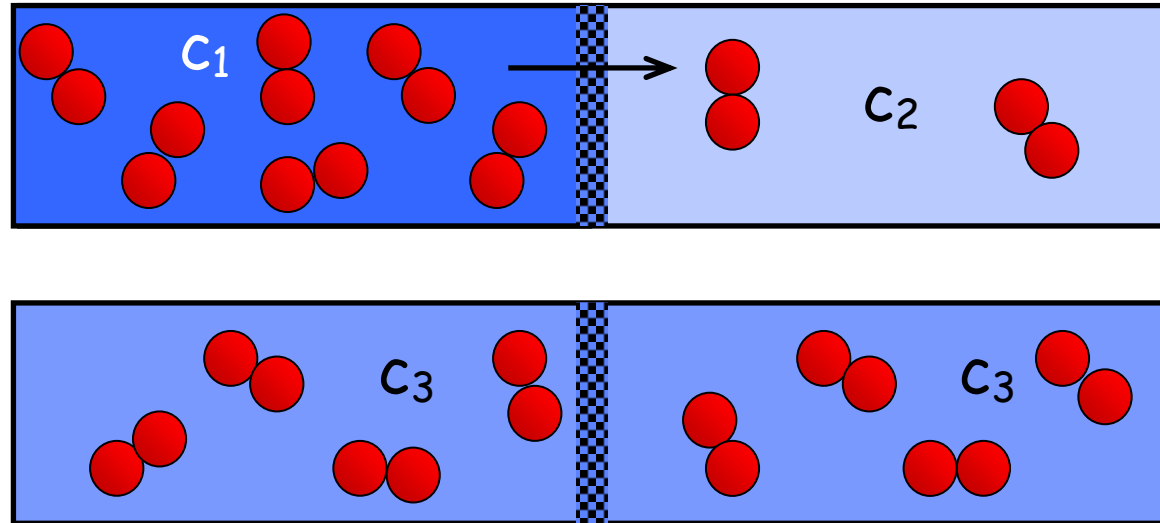
Pariser Stadtschloss

Auftrieb

$$\rho(\text{Luft}) - \rho(\text{H}_2) = 1,2 \text{ g/L bzw. } 1,2 \text{ kg/m}^3$$

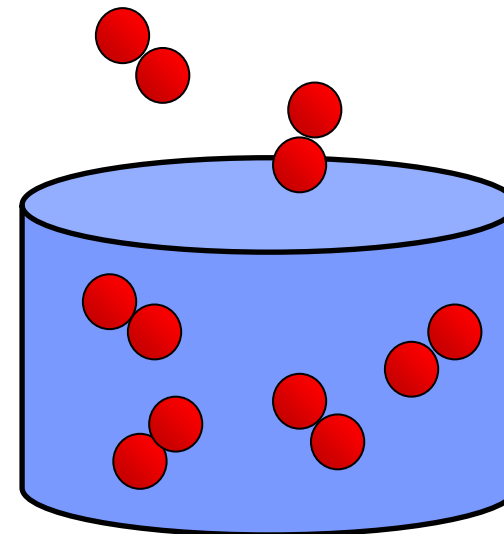
- Höchstes Diffusionsvermögen aller Gase

$$v \sim 1/\sqrt{M}$$



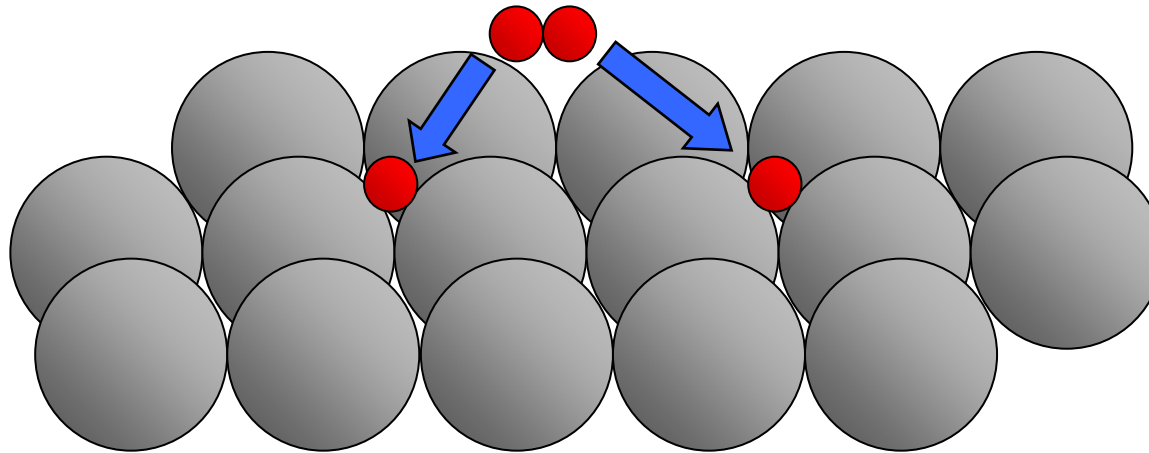
Effusion aus Behältnis

Wasserstoff diffundiert selbst durch Metalle wie Eisen, Platin oder Palladium verhältnismäßig leicht!



- Wasserstoffspeicherung in Metallen

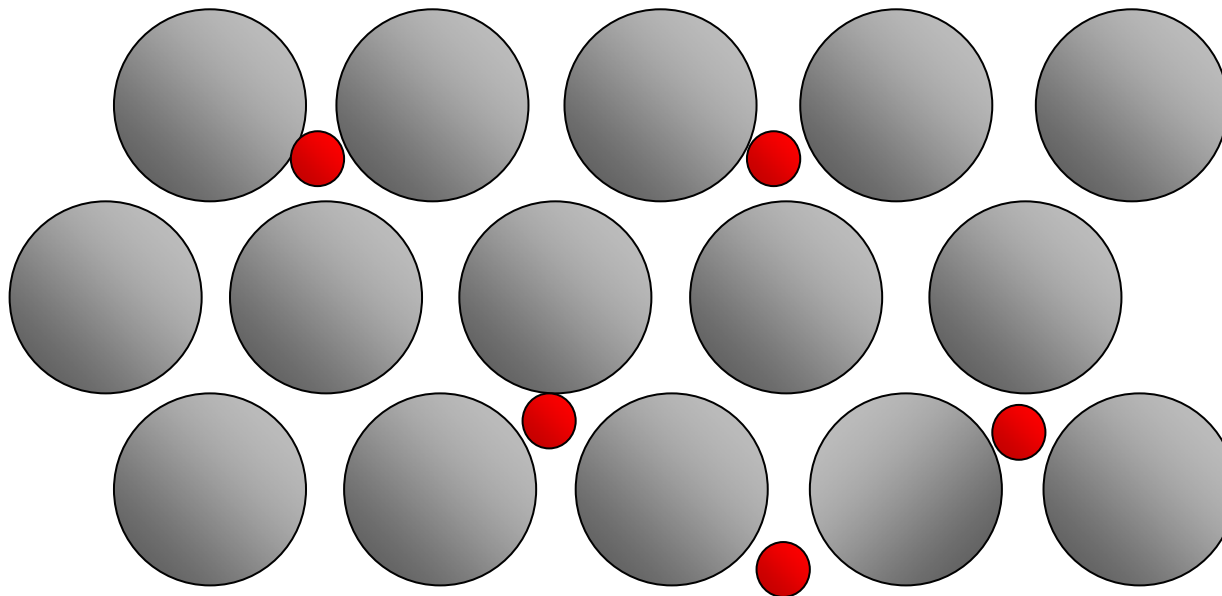
Pd, Pt, Nb, V, Ti, Y, ...



Aktivierung der H—H-
Bindung und Dissoziation

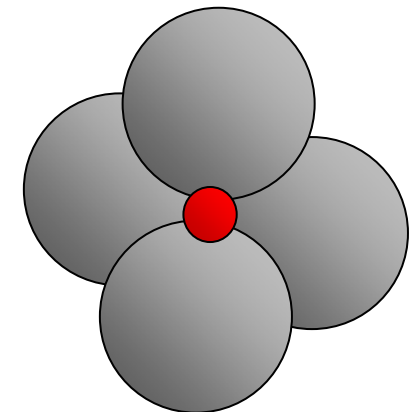
Adsorption von H-Atomen

Diffusion



Einlagerung von H-Atomen
in Gitterlücken

Gitteraufweitung



Wasserstoffversprödung von Stahl und Titan

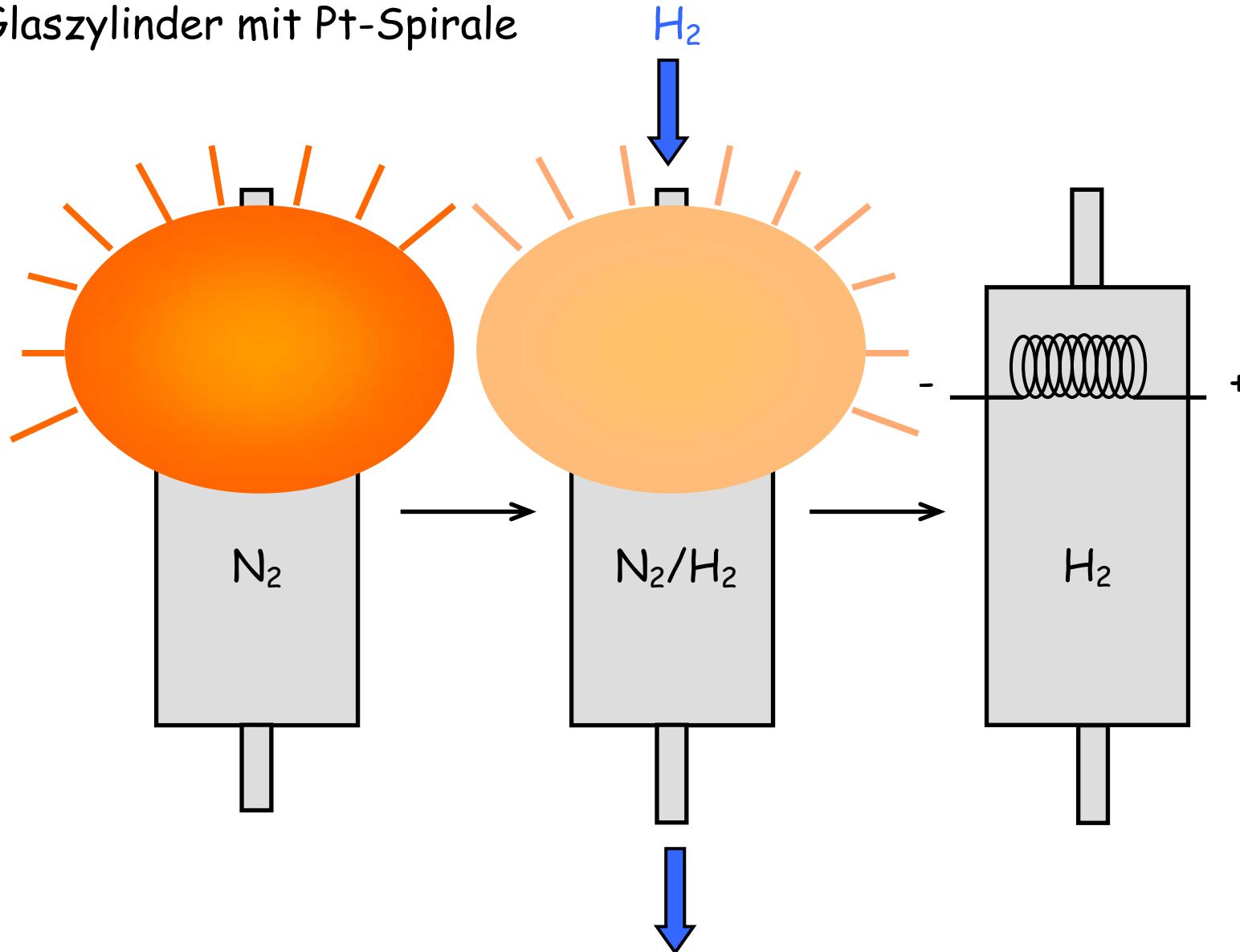
Beizen, Wasserstoffkorrosion

Diffusion von atomarem Wasserstoff

Spannungsrissbildung an Korngrenzen

- **Größte Wärmeleitfähigkeit aller Gase**

Glaszylinder mit Pt-Spirale



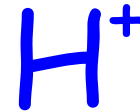
4 Chemische Eigenschaften und Reaktivität

- Bildung von Ionen

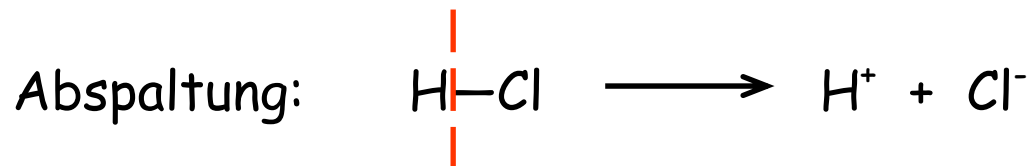
Wasserstoff - Alkalimetall oder Halogen?

- Vergleichbar den Alkalimetallen

Abgabe von 1 Valenzelektron möglich



Protolyse von Säuren, Protonen in wässriger Lösung



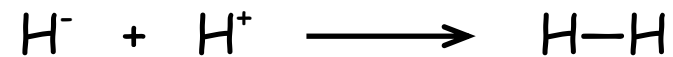
- Vergleichbar den Halogenen

Aufnahme von 1 Elektron möglich

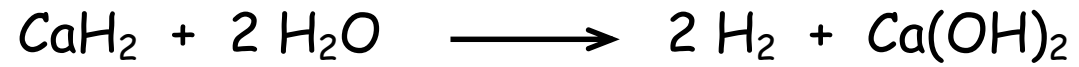


Bildung von salzartigen Hydriden aus Alkali- und Erdalkalimetallen und Wasserstoff

Beispiel: NaH, CaH₂



Wasserstoffherzeugung mit Hydriden



Füllung meteorologischer Ballons

- Bildung von kovalenten Bindungen (Atombindung)

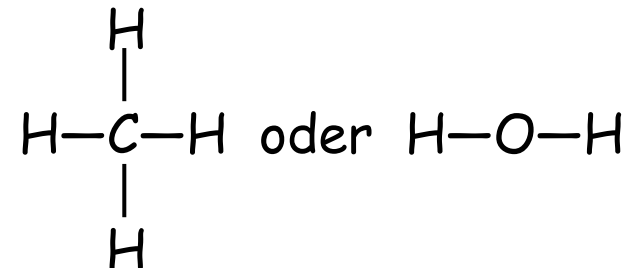
Nichtmetall mit größerer Elektronegativität als Alkalimetalle
kleinerer Elektronegativität als Halogene

Natrium	0,9		
Wasserstoff	2,1	Kohlenstoff	2,5
Chlor	3,0		

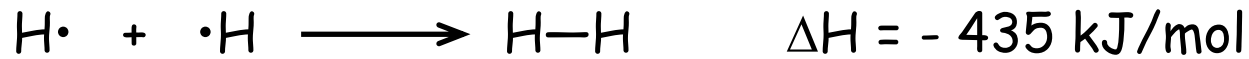
Vorkommen als molekularer Wasserstoff



Kovalent gebunden



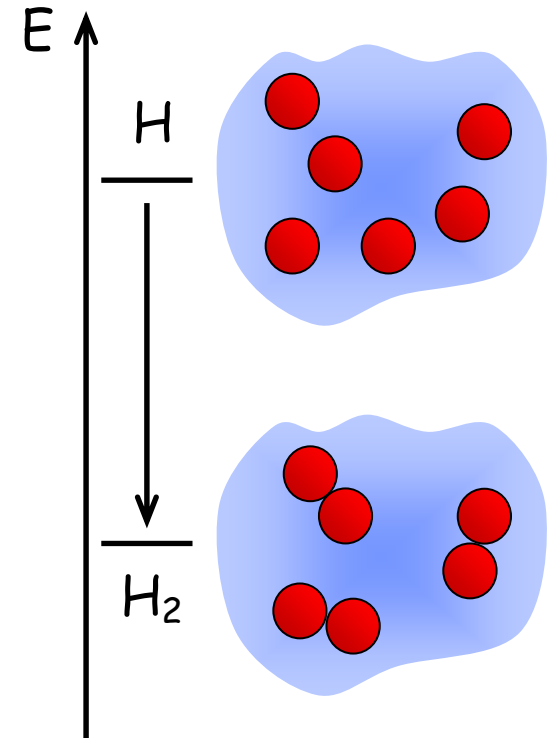
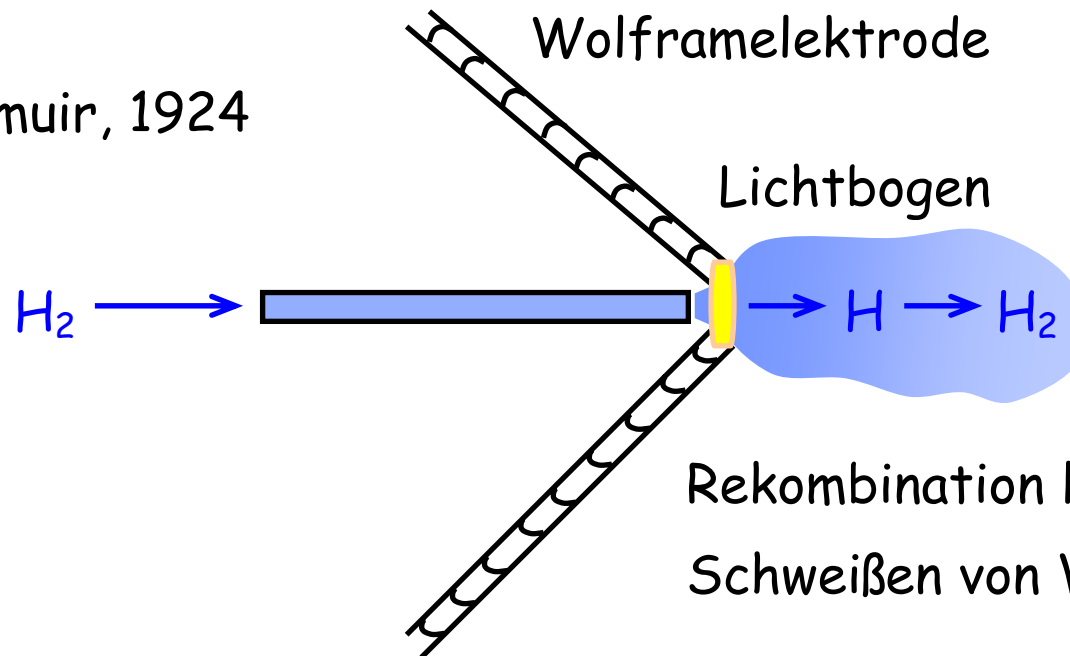
- Bildung von H₂



Bei der Bildung von H₂ aus H· wird Energie freigesetzt

Langmuir-Fackel

Irving Langmuir, 1924



Wasserstoff *in statu nascendi*

lat.: " Im Zustand der Geburt "

H.

Mittlere Lebensdauer: 0,3 bis 0,5 s

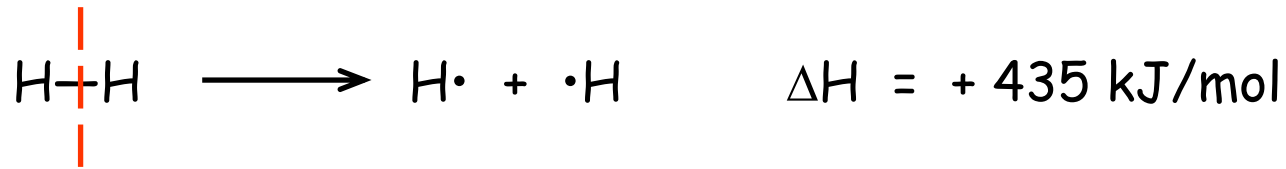
Marshe Probe:

James Marsh, 1836

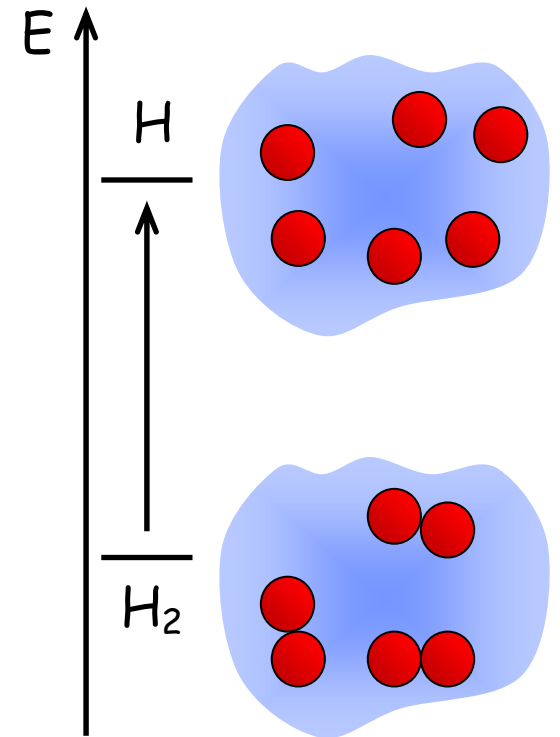
Nachweis von Arsen



- Spaltung von H₂



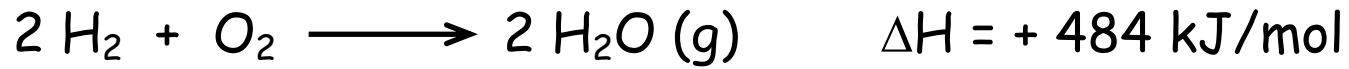
Die Spaltung von H₂-Molekülen erfordert viel Energie.



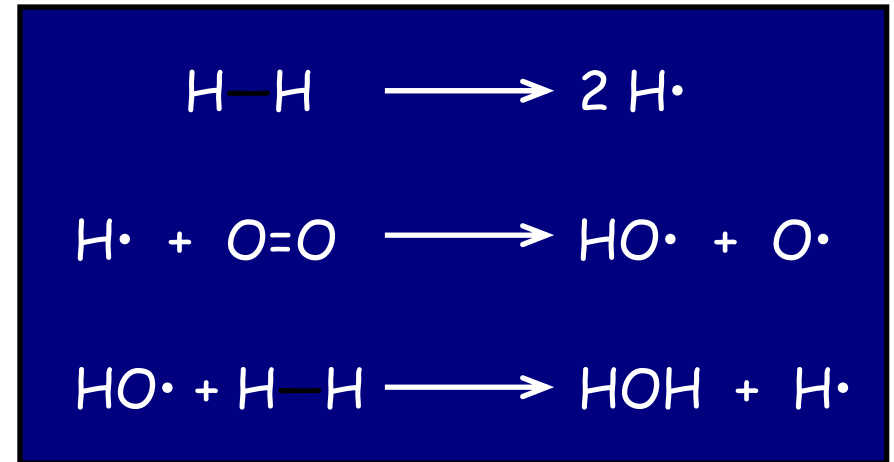
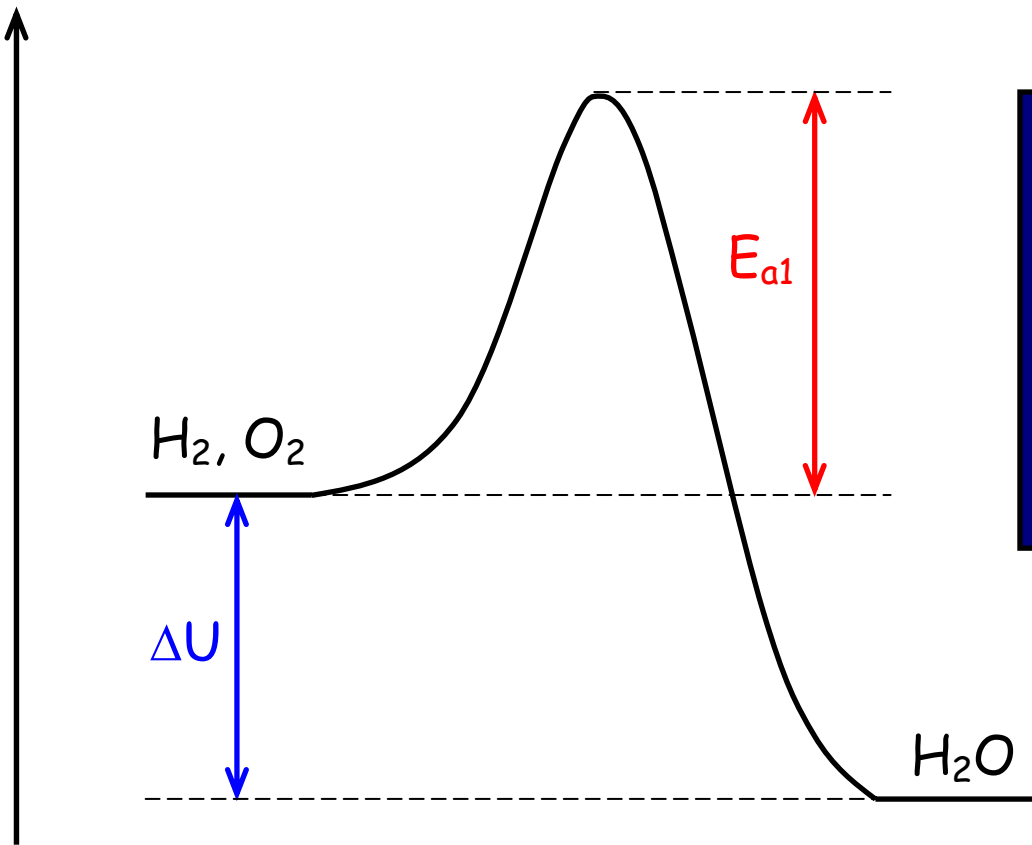
Thermische Spaltung von H₂ in H-Atome

Temperatur	1500	2000	3000	4000	5000	6000
Spaltung	10 ⁻³ %	0,08 %	8 %	62 %	95 %	99 %

Verbrennung



Energie



Brennbarkeit von Wasserstoff

Zeppelin LZ 129 "Hindenburg", Lakehurst, 6. 5. 1937

Challenger-Katastrophe, 28.1.1986

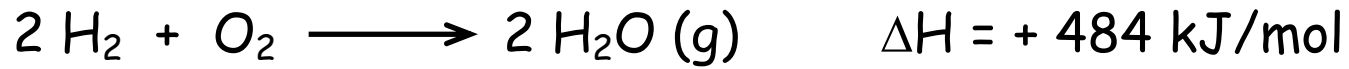
Sicherheitsrelevante Kenngrößen

Eigenschaft (Luft)	Einheit	Wasserstoff	Methan
Stöchiometrisches Gemisch	Vol.-%	29,5	9,5
Flammentemperatur ¹⁾	K	2318	2148
Selbstentzündungstemperatur	K	858	813
Zündgrenzen	Vol.-%	4,0 - 75,0	5,3 - 15
Minimale Zündenergie ²⁾	mJ	0,02	0,29
Verbrennungsgeschwindigkeit ¹⁾	cm/s	237	42
Detonationsgrenzen	Vol.-%	13 - 59	6,3 - 14
Detonationsgeschwindigkeit ¹⁾	km/s	2,0	1,8
Diffusionskoeffizient	cm ² /s	0,61	0,16

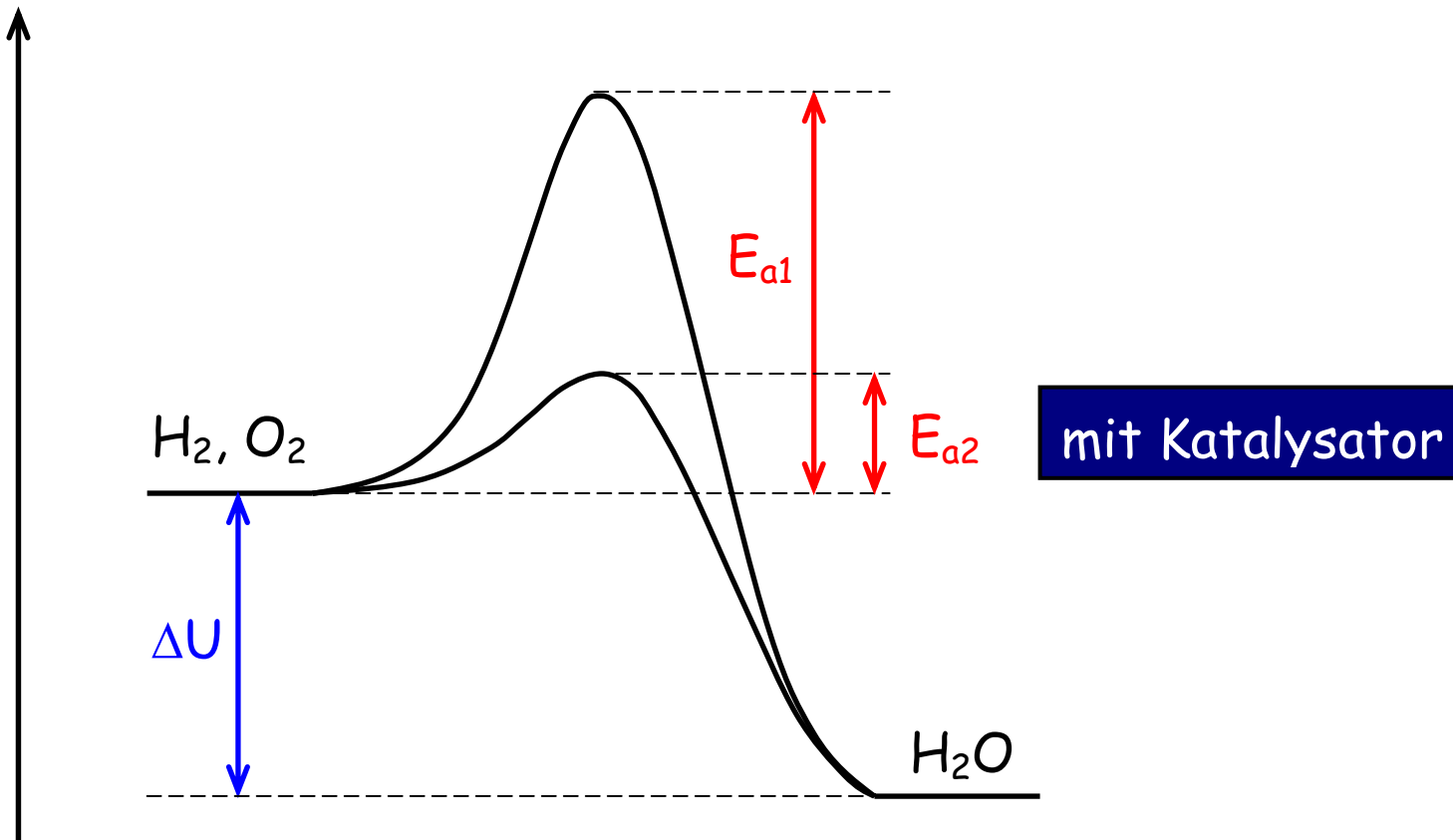
¹⁾ Stöchiometrisches Gemisch

²⁾ Elektrostatische Entladung des menschlichen Körpers 10 mJ

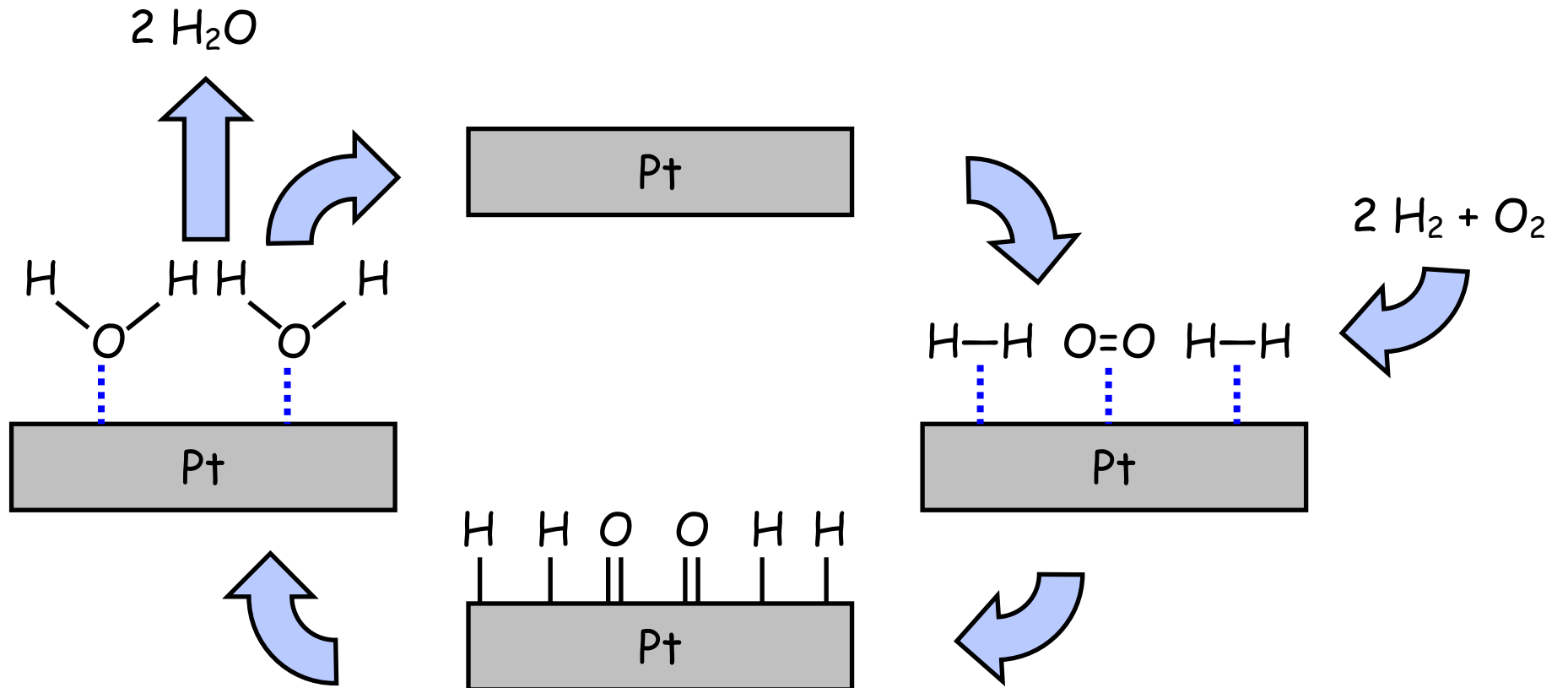
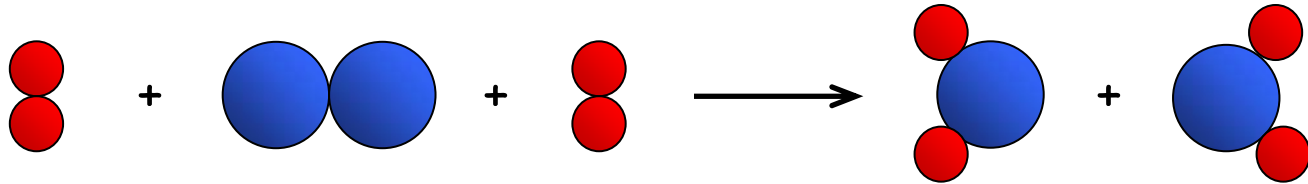
Verbrennung in Gegenwart eines Katalysators



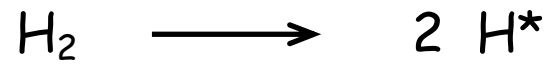
Energie



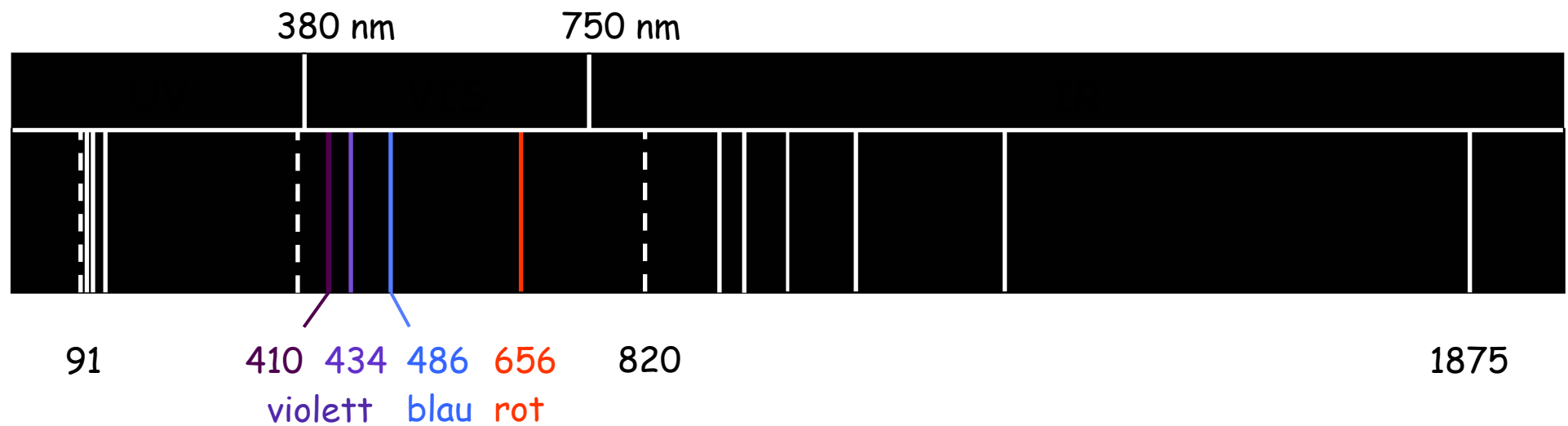
Katalytische Wirkung von Metallen (Döbereiner Feuerzeug)



Wasserstoff-Lampe



Linienspektrum



5 Herstellung

- Herstellung im Labor

- Reaktion mit Säuren $E^0 < 0 \text{ V}$ (pH = 0)



- Chemische Wasserspaltung $E^0 < -0,41$ (pH = 7)



- Reaktion mit Basen $E^0 < -0,83$ (pH = 14)



- Metallhydride + Wasser

- Technische Herstellung

- Gesamtmenge

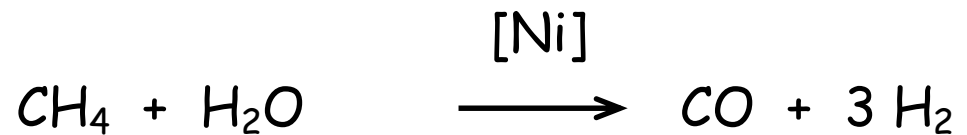
ca. 600 Mrd. Nm³/Jahr

Basis fossile Rohstoffe, Elektrolyse

70 % für chemische Umsetzungen

30 % als Brennstoff

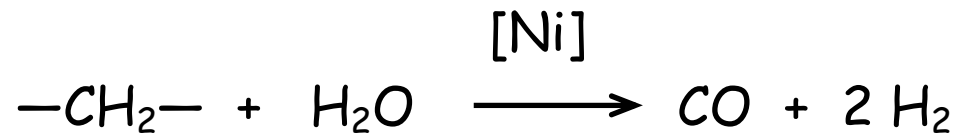
- Dampfreformierung
von Methan



$\Delta H = + 206 \text{ kJ/mol}$

T von 800 bis 900 °C

- von Kohlenwasserstoffen



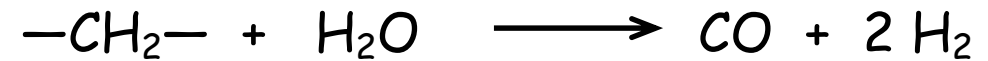
$\Delta H = + 151 \text{ kJ/mol}$

T von 800 bis 900 °C

- Partielle Oxidation
von Kohlenwasserstoffen



$$\Delta H = - 92 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = + 151 \text{ kJ/mol}$$

von Kohle

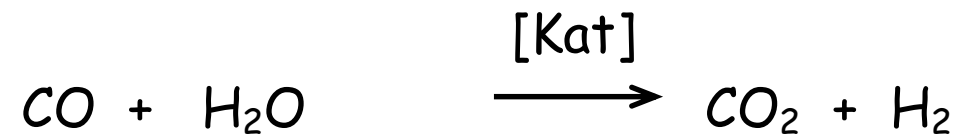


$$\Delta H = - 113 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = + 119 \text{ kJ/mol}$$

- CO-Konvertierung



$$\Delta H = - 42 \text{ kJ/mol}$$

- **Elektrolyse**

Zerlegung des Wassers in die Elemente
mit Hilfe des elektrischen Stromes

Hoher Energiebedarf

Nebenprodukt der NaCl-Elektrolyse



- **Alternative Verfahren**

- **Chemische-katalytische Wasserspaltung** mit Hilfe von Sonnenlicht unter Einsatz von Katalysatoren (TiO_2)
- **Biologische Wasserstoffherzeugung** durch Grünalgen bzw. Cyanobakterien mit Hilfe von Sonnenlicht
- **Dunkelfermentation** anaerobe, mikrobielle Abbauprozesse von Biomasse zu H_2 und CO_2
- **Dampfreformierung** von Biogas (CH_4)

- **Solarthermische Wasserspaltung**

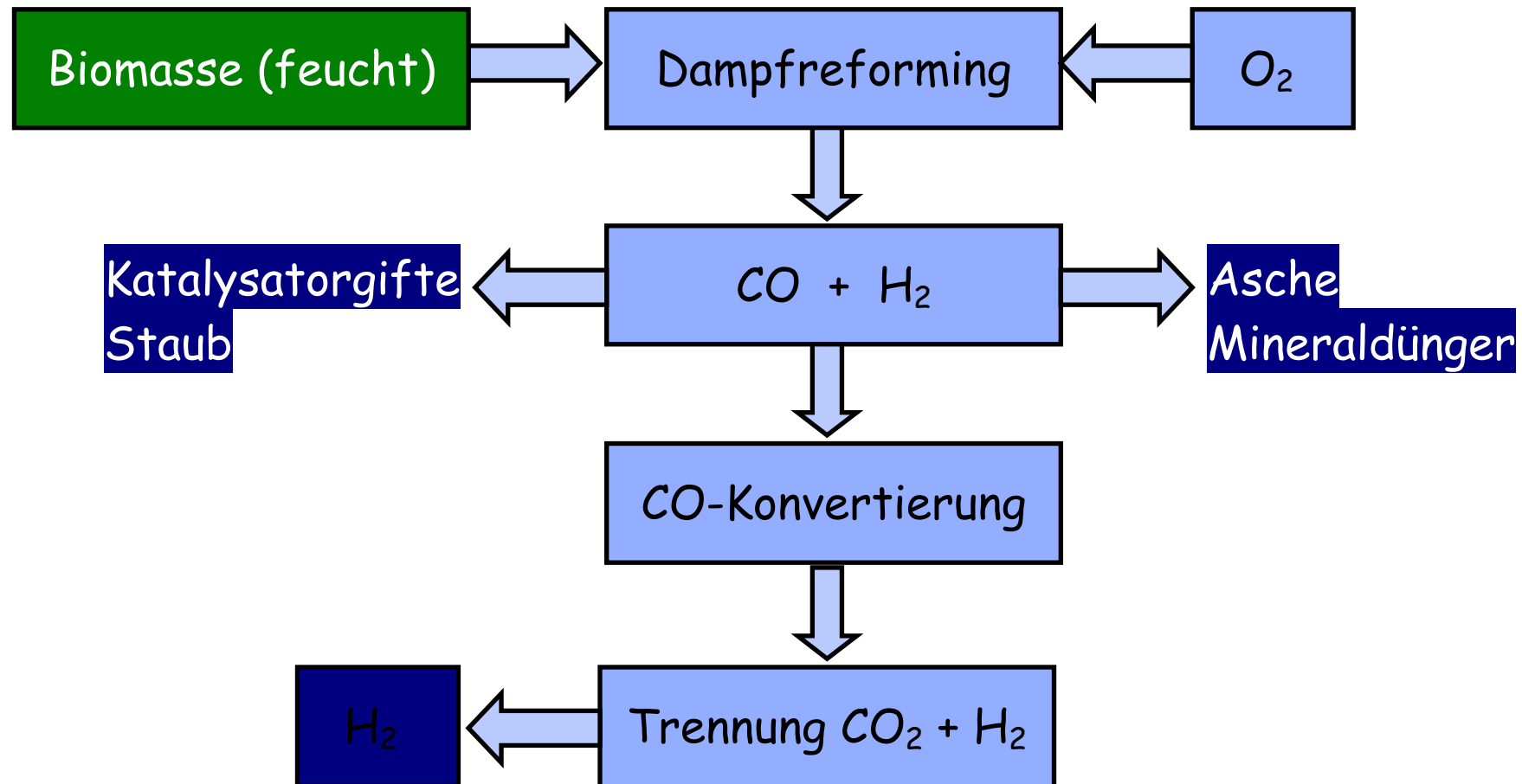
bei hohen Temperaturen

- **Elektrolyse**

Nutzung von Photovoltaik,
Wasserkraft und Windkraft

- **Thermochemische Wasserstoffherzeugung** durch chemische Umwandlung von Biomasse (bis 80 % H₂)

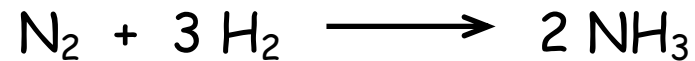
Autotherme Reformierung



6 Verwendung

- Chemische Umsetzungen

- Ammoniak

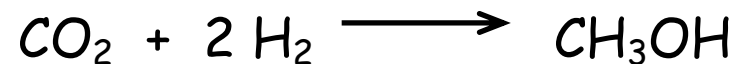
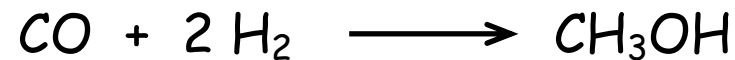


Haber-Bosch-Verfahren, 1913

- Erdölverarbeitung

Hydrotreating (Hydrierung), Hydrocracken

- Methanol



- Hydrierung

Fetthärtung

- Metallurgie

Herstellung von Metallen wie W, Mo, Ge, Co

- **Brennstoff**

- **Autogenes Schweißen und Schneiden** Knallgasgebläse, bis 3000 °C

- **Treib- und Kraftstoff** Rakete, Wasserstoffauto

- **Brennstoffzelle** dezentrale / zentrale Kraft-Wärme-Kopplung
 umweltfreundlich, leise, effizient
 Systeme auf H_2/O_2 -, CH_4/O_2 - oder CH_3OH/O_2 -Basis

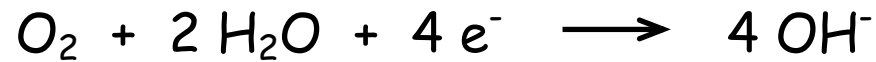
Alkalische Brennstoffzelle

$\Delta E = 1,3 \text{ V}$

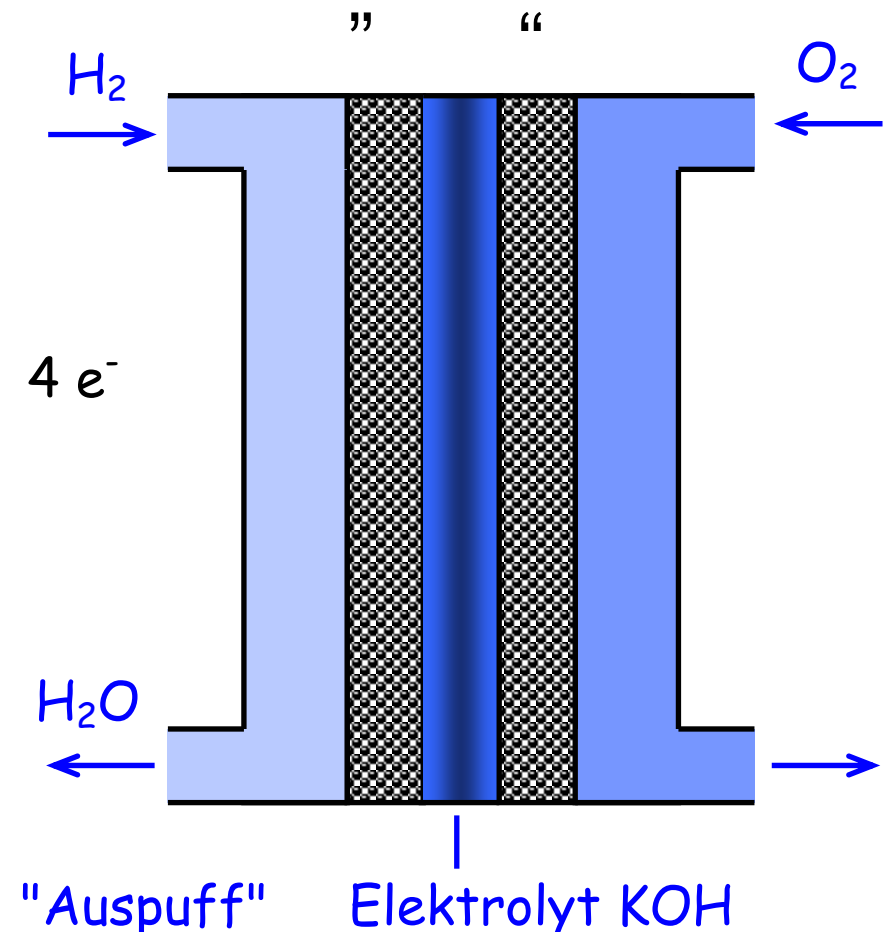
Anode:



Kathode:



Gesamtreaktion:



Speicherung von Wasserstoff

Druckgasspeicherung	Stationäre Groß- und Kleinspeicher Mobile Kleinspeicher (Druckflaschen bis 700 bar möglich)
Flüssiggasspeicherung (Kryospeicher)	Stationäre Flüssiggasspeicher (Tanks) Mobile Flüssiggasspeicher Ca. 30 % Energieverluste durch Verflüssigung
Metallhydridspeicher	Pd oder Mg (Wasserstoffschwamm) Bei höherem Druck Metallhydridbildung (exotherm, reversibel)
Grafit-Nanoröhren	Entwicklung

Energiedichte bezogen auf den Heizwert

Speicherform	Energiedichte in kWh/kg		Energiedichte in kWh/L	
	Wasserstoff	Methan	Wasserstoff	Methan
Gas 1,013 bar	33,3	13,9	0,0028	0,0091
Gas 200 bar	33,3	13,9	0,53	2,58
Gas 300 bar	33,3	13,9	0,75	3,38
Flüssigkeit ¹⁾	33,3	13,9	2,36	5,8
Metallhydrid	0,58	-	3,18	-
Graphitnanoröhre		-	3,7 - 5,3	-

¹⁾ H₂(g): 0,09 g/L

H₂(l): 72 g/L