

Wasserstoff

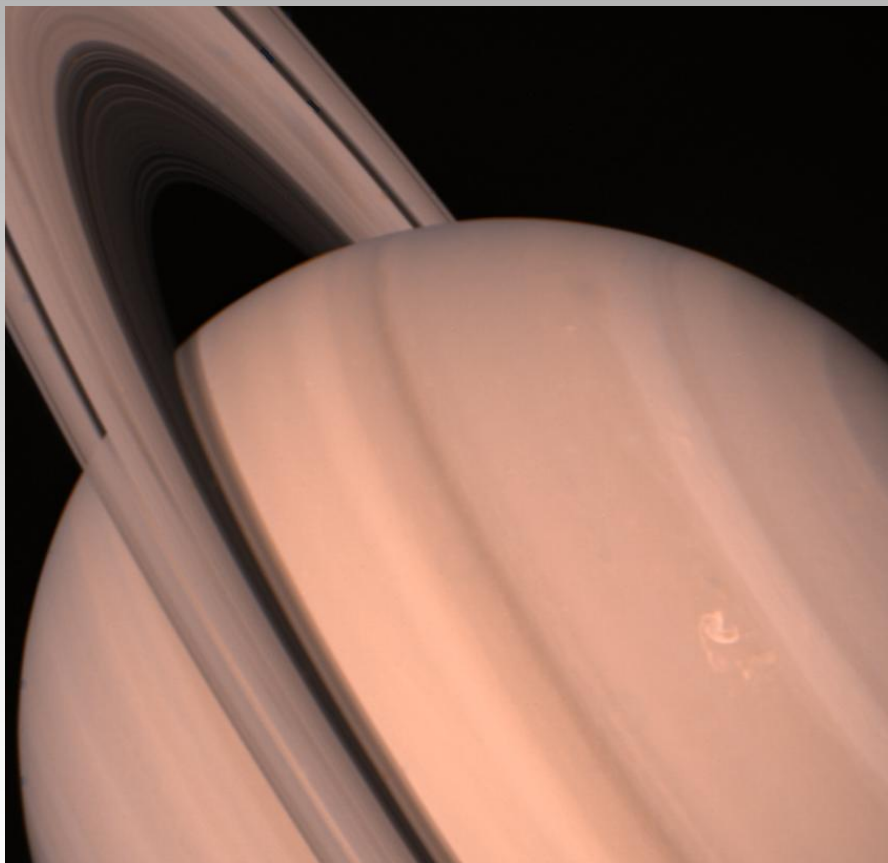
26. November 2025

Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas M. Klapötke



Anorganische Experimentalchemie

Wasserstoff

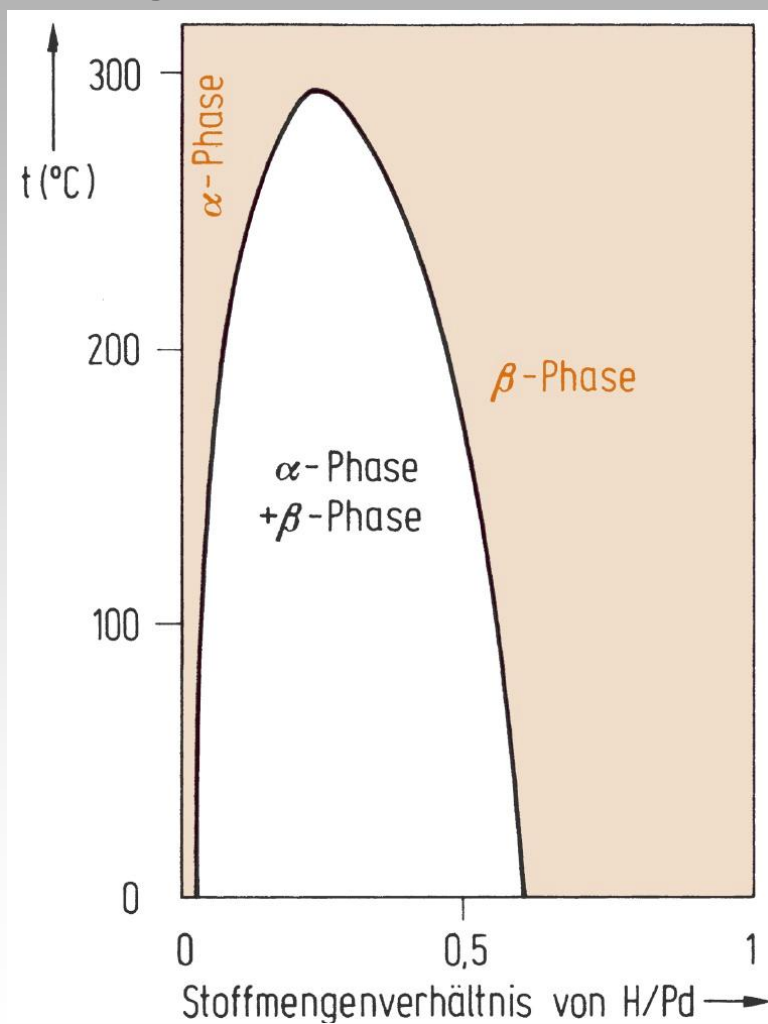


Wasserstoff macht 75 % der gesamten Masse
und 93 % aller Atome im Sonnensystem aus.

Physikalische Eigenschaften

- Wasserstoff ist das Element mit der geringsten Dichte ($0.0899 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ bei 273 K)
- Smp.: 14.0 K (hexagonal dichteste Kugelpackung)
- Sdp.: 20.3 K
- Größte spezifische Wärmekapazität ($C_p = dQ/dT$)_p
- Größte Wärmeleitfähigkeit durch hohe mittlere Geschwindigkeit
- Größtes Diffusionsvermögen:
$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$
- Übergang in den metallischen Zustand ab ca 2.5 Mbar.
- Geringe Löslichkeit in Wasser (18 mL H₂/L)
- Gute Löslichkeit in einigen Übergangsmetallen (Pd: 850 mL H₂/ mL Pd)
- Wasserstoff ist brennbar, aber unterhält Verbrennungen nicht.

Phasendiagramm Palladium-Wasserstoff



α -Phase: $\text{PdH}_{0.01}$

β -Phase: $\text{PdH}_{0.61}$

PdH
(supraleitend, $T_c = 9 \text{ K}$,
 NaCl -Struktur)

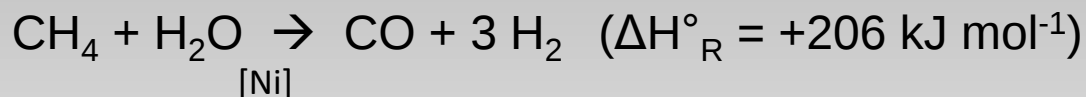


Wasserstoffherstellung (I)

Dampfreformierung (Steam-Reforming, SMR)

Allgemeine Gleichung: $C_nH_m + n H_2O \rightarrow (n+m/2) H_2 + n CO$

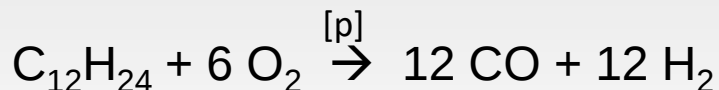
z.B. Methan



Partielle Oxidation

Allgemeine Gleichung: $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$

z.B. Heizöl



Kohlevergasung

in Kombination mit:

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$(\Delta H^\circ_R = +131 \text{ kJ mol}^{-1})$
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$(\Delta H^\circ_R = -394 \text{ kJ mol}^{-1})$

Steam Reforming



Partielle Oxidation

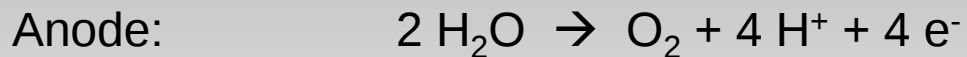
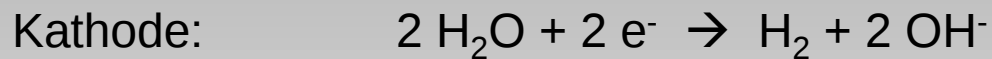


Kohlevergasung

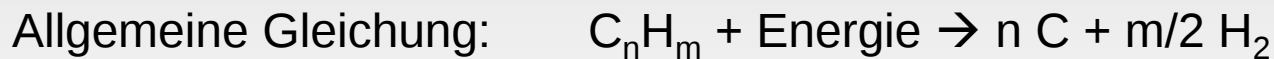


Wasserstoffherstellung (II)

Elektrolyse von Wasser



Kværner-Verfahren



Wasserstoffherstellung (III)

Laborsynthese I (Reaktion von unedlen Metallen mit verdünnten Säuren)

Allgemeine Gleichung: $\text{HA} + \text{M (unedel)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{MA}$

z.B. $\text{Zn} + 2 \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$

Laborsynthese II (Reaktion von Metallen mit heißen Laugen)

z.B. $\text{Al} + \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_4^- + 1.5 \text{H}_2$

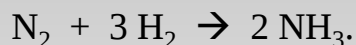
Stark elektropositive Metalle mit Wasser:

$$2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{NaOH}$$
$$\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$$



In Zukunft soll Ammoniak das Rohöl ersetzen, weshalb Ammoniak der ideale Ersatzstoff für Rohöl ist.

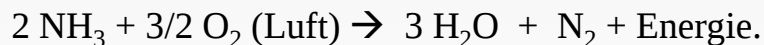
Das soll so gehen: In Afrika, den arabischen Ländern, auch in Chile und z.T in Canada gibt es viel grüne Energie (Strom) aus Solar-, Wind- und Wasserkraft-Anlagen. Dieser Strom wird vor Ort zur Elektrolyse von Wasser genutzt ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$) und der Wasserstoff dann auch vor Ort in Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren umgewandelt (N_2 aus der Luft):



Dieser Ammoniak kann viel leichter transportiert werden als Wasserstoff, da er schon bei ca. 8 bar und Raumtemperatur flüssig wird.

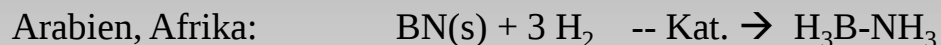
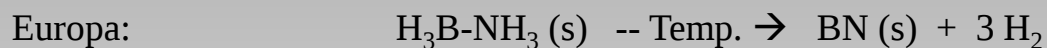
Bei uns in Europa wird dann der Ammoniak wieder in N_2 und H_2 gespalten und der H_2 in Fahrzeugen, zur Strom-Erzeugung etc. eingesetzt.

Schiffe können auch direkt NH_3 als Treibstoff nutzen:

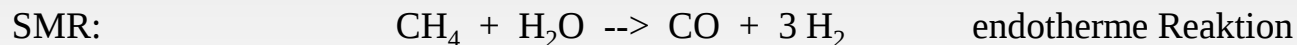




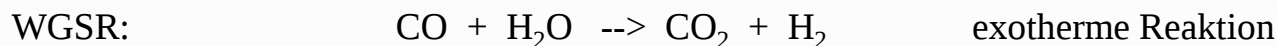
Falls man Wasserstoff als Borazan ($\text{H}_3\text{B-NH}_3$) transportieren möchte hat man zwar den Vorteil, dass das Borazan fest und vollkommen ungefährlich ist, hat aber den Nachteil der Rückumwandlung von BN in Borazan und den Rücktransport:

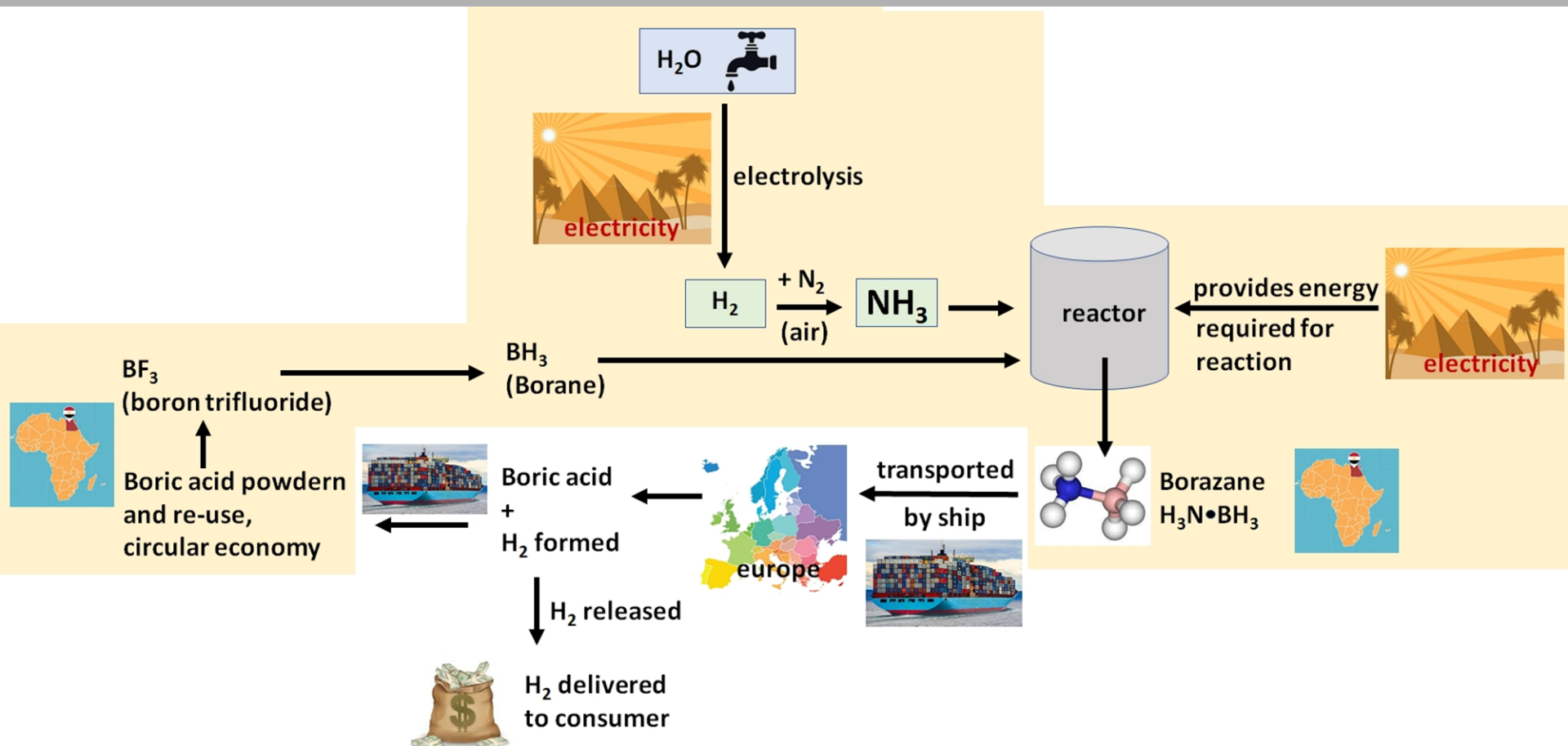


Somit könnte man auch die ganze Ammoniak-Produktion (für Dünger = Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat; für Salpetersäure (Ostwald)) grün machen. Heute wird NH_3 auch nach dem H-B-Verfahren aus N_2 (Luft) und H_2 hergestellt, aber der Wasserstoff dazu kommt aus dem SMR-Verfahren (Steam-Reforming-Verfahren), welches auf NG (natural gas = CH_4) basiert:

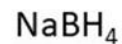
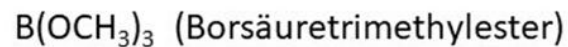


Danach wird das CO im WGSR-Verfahren (water-gas shift reaction) dann zu mehr H_2 und CO_2 umgesetzt, es entsteht viel H_2 , aber eben auch CO_2 als Treibhausgas:

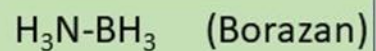
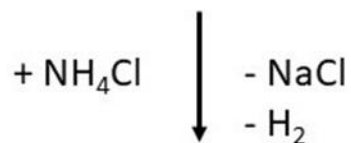
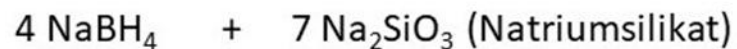
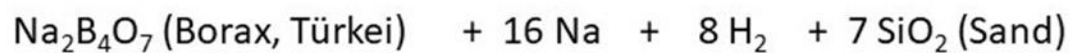




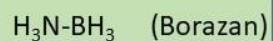
Synthese von Borazan, Verfahren I



Synthese von Borazan, Verfahren II



Entgasung und Recycling

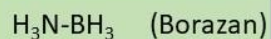


thermisch, 200°C

wäss. Säure-Hydrolyse + Kat



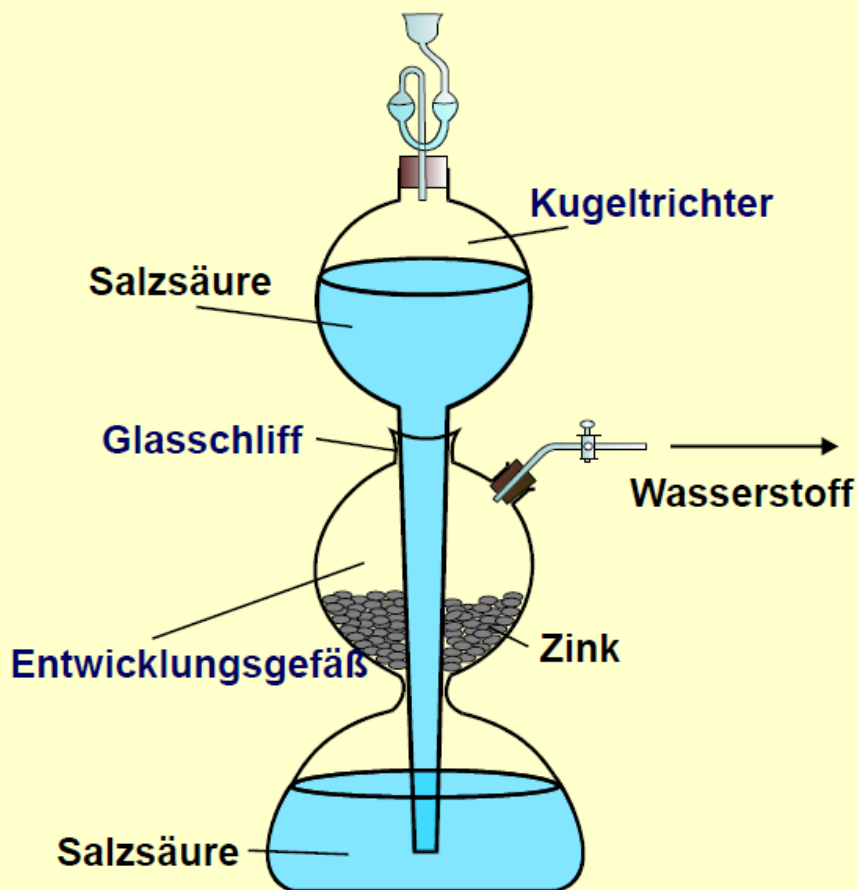
Recycling mit
 $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_4$ (Hydrazin)
(s.o. Regeneration with Hydrazine
and Liquid Ammonia)



Recycling mit
Methanol und
 $\text{NaH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
(s.o. Synthese von Borazan,
Verfahren I)



Kipp'scher Apparat



Die Kipp'sche Apparatur (auch Kipp'scher Gasentwickler, Kipp'sche Gasentwicklungsapparatur oder Kipp) ist eine Glasapparatur zur Darstellung von Gasen im Labor. Die Apparatur wurde 1850 von dem Apotheker und Chemiker Kipp erfunden.

Durch Einwirken einer Flüssigkeit, meistens einer Säure auf einen Feststoff können u.a. folgende Gase entwickelt werden:

- Wasserstoff, H_2 , durch Umsetzung von elementarem Zink, Zn , mit Salzsäure, HCl
- Kohlendioxid, CO_2 , durch Umsetzung von Marmor (Calciumcarbonat, $CaCO_3$) mit Salzsäure, HCl
- Chlor, Cl_2 , durch Umsetzung von Chlorkalk, $CaCl(OCl)$, mit Salzsäure, HCl
- Schwefelwasserstoff, H_2S , durch Umsetzung von Eisensulfid, FeS , mit Salzsäure, HCl

Der Vorteil des Kipp'schen Apparates' gegenüber anderen Gasentwicklungsapparaturen besteht in der Möglichkeit, die Gasentwicklung beliebig zu unterbrechen bzw. wieder aufzunehmen.

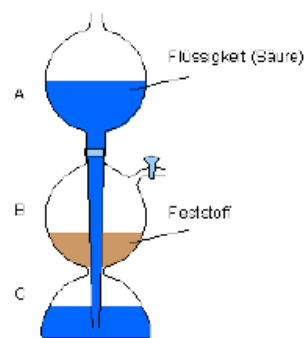


Abb.1

Kipp'scher Apparat

Der Kipp'sche Apparat besteht aus zwei über einen Schliff verbundene Glaskörper. Die obere Kugel A ist mit dem unteren Gefäß C über ein Steigrohr verbunden. Im mittleren Gefäß B befindet sich der grobstückige Feststoff. Eine Scheibe verhindert das Herabfallen des festen Materials in die Zersetzungsflüssigkeit im unteren Gefäß C.

Durch Zulauf der Flüssigkeit (Öffnen des Gasaustrittshahnes) vom Gefäß A über den Behälter C in die Kugel B setzt die Reaktion und damit die Gasentwicklung ein. Wird der Hahn geschlossen, so drückt zunächst noch entstehendes Gas die Flüssigkeit aus der mittleren Kugel B über den Behälter C zurück in die Vorratskugel A und die Reaktion kommt zum Stillstand. Bei Bedarf kann die Reaktion durch erneutes Öffnen des Gasaustrittshahnes wieder gestartet werden.

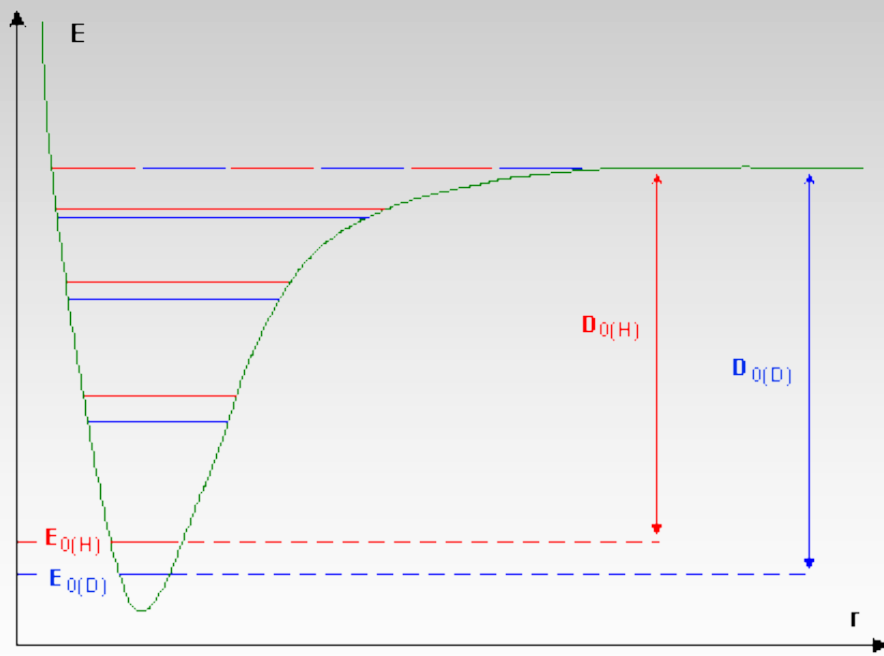
Isotopeneffekte

	H ₂	D ₂	H ₂ O	H ₂ D
Sdp. /°C	-252.8	-249.7	100	101.42
Bindungsenthalpie / kJ mol ⁻¹	436.0	443.3	463.5	470.9

 ν / cm^{-1}

4395

3118



IR-Spektrum:

$$E = \frac{1}{2} h \nu_0$$

Nullpunktsenergie

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k = Kraftkonstante

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

reduzierte Masse

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} \Rightarrow \nu_D = \nu_H \sqrt{\frac{1}{2}}$$

Tabelle 5-1. Atomare und physikalische Eigenschaften von Wasserstoff.

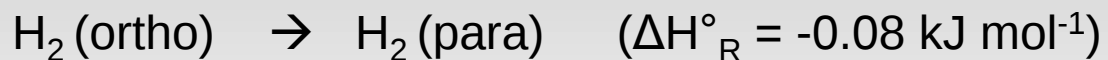
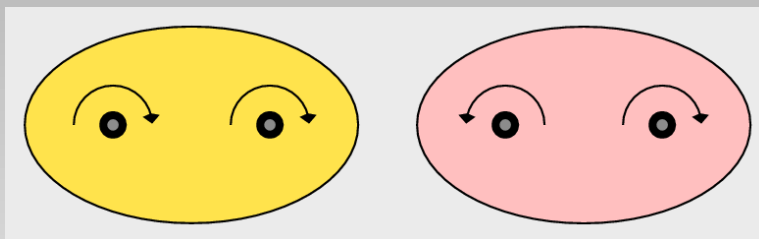
	Protium	Deuterium	Tritium
Massenanteil in der Erdkruste/% *	0.88	10^{-4}	ca. 10^{-17}
Atommasse/g mol ⁻¹	1.007825	2.014102	3.016049
Kernspin <i>I</i>	1/2	1	1/2
<i>r</i> _{kov} /pm	30	30	30
Dissoziationsenergie (<i>D</i> _{X-X} ⁰)/kJ mol ⁻¹	435.9 ***	443.4	446.9
<i>I</i> /eV	13.6		
<i>A</i> /eV	+0.8		
<i>χ</i> _{AR}	2.2		
Fp./°C **	-259.2	-254.4	-252.5
Kp./°C **	-252.8	-249.5	-248.1

* bis 16 km Tiefe, einschließlich Hydrosphäre und Atmosphäre

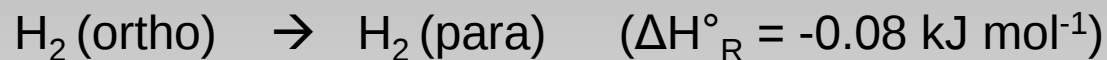
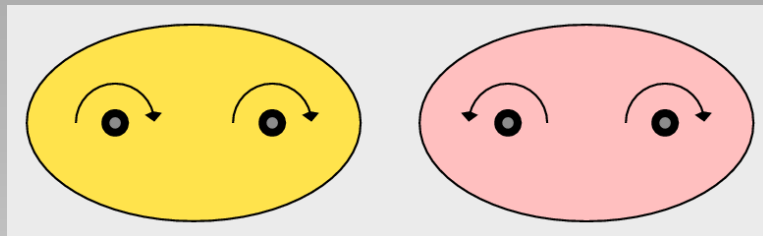
** bezogen auf H₂, D₂ und T₂

*** mit $\frac{1}{2} h\nu_0 \approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ folgt: *D*(H-H) ≈ 461 kJ mol⁻¹

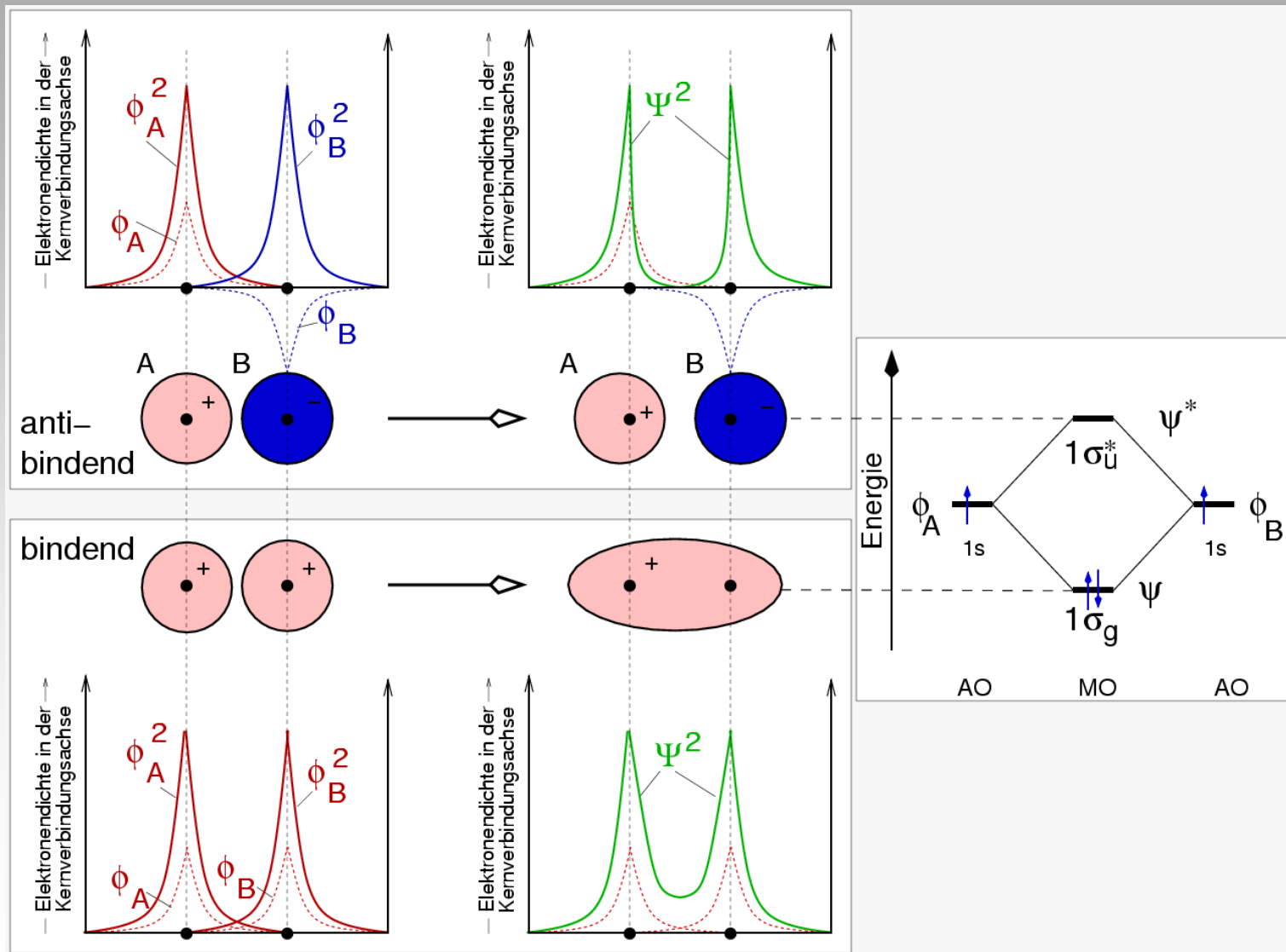
Ortho- und Parawasserstoff



Kernspin	parallel	antiparallel
T = 20 K	0.3 %	99.7 %
T = 198 K	75 %	25 %



Kernspin	parallel	antiparallel
T = 20 K	0.3 %	99.7 %
T = 198 K	75 %	25 %



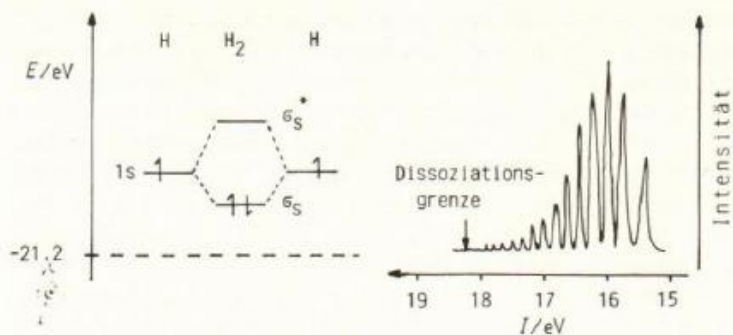


Abbildung 1.41. MO-Schema und Photoelektronenspektrum von H_2 .

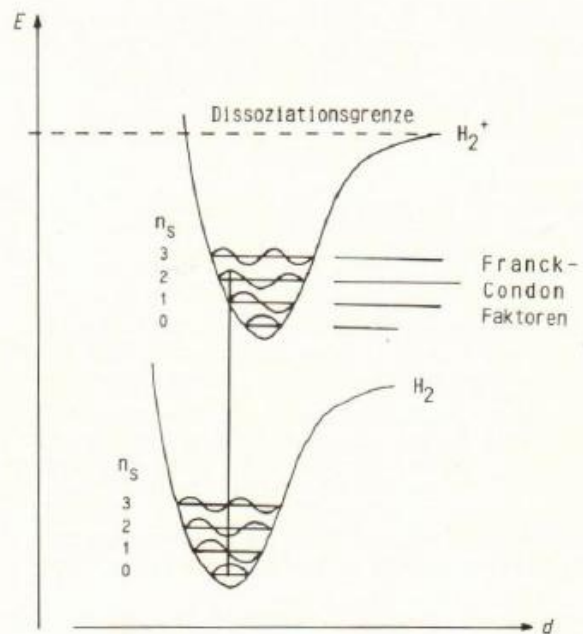


Abbildung 1-42. Potentialkurven für H_2 und H_2^+ mit Schwingungswellenfunktionen.

Elektronegativität	2.2 (Pauling-Skala)
1. Ionisierungsenergie	+1312 kJ/mol
Elektronenaffinität	+77 kJ/mol

In Verbindungen mit Metallen wird H die Oxidationszahl -1 zugeordnet,
in Verbindungen mit Nichtmetallen die Oxidationszahl +1.



Reaktivität

Reaktionen von molekularem Wasserstoff mit Elementen verlaufen meist langsam.

Ausnahmen:

- Aktivierung durch homolytische Dissotziation von H_2 an Metalloberfläche oder Metallkomplex
- Heterolytische Dissoziation an Metalloberfläche.
- Start einer Radikalkettenreaktion.

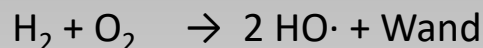
Die Hindenburg-Katastrophe



Knallgasreaktion

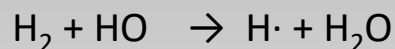


Kettenstart (Zündung):



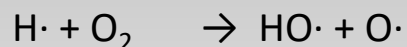
(langsame Radikalbildung)

Ketten-Fortpflanzung:



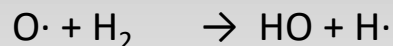
(Radikalzahl konstant)

Verzweigung:



(Radikalverdopplung)

Verzweigung:



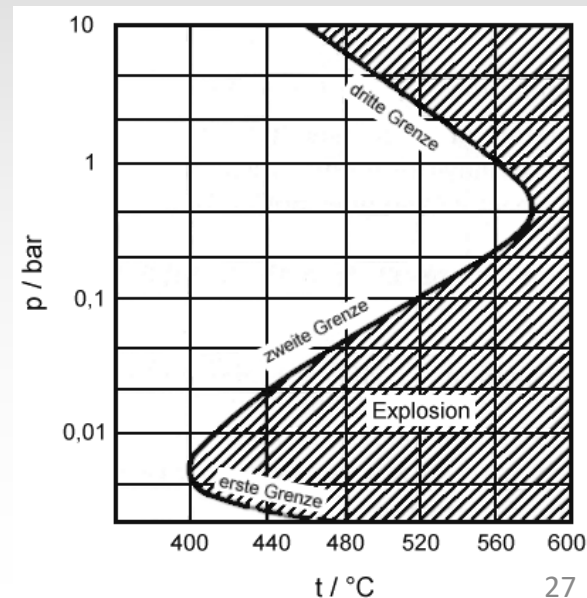
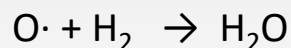
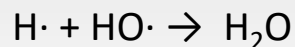
(Radikalverdopplung)

Ketten-Abruch:



(Radikalvernichtung)

Ketten-Abruch:





Thermische und isotherme Explosionen

Thermische Explosionen:

Beruhend auf der Beschleunigung der Geschwindigkeit einer Radikalkettenreaktion infolge eines **Wärmestaus** $\Leftrightarrow$ wenn pro Zeiteinheit mehr Wärme produziert als abgeführt werden kann.

Isotherme Explosionen:

Reaktionsbeschleunigung erfolgt nicht durch Temperaturerhöhung, sondern durch explosionsartigen **Anstieg der Zahl der Radikalketten** aufgrund verzweigter Radikalketten, bei denen mehrere Kettenträger entstehen.

Beispiel für eine thermische Explosion: **Chlor-Knallgas-Reaktion**

Beispiel für eine isotherme Explosion: **Knallgas-Reaktion**

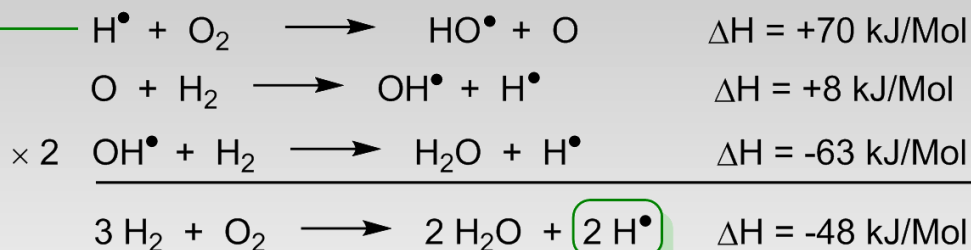
Knallgas-Reaktion



Kettenstart:



Kettenreaktion:

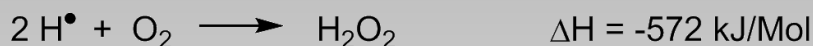
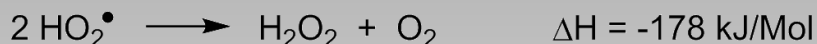


Pro gebildetes H_2O -Molekül **kaum** Energiegewinn (-24 kJ/Mol) $\Rightarrow$ aber Bildung eines **zusätzlichen** Kettenträgers, der eine neue Kette startet $\Rightarrow$ **Kettenverzweigung**.

Daher trotz praktisch **isothermer** Reaktionsfolge $\Rightarrow$ Geschwindigkeitssteigerung bis zur isothermen Explosion.

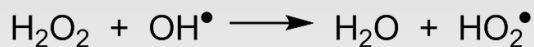
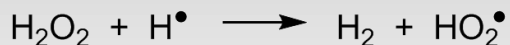
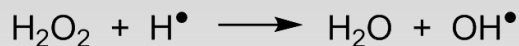
Knallgas-Reaktion

Kettenabbruch:

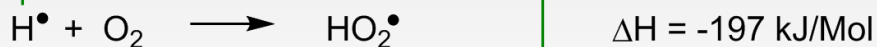


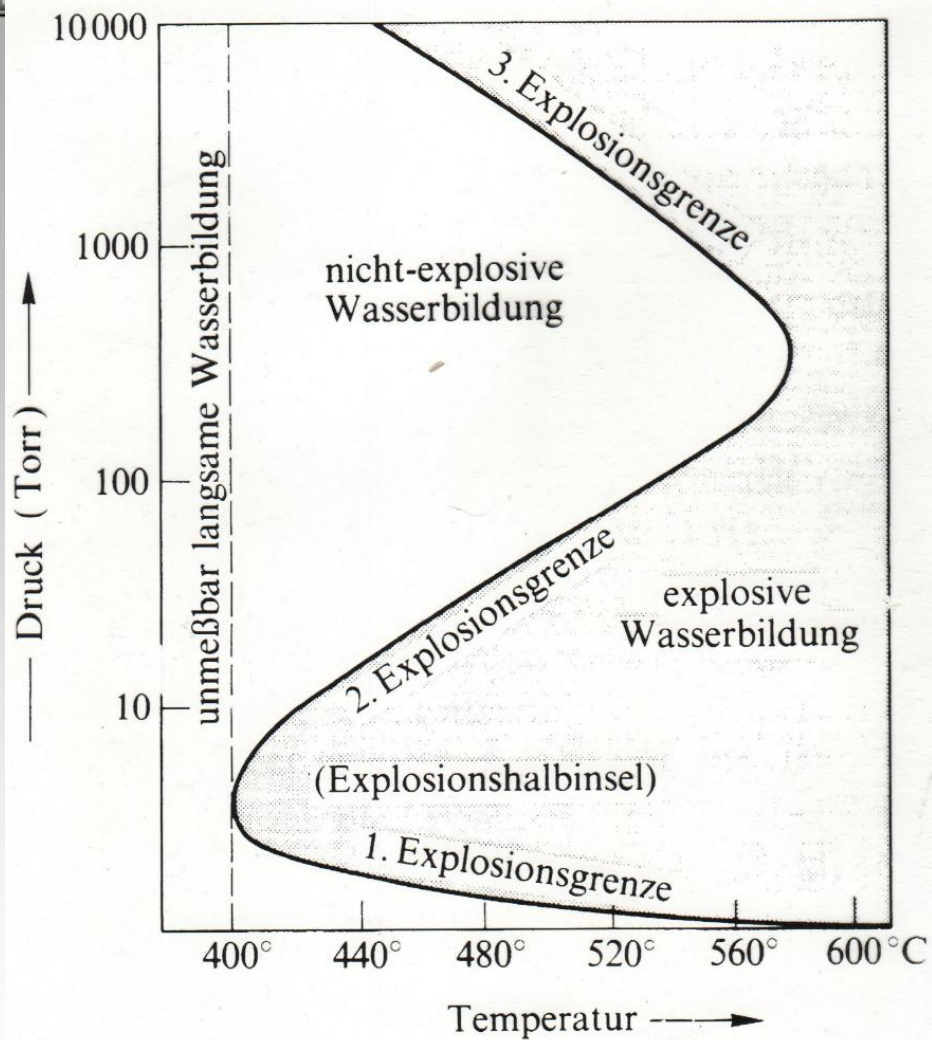
Bildung von H_2O_2 **stark exotherm**; Beitrag zur hohen Temperatur der **Knallgasflamme**; kann nachgewiesen werden durch Quenchen mit Eis, dann Nachweis mit Titanylsulfat.

Konzentration von H_2O_2 gering, weil laufende **Zersetzung** bei den hohen Temperaturen:



Bei **hohen Drücken**: Bildung von H_2O_2 aus H_2 und O_2 auch durch **unverzweigte** Radikalkettenreaktion:



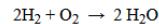




Explosionen

Es gibt Reaktionen, die - absichtlich oder unabsichtlich - explosionsartig verlaufen. Dabei sind zwei Arten von Explosionen zu unterscheiden: *Thermische Explosionen* kommen durch den raschen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zustande. Wenn bei einer exothermen Reaktion Energie nicht abfließen kann, steigt die Temperatur des Systems und bewirkt eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Das kann wiederum die Temperaturerhöhung beschleunigen usw. bis zur Explosion. Von einer *Kettenverzweigungs-Reaktion* sprechen wir, wenn im Verlaufe einer Reaktion die Anzahl der Radikale durch Verzweigungsreaktionen zunimmt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit steigt und die Reaktion sich zur Explosion entwickelt.

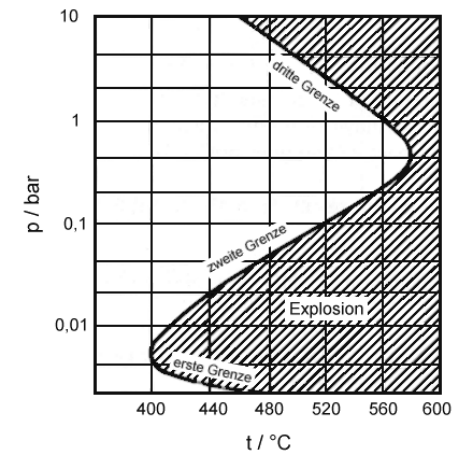
Beide Typen findet man bei der Knallgas-Reaktion:



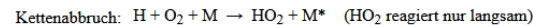
Der Mechanismus dieser Reaktion ist wesentlich komplizierter, als die einfache Reaktionsgleichung vermuten läßt, und nur die wesentlichen Einzelschritte sollen erläutert werden. Es handelt sich um eine Kettenreaktion, bei der die Radikale H, O, OH und HO₂ als Kettenüberträger auftreten. Die wichtigsten Schritte sind:

<i>Kettenstart (Zündung):</i>	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO} + \text{Wand}$	(langsame Radikalbildung)
<i>Ketten-Fortpflanzung:</i>	$\text{H}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	(Radikalzahl konstant)
<i>Verzweigung:</i>	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$	(Radikalverdopplung)
<i>Verzweigung:</i>	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{H}$	(Radikalverdopplung)
<i>Ketten-Abbruch:</i>	$\text{H} + \text{Wand} \rightarrow \text{P}$	(Radikalvernichtung)

Die Schritte 3 und 4 sind für die Verzweigungen (Bildung zweier Radikale aus einem) verantwortlich, die zur Explosion führen können, wenn die Geschwindigkeit für die Verzweigung größer ist als für die Abbruchreaktionen. Ob eine Explosion erfolgt, hängt von der Temperatur ($\text{H} + \text{O}_2$ ist stark temperaturabhängig) und vom Druck des Systems ab; die Bereiche, in denen die Knallgas-Reaktion explosiv ablaufen kann, sind in der Abbildung schraffiert dargestellt.



Bei sehr kleinen Drücken läuft die Reaktion langsam ohne Explosion ab, weil die bei der Kettenverzweigung entstehenden Kettenüberträger eher die Gefäßwand als andere Moleküle erreichen und dort (in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung) zu inaktiven Molekülen rekombinieren. Erhöht man den Druck etwa längs der 440°C-Linie, so erreicht das System die erste Explosionsgrenze. Dann explodiert die Mischung, weil die aktiven Radikale mit anderen Molekülen reagieren, ehe sie die Gefäßwände erreichen, so dass die Verzweigungsreaktionen effizient werden. Wenn der Druck oberhalb der zweiten Explosionsgrenze liegt, verläuft die Reaktion wieder still, weil die Radikale, die bei den Verzweigungsreaktionen entstehen, wieder miteinander rekombinieren. Jetzt treten Reaktionen wie $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ auf, und die dabei freiwerdende Energie wird bei einem Dreierstoß auf ein anderes unbeteiligtes Molekül M übertragen:



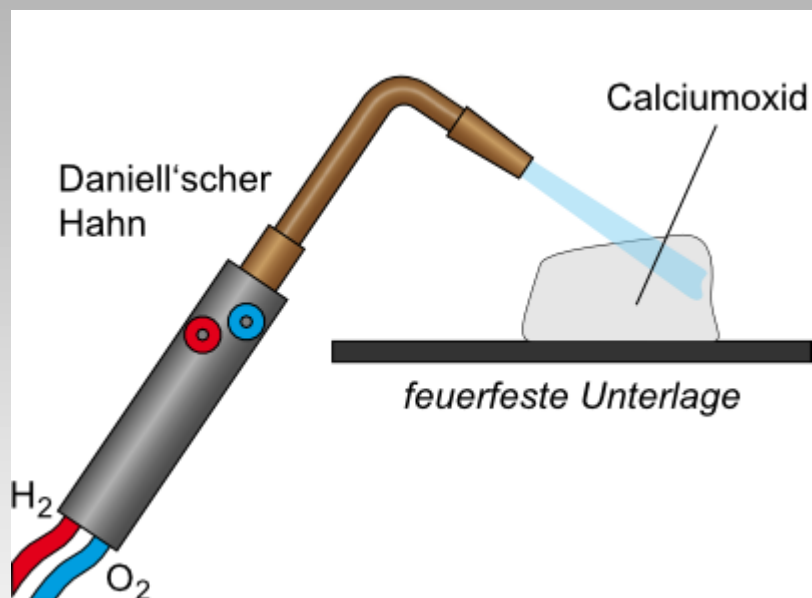
Dreierstöße sind bei kleinen Drücken relativ selten; erst bei hohen Drücken gewinnen sie an Bedeutung und inhibieren die Kettenfortpflanzung, weil das entstehende HO₂ nicht direkt an der Verzweigungsreaktion teilnimmt. Wenn man den Druck weiter erhöht, dann wird das HO₂ in OH überführt (*dritte Explosionsgrenze*):



d.h. die Abbruchreaktion wird neutralisiert.

Abb. 1: Die Explosionsgrenzen bei der Knallgas-Reaktion

Drummond'sches Kalklicht



Prinzip der Thermolumineszenz

Stoff	Temperatur (°C)
Steinkohle	2200
Braunkohle	1500
Heizöl EL	2100
Methan/Luft	2222
H ₂ /O ₂	3083
H ₂ /Luft	2380
Ethin/Luft	2523
Dicyan/O ₂	4850

Wasserstoffverbindungen der Elemente im Periodensystem

H																			He
 H ₂																			
Li	Be																		Ne
 LiH	 BeH ₂																		
Na	Mg																		Ar
 NaH	 MgH ₂																		
salzartig metallisch E-H^{δ-} E-H E-H^{δ+} kovalent																			

salzartig	
metallisch	
E-H ^{δ-}	kovalent
E-H	
E-H ^{δ+}	

Salzartige Hydride

Verbindung	Kristallstruktur
LiH, NaH, KH, RbH, CsH	Natriumchlorid
MgH ₂	Rutil
CaH ₂ , SrH ₂ , BaH ₂	PbCl ₂ (verzerrt)

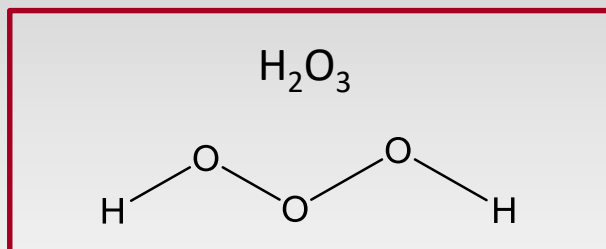
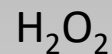
Metallartige Hydride

z.B. LaH₅, TiH_{1.9}

- geringere Leitfähigkeiten als die korrespondierende Metalle
- häufig nicht-stöchiometrisch
- H-Legierungen haben oft höhere Wasserstoffdichte als flüssiger H₂

Gruppe	Formel	Name
13	B_2H_6	Diboran
14	CH_4	Methan
	SiH_4	Silan
	GeH_4	German
	SnH_4	Stannan
15	NH_3	Ammoniak
	PH_3	Phosphan
	AsH_3	Arsan
	SbH_3	Stiban
16	H_2O	Wasser
	H_2S	Schwefelwasserstoff
	H_2Se	Selenwasserstoff
	H_2Te	Tellurwasserstoff
17	HF	Fluorwasserstoff
	HCl	Chlorwasserstoff
	HBr	Bromwasserstoff
	HI	Iodwasserstoff

Wasserstoffoxide

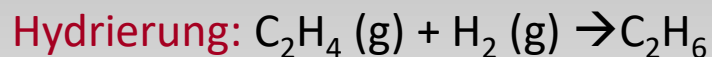
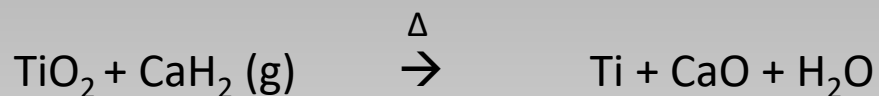


< -40 °C

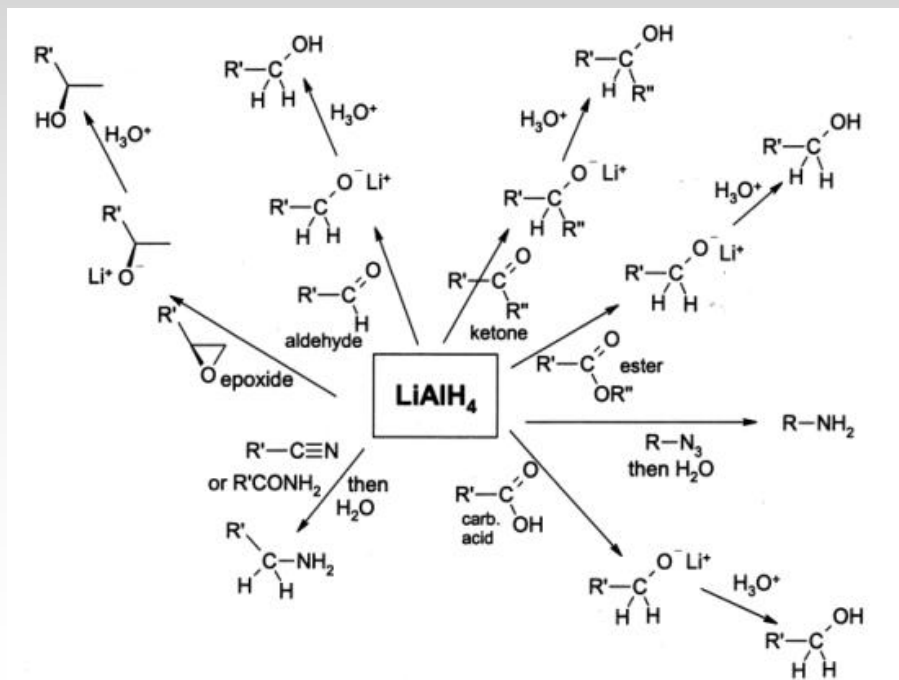
Dihydrogentrioxid

P. T. Nyffeler, N. A. Boyle, L. Eltepu, C.-H. Wong, A. Eschenmoser, R. A. Lerner, P. Wentworth Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43(35), S. 4656–4659.

Reduktionsmittel



Lithiumaluminiumhydrid:





Atomarer Wasserstoff

Atomarer Wasserstoff kann durch Zufuhr der Dissoziationsenergie aus dem molekularen Element erzeugt werden.

homolytisch:



Zum Beispiel durch Erhitzung auf mehrere tausend Grad, elektrische Entladung bei hoher Stromdichte und niedrigem Druck, Bestrahlung mit UV, Beschuss mit Elektronen oder Mikrowellenstrahlung.

T [K]	300	1500	2000	3000	4000	5000	6000
Diss. [%]	10^{-34}	10^{-3}	0.081	7.85	62.2	95.4	99.3

heterolytisch:



Wasserstoff als Energiespeicher

Energiedichten im Vergleich

Auf die *Masse* bezogen:

- Wasserstoff: 33.3 kWh/kg
- Erdgas: 13.9 kWh/kg
- Benzin: 12.7 kWh/kg

Auf das *Volumen* bezogen:

- Wasserstoff (flüssig): 2360 kWh/m³
- Benzin: 8760 kWh/m³
- Erdgas (20 MPa): 2580 kWh/m³
- Wasserstoffgas (20 MPa): 530 kWh/m³
- Wasserstoffgas (Normaldruck): 3 kWh/m³



Tab. 2.7: Bipropellants.

oxidizer	fuel	$T_c / ^\circ\text{C}$	T / K	I_{sp}^* / s
LOX	H ₂	2740	3013	389
	H ₂ / Be (49 : 51)	2557	2831	459
	CH ₄	3260	3533	310
	C ₂ H ₆	3320	3593	307
	B ₂ H ₆	3484	3762	342
	N ₂ H ₄	3132	3405	312
F ₂	H ₂	3689	3962	412
	MMH	4074	4347	348
	N ₂ H ₄	4461	4734	365
OF ₂	H ₂	3311	3584	410
FLOX (30 / 70)	H ₂	2954	3227	395
N ₂ F ₄	CH ₄	3707	3978	319
	N ₂ H ₄	4214	4487	335
ClF ₅	MMH	3577	3850	302
	N ₂ H ₄	3894	4167	313
ClF ₃	MMH	3407	3680	285
	N ₂ H ₄	3650	3923	294
N ₂ O ₄ , NTO	MMH	3122	3395	289
MON-25 (25 % NO)	MMH	3153	3426	290
	N ₂ H ₄	3023	3296	293
IRFNA (III-A) ^a	UDMH	2874	3147	272
IRFNA (IV HDA) ^b	MMH	2953	3226	280
	UDMH	2983	3256	277
H ₂ O ₂	N ₂ H ₄	2651	2924	287
	MMH	2718	2991	285

^a IRFNA (III-A): 83.4 % HNO₃, 14 % NO₂, 2 % H₂O, 0.6 % HF^b IRFNA (IV HDA): 54.3 % HNO₃, 44 % NO₂, 1 % H₂O, 0.7 % HF

