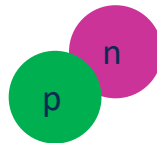


Wasserstoff

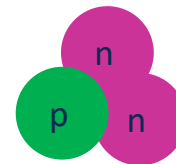
- **H** für lat. hydrogenium (Wassererzeuger)
- 1766 Reindarstellung durch Henry Cavendish;
1892 erstmals verflüssigt durch James Dewar
- häufigstes Element im Universum
- stabile Isotope: **H** (Protium) und **D** (Deuterium)
instabil: **T** (Tritium), $t_{1/2} = 12,4 \text{ a}$



^1_1H (99,984 %)



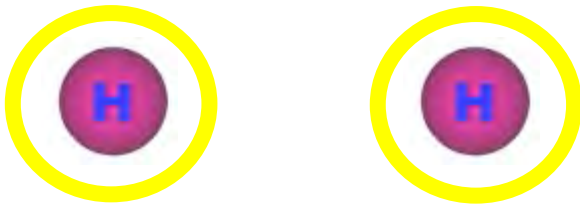
^2_1D (0,015 %)



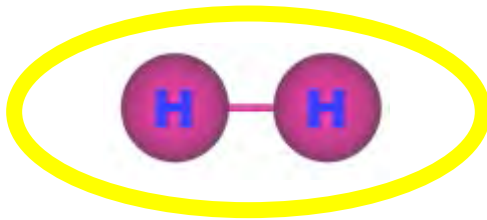
^3_1T

Wasserstoff: Isotope, Verbindungen

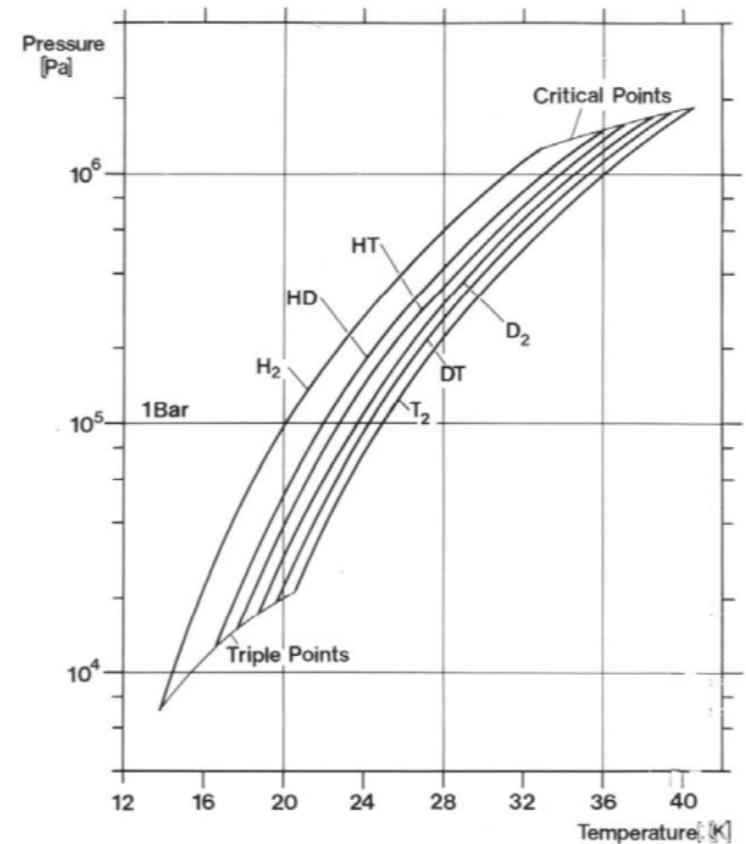
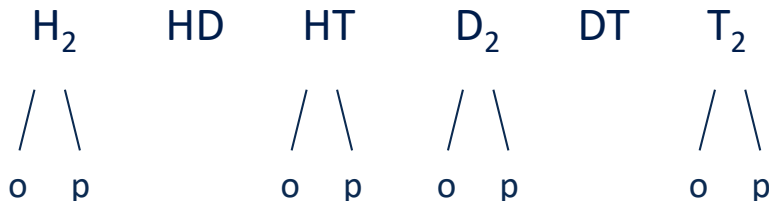
selten: ungebundene Wasserstoffatome



üblich: Kombination zu einem H_2 -Molekül



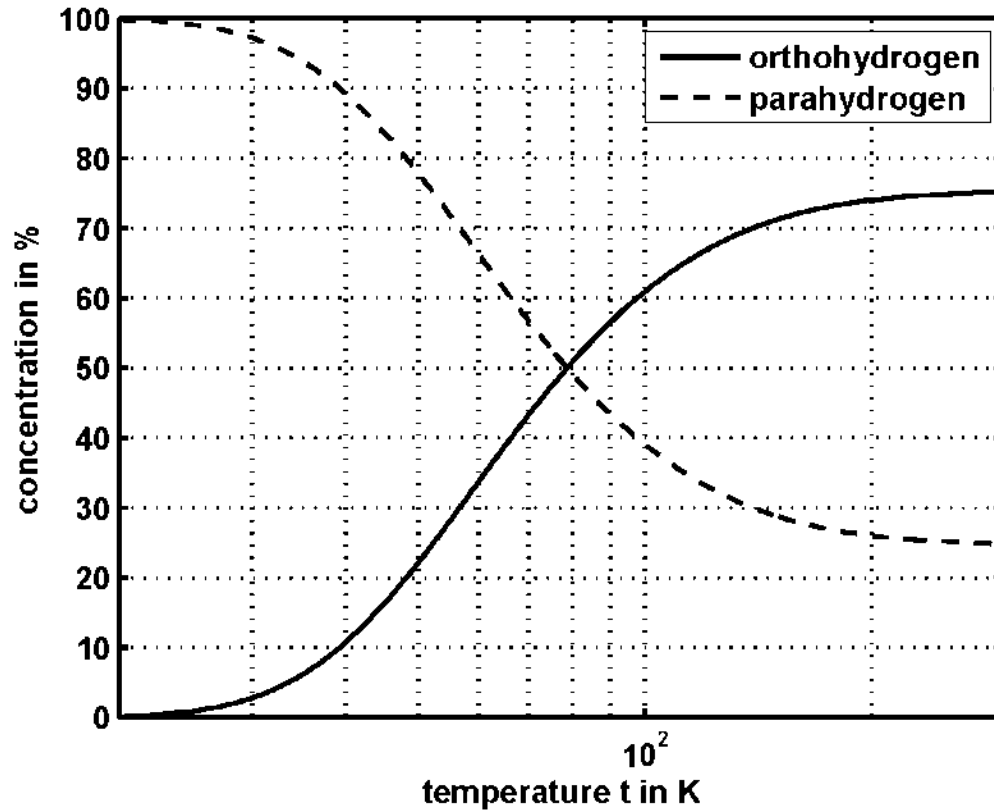
Kombinationsmöglichkeiten der
drei Wasserstoff-Isotope:



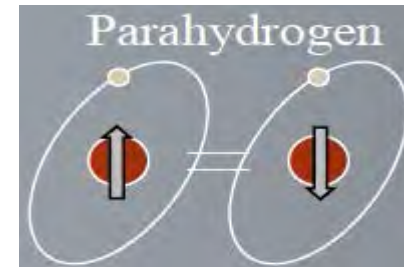
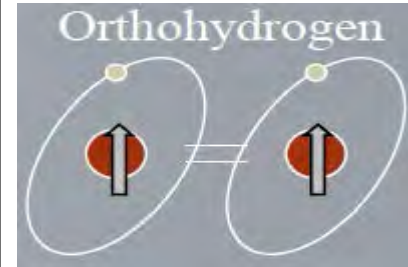
Dampfdruckkurven Wasserstoffisotope
(Trennung durch kryogene Rektifikation)

D_2O : schweres Wasser
(Kernreaktoren; n-Streuung)

Ortho-/Parawasserstoff



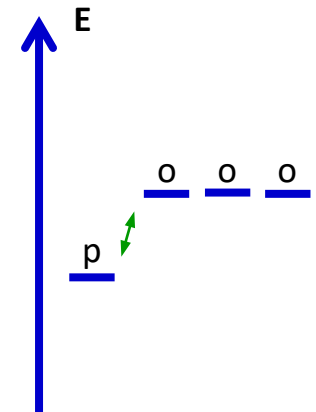
Wasserstoffmolekül



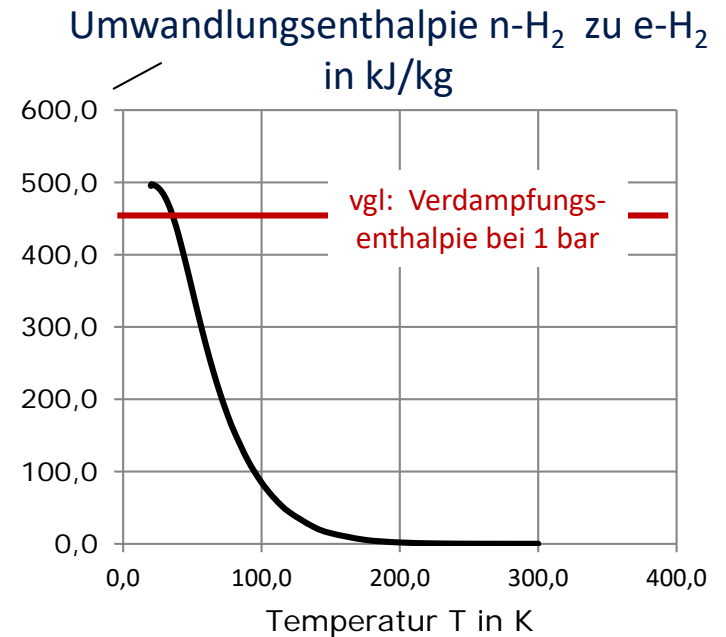
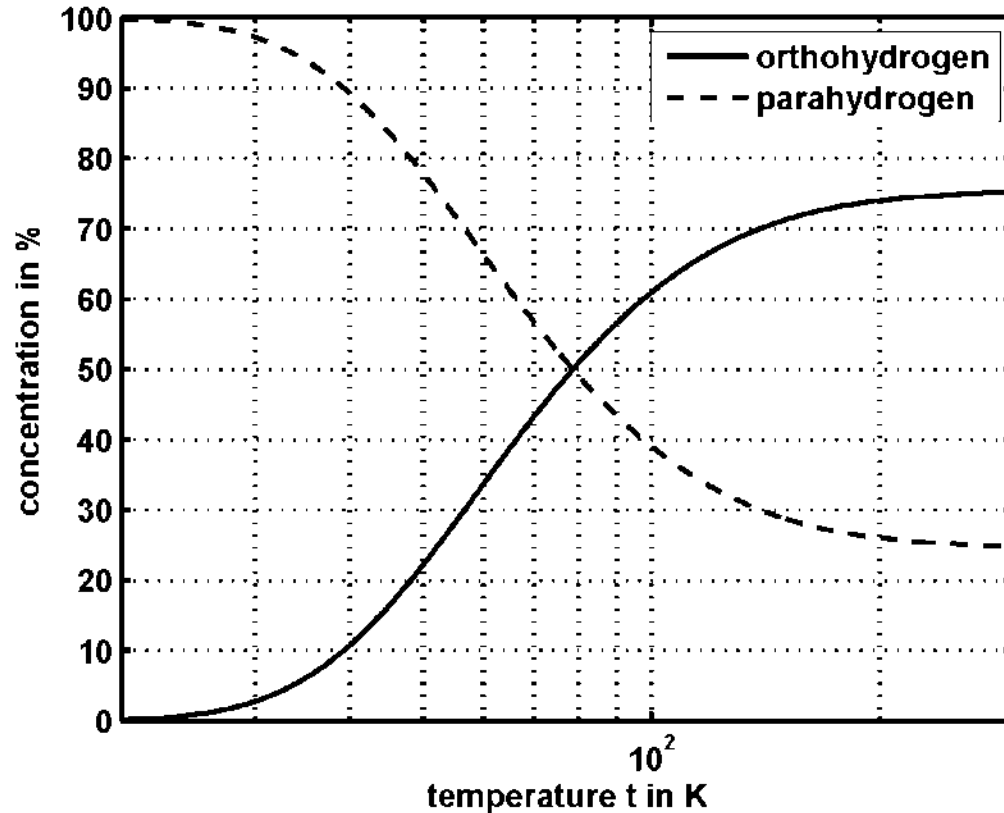
Kernspins parallel ausgerichtet (o-H₂)

Kernspins antiparallel ausgerichtet (p-H₂)

⇒ unterschiedliche Energieniveaus



Ortho-/Parawasserstoff



Gleichgewichts-Wasserstoff
(equilibrium hydrogen, e-H₂)

Normal-Wasserstoff (n-H₂)
75 % o-H₂ + 25 % p-H₂

Ortho-/Parawasserstoff

Boltzmann-Verteilung

$$\frac{c_{p-H_2}}{c_{o-H_2}} \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{1 + 5 \cdot e^{\left(-6 \frac{B}{T}\right)}}{3 \cdot e^{\left(-2 \frac{B}{T}\right)} + 7 \cdot e^{\left(-12 \frac{B}{T}\right)}}$$

c_{p-H_2} ...Konzentration Parawasserstoff

c_{o-H_2} ...Konzentration Orthowasserstoff

B... rotational temperature von H_2 ($B \approx 60,8$ K)

T...Temperatur

$$B = \frac{h^2}{8 \cdot \pi \cdot I \cdot k_B}$$

h...Planck'sches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s)

k_B ...Boltzmann Konstante ($k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹)

I...Trägheitsmoment des H_2 -Moleküls ($I = 4,67 \cdot 10^{-41}$ g·cm²)

Näherungsformeln; korrektere Darstellung s. R. Größle, S. Eisenhut

- bei Raumtemperatur: **o- H_2 : p- H_2 \approx 3 : 1** (Normalwasserstoff, n- H_2)

mit abnehmender Temperatur Verschiebung in Richtung p- H_2

- bei ca. 20 K: **o- H_2 : p- H_2 \approx 0,002 : 0,998**

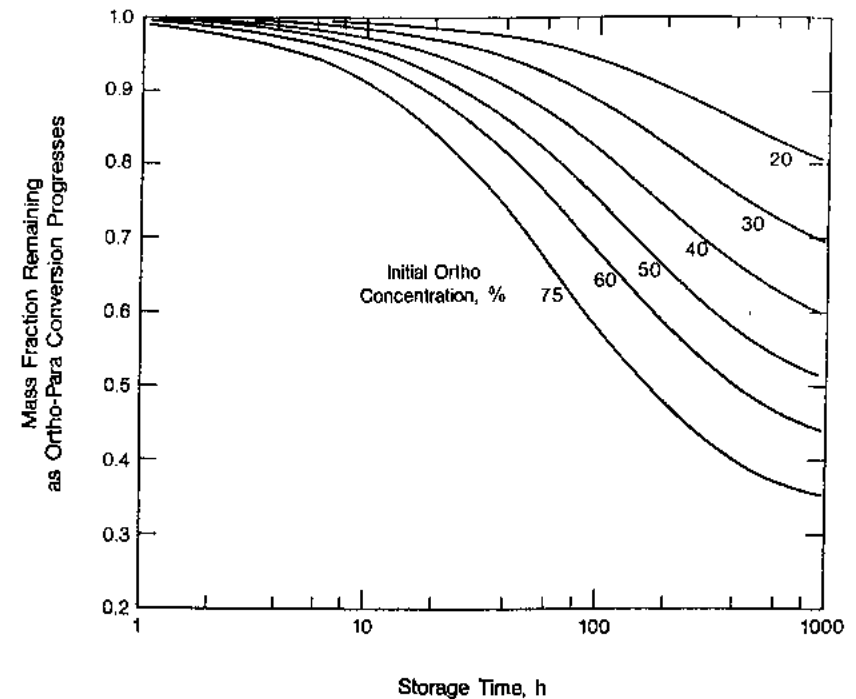
- im temperaturabhängigen Gleichgewicht: **e- H_2** (Equilibrium-Wasserstoff)

Ortho-/Parawasserstoff

verflüssigter Normalwasserstoff:

- kein Problem bei kurzzeitiger Lagerung
- bei Langzeitlagerung muss die ortho-para-Umwandlung berücksichtigt werden:

Es verdampfen 69 % des LH₂ bis zum Erreichen des Gleichgewichts



sofortige Umwandlung möglich mittels Katalysatoren:

- Eisenoxid (Fe₂O₃)
- Chromoxid

ortho-para-Umwandlung am besten bereits während der Verflüssigung!

früher bei diskreten Temperaturen,

inzwischen Katalysator direkt in die Wärmeübertrager eingefüllt



Fe₂O₃ - Katalysator

LH₂ handelsüblich: garantiert ≥ 98 % p-Anteil

Ortho-/Parawasserstoff

Selbstumwandlung (spontan, langsam): Reaktion 2. Ordnung

$$\frac{dc_{o-H_2}}{dt} = -k \cdot c_{o-H_2}^2 + k' \cdot c_{o-H_2} \cdot (1 - c_{o-H_2})$$

k...Geschwindigkeitskonstante der ortho-para-Umwandlung

k'...Geschwindigkeitskonstante der para-ortho-Umwandlung

katalytische Umwandlung (schnell): Reaktion 1. Ordnung

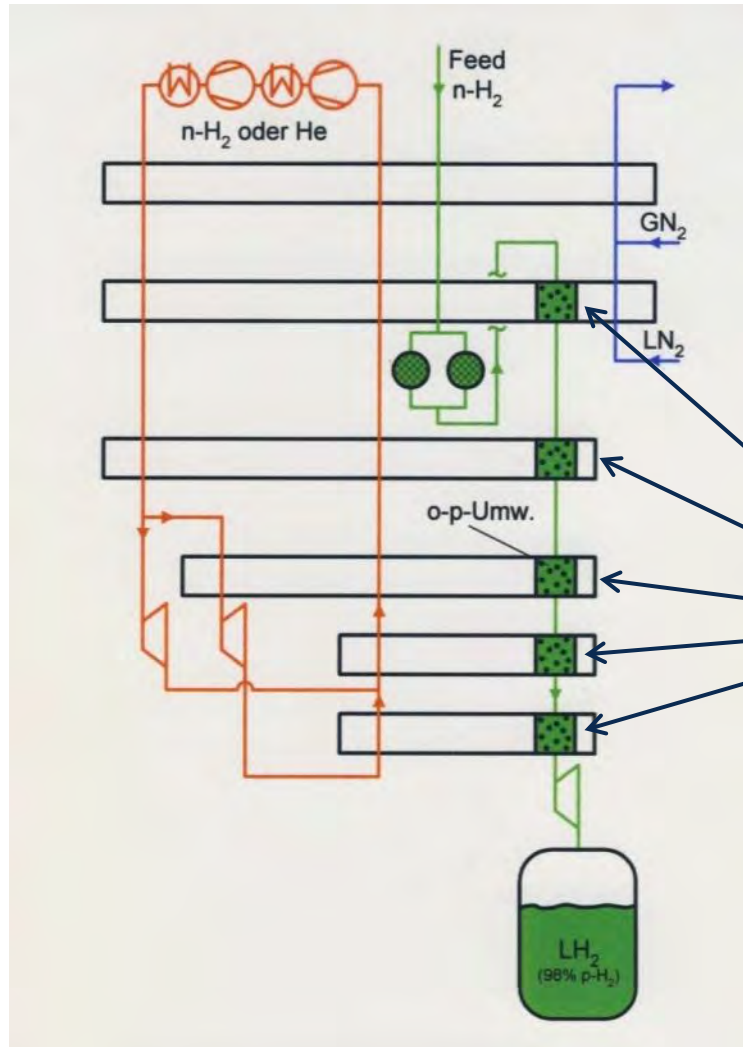
$$\frac{dc_{o-H_2}}{dt} = -k \cdot c_{o-H_2} + k' \cdot (1 - c_{o-H_2})$$

k...Geschwindigkeitskonstante der ortho-para-Umwandlung

k'...Geschwindigkeitskonstante der para-ortho-Umwandlung

ACHTUNG: k und k' von Reaktion 1. Ordnung und 2. Ordnung sind nicht identisch

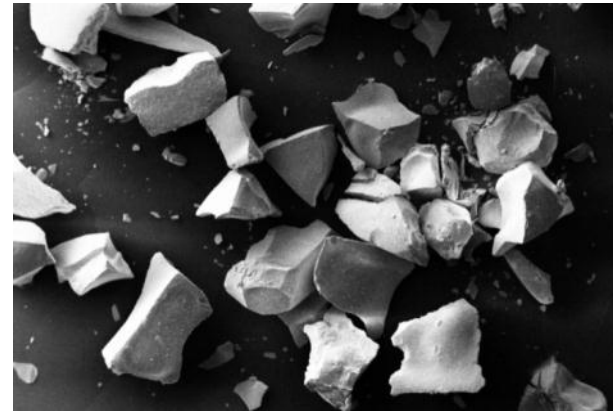
Ortho-/Parawasserstoff



sehr langsame spontane Konversion
von o- zu p-H₂ ($t_{1/2} \approx 3,65$ Tage)

⇒ bei Verflüssigung schnelle Umwandlung
mittels Katalysator

o-/p-Verhältnis immer nahe an e-H₂ –
Gleichgewichtskurve



IONEX
o-p – Katalysator Fe₂O₃

Wasserstoff: thermodyn. Besonderheit

Änderung der spezifischen Wärmekapazität

tiefe Temperaturen: $c_v \approx 13,2 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

nur 3 transl. Freiheitsgrade wie 1-atomiges Gas

Raumtemperatur: $c_v \approx 20,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

zusätzlich 2 Rotationsfreiheitsgrade wie 2-atomiges Molekül

Näherung bei Gasen:

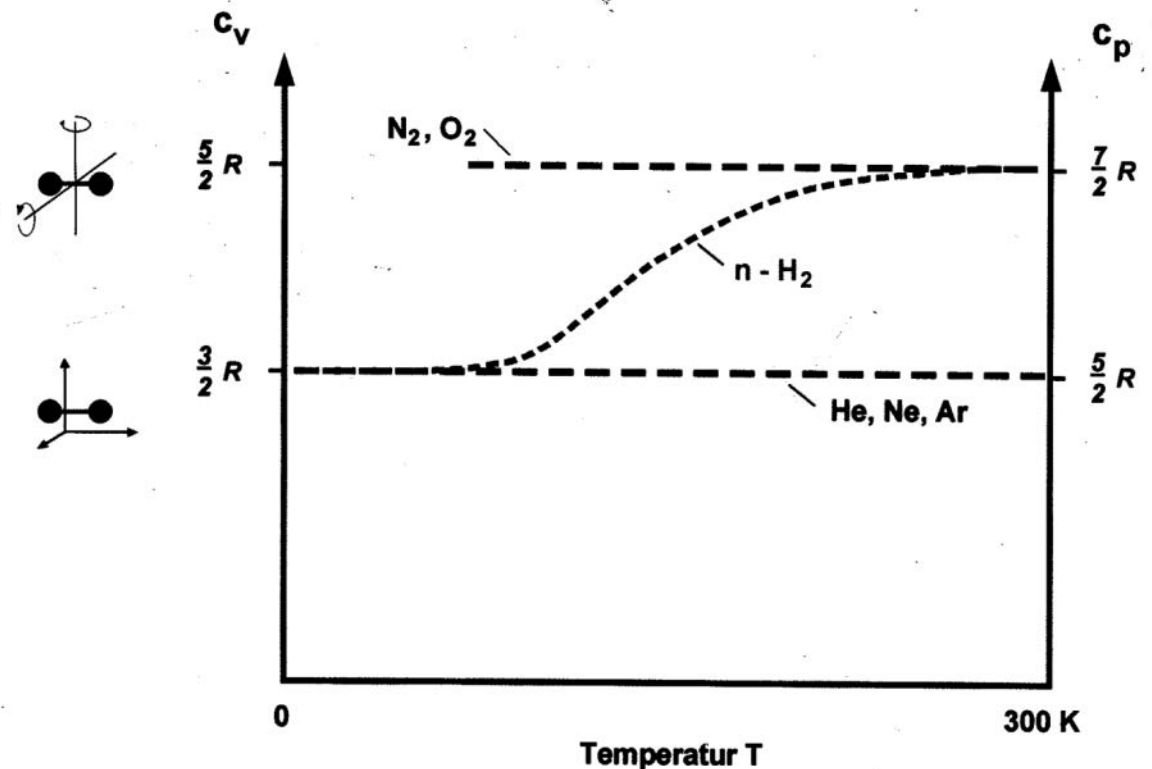
$$c_v = f \cdot \frac{R}{2}$$

$$c_p = c_v + R$$

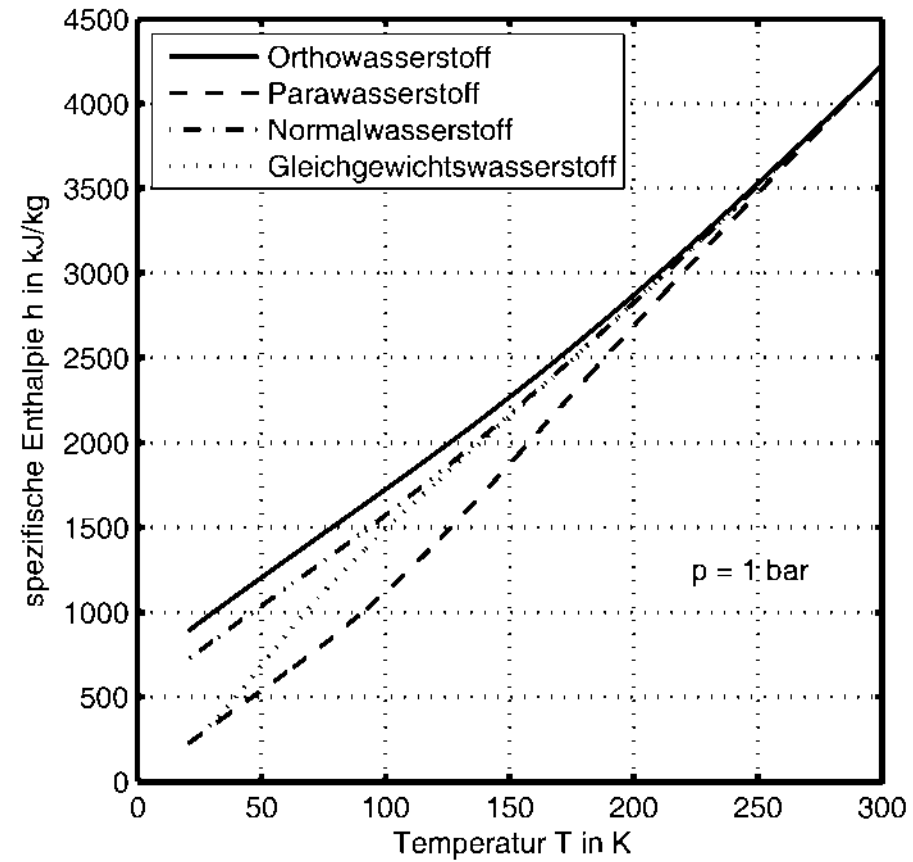
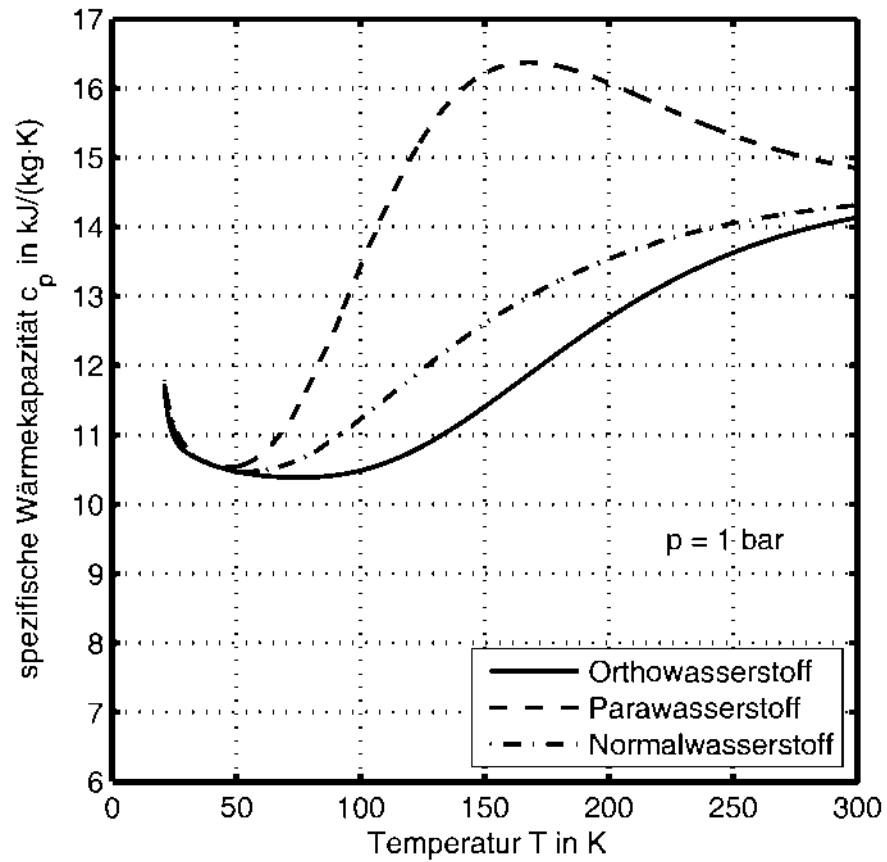
$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

(molare Gaskonstante)

f...Anzahl der Freiheitsgrade



Ortho-/Parawasserstoff



Wasserstoff: Stoffdaten

	p-H₂	o-H₂	n-H₂	97,8 % o- D₂	HD
T_{NBP} in K	20,271	20,380	20,369	23,3097	22,13
T _c in K	32,938	33,22	33,145	38,34	35,9
p _c in bar	12,858	13,1065	12,964	16,653	14.8
ρ _c in kg·m ⁻³	31,3236	31,1362	31,2632	69,797	
T _{trip} in K	13,8033	14,008	13,957	18,72	16,6
p _{trip} in bar	0,07041	0,07560	0,07358	0,171	0,124
ρ _{trip} in kg·m ⁻³	76,9794	77,0096	77,0060		
M in g·mol ⁻¹	2,01588	2,01597	2,01588	4,0282	3,02
h _v in kJ/kg	445,4		445,6	304	
λ in W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ bei 20 °C	0,1914		0,1838	0,131	