

Wasserstoff exemplarisch - Status nascendi, Überspannung, Katalyse

U.Finke und F.K.Schmidt

Kurzfassung

Am Beispiel des Wasserstoffs wird gezeigt, in welcher Weise energiereiche Zustände Begriffe wie den des Status nascendi, der Überspannung und der Katalyse übergreifend verbinden. Eine thermodynamische Betrachtung zeigt, dass die Aktivität des naszierenden Wasserstoffs vom Antrieb der Erzeugungsreaktion abhängig ist. Eine Abschätzung der maximal erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, dass die erhöhte Reaktivität des mit Zink und Säure entwickelten Wasserstoffs nicht allein auf atomaren Wasserstoff zurückgeführt werden kann. So können Wasserstoffatome nur stellvertretend für die Summe aller angeregter Zustände gesehen werden. Der über das Gleichgewicht hinaus gehende Anteil an angeregten Zuständen erklärt auch den vom Elektrodenmaterial abhängigen Beitrag zur Überspannung des Wasserstoffs. Dieser fällt bei Palladium und Platin geringer aus, weil die Molekülbildung über die Metall-Wasserstoff-Bindung gefördert wird, so dass die Zusammensetzung des entweichenden Wasserstoffs sich weniger von der des "Gleichgewichtswasserstoffs" unterscheidet, als dies bei anderen Metallen zu beobachten ist. Der nahe liegende Gedanke, dass ein ähnlicher Mechanismus auch die Aktivität von Hydrierungskatalysatoren bestimmen könnte, wird am Beispiel des Palladiums in eine schlüssige Darstellung der Wirkungsweise umgesetzt.

1 Ausgangslage und Zielsetzung

Chemieunterricht nach Periodensystem ist eine Konzeption der Vergangenheit. Sie wurde abgelöst durch eine Lehre, mit der die Prinzipien der allgemeinen und der physikalischen Chemie ins Zentrum der Betrachtung gerückt wurden und das Erkennen von Primärstrukturen, sowie das Arbeiten mit diesen immer stärkere Bedeutung gewonnen hat.

Das Zurücktreten der nach Elementen geordneten Stoffvermittlung macht erforderlich, dass einzelne Elemente eine Leitfunktion im Bereich der allgemeinen und anorganischen Chemie übernehmen. Hier bietet sich neben dem Sauerstoff das Element Wasserstoff an, das diese Funktion bei einzelnen Themen wie dem Atombau und der chemischen Bindung seit jeher inne hat. Seine zunehmende Bedeutung als Sekundärenergieträger macht den Wasserstoff auch für Anwendungen zu den Themen Energetik und Elektrochemie geeignet.

Die hier gegebene Darstellung zeigt die Begriffe des "Status nascendi", der Überspannung und der Katalyse in einem Zusammenhang, der zu einem besseren Verständnis der Reaktivität führen wird und Anwendungen zu den Unterrichtsthemen Kinetik, Gleichgewicht, Energetik und Elektrochemie ermöglicht.

Wissenschaftliche Lehrbücher scheinen sich darin einig, dass die erhöhte Reaktivität des naszierenden Wasserstoffs auf die in diesem Zustand vorhandenen Atome zurückzuführen sein soll [1, S. 5006].

Diese Deutung erweist sich jedoch als nicht haltbar. Darüber hinaus ist der Zustand durch den Zeitpunkt des Entstehens allein nicht hinreichend definiert. Die Gesetze der Thermodynamik gebieten, dass die Reaktivität des Eduktsystems auch die Energetik des naszierenden Wasserstoffs bestimmt. Dennoch weist kein Lehrbuch darauf hin, dass z. B. der aus Zink und Natronlauge entwickelte

Wasserstoff im Status nascendi weniger energiereich ist und dem zu Folge auch weniger Atome enthält als der aus Magnesium und Salzsäure erzeugte Wasserstoff.

Da kann es dann auch nicht verwundern, dass im Zusammenhang mit dem kathodisch entwickelten Wasserstoff vom Status nascendi überhaupt nicht gesprochen wird. So bleibt die Chance ungenutzt, die höhere Zersetzungsspannung mit der höheren Energie des naszierenden Wasserstoffs zu erklären, was den Begriff "Überspannung" als solchen zumindest im Unterricht überflüssig machen würde.

Die so genannten Überspannungseffekte sind – im ursprünglichen Sinn der Worte – „nämlich“ Folge einer „verkehrten“ Herangehensweise, die ausgerechnet den allgemein bekannten Teil des Energiebedarfs erst einmal ignoriert, um ihn dann als Zusatzeffekt einzuführen. So werden Schüler kaum nachvollziehen können, dass der vom elektrischen Widerstand des Elektrolyten verursachte Spannungsabfall als "Widerstandsüberspannung" bezeichnet wird [1, S. 4792]. Der Energiebedarf für den Transport von Ladungsträgern und die damit verbundene Spannung werden den Schülern lange vor der Elektrolyse bekannt, so dass sie die mit einer chemischen Reaktion verbundene Spannung eher als „zusätzlich“ empfinden werden. Ist die Zersetzungsspannung als solche aber einmal erkannt, wird man den Schülern nicht lange erklären müssen, warum eine höhere Zersetzungsspannung erforderlich wird, wenn ein energiereicheres Produkt entsteht, wie es z. B. im Status nascendi gegeben ist.

Die relativ geringe Überspannung des Wasserstoffs bei Verwendung von Elektroden aus Platin oder Palladium korrespondiert nicht zufällig mit der Katalysatorwirkung dieser Metalle, was für uns Anlass war, im Zusammenhang mit Überspannung und Status nascendi auch die katalytische Hydrierung in dieser Arbeit zu behandeln.

Insgesamt sollte die Zusammenführung der Einzelthematika geeignet sein, den Schülern ein leichteres Verstehen der Prinzipien zu ermöglichen, die für die Reaktionsfähigkeit von Stoffen bestimmend sind.

2 Experimentiervorschläge und didaktische Zuordnung

Über die im "Status nascendi" bestehende, erhöhte Reaktionsfähigkeit weiß der *Römpf* von 1992 [1, S. 4284] nichts wesentlich Anderes zu berichten als der *Brockhaus* von 1895. Glaubt man den beiden, so ist die Reaktionsfähigkeit allein auf die im Zeitpunkt des Entstehens vorhandenen Atome zurückzuführen. Beispielhaft für den naszierenden Wasserstoff werden die Reaktionen mit Manganat(VII) und Dichromat(VI) und die Reduktion des Nitratstickstoffs erwähnt. Eine für den Unterricht geeignet erscheinende Durchführung dieser Reaktionen wird im Kasten 1 beschrieben.

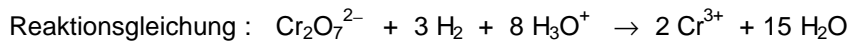
Experimentiervorschläge zu Reaktionen mit naszierendem Wasserstoff

1. Entfärben einer Manganat(VII)-Lösung durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff

Verdünnte Salzsäure wird tropfenweise mit Kaliummanganat(VII)-Lösung bis zur deutlich erkennbaren Rosafärbung versetzt. Nach Zusatz von Zinkspänen/Zinkraspeln beobachtet man eine Gasentwicklung. Die Farbe der Lösung verblasst und verschwindet schließlich vollständig.



2. Eine entsprechende Farbreaktion kann mit Kaliumdichromat(VI) durchgeführt werden :



Man beobachtet eine Farbänderung von orange nach grün entsprechend den Farben von Dichromat(VI) - Ionen und Chrom (III) - Ionen.

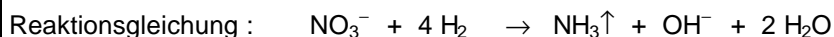
Hinweise : Durch Vergleichsprobe mit Wasserstoff aus der Gasflasche kann gezeigt werden, dass die Reaktionen nur mit naszierendem Wasserstoff gelingen.

Die Reduktion von Manganat(VII)- und Dichromat(VI)-Ionen kann auch mit naszierendem Wasserstoff durchgeführt werden, der kathodisch entwickelt wird

3. Entwicklung von Ammoniak aus nitrathaltiger Lösung mit *Devarda'scher* Legierung

Eine Spatelspitze KNO_3 wird in etwa 5 ml Wasser gelöst. Mit der Lösung wird eine Spatelspitze *Devarda'sche* Legierung (Cu/Al/Zn) bedeckt, die vorher in eine Abdampfschale gegeben wurde, für deren Abdeckung ein Uhrglas vorbereitet ist, an dessen nach außen gewölbter Seite ein Streifen angefeuchtetes, rotes Lackmuspapier durch Andrücken befestigt wurde. Ein Plätzchen festes NaOH wird dem Reaktionsgemisch in der Abdampfschale hinzugefügt und diese mit dem Uhrglas abgedeckt. Soweit erforderlich, kann vorsichtig erwärmt werden.

Die durchgehende Blaufärbung des Lackmuspapiers zeigt an, dass Ammoniak entwickelt wurde, entstanden durch Reduktion des Nitrats mit Hilfe des naszierenden Wasserstoffs, der sich vorher aus dem Aluminium und dem Zink der Legierung in der stark alkalischen Lösung gebildet hatte.



Kasten 1

Unabhängig davon, dass die Eigenschaften des Entstehungszustands in den Lexika mangelhaft beschrieben sind, dokumentiert die auf den Wasserstoff verkürzte Betrachtung eine verengte Sichtweise. Eine ganzheitliche Darstellung sollte andere Elemente wie z. B. das Chlor, Stichwort "Königswasser", oder den Sauerstoff, Stichwort "Singulett-Sauerstoff" in den Begriffsumfang einbeziehen und auf andere Erzeugungsmöglichkeiten wie Gasentladungen und elektrochemische Verfahren wenigstens hinweisen. Man könnte sogar noch einen Schritt weiter gehen und alle Formen herstellungsbedingt erhöhter Reaktivität unter dem Begriff des Status nascendi zusammenfassen. Es macht nämlich wenig Sinn, energiereiche Zustände anderer Art nur deshalb gesondert zu behandeln, weil sie besonders langlebig sind. Der weiße Phosphor wäre hier ebenso zu nennen wie pyrophore Metalle oder die hochreaktiven Feinstäube Ruß und Mehlstaub. Aus diesem sinnvoll erweiterten Begriffsumfang ergibt sich im Übrigen eine Fülle experimenteller Möglichkeiten, die im Einzelnen zu erörtern aber nicht Thema dieser Arbeit sein konnten.

In der Erkenntnis, dass die ohnehin knapp kalkulierten Unterrichtszeiten einer Ausweitung des Stoffangebots entgegenstehen, halten wir es für ausreichend, wenn die in dieser Arbeit behandelte Thematik in Form von Anwendungsbeispielen in den Themenbereich Kinetik, Gleichgewicht, Energetik und Elektrochemie eingearbeitet wird. Die Anwendung könnte auch in der Weise erfolgen, dass eine Aufgabe bearbeitet wird, die sich bezüglich der Form an Prüfungsaufgaben orientiert und innerhalb der Teilaufgaben Anwendungen zum Status nascendi, der Überspannung, und zum katalytischen Wasserstoff enthält [2]. Für die Sekundarstufe I dürfte jedoch allenfalls eine rein phänomenologische Behandlung in Frage kommen. Dies sollte den Fachlehrer aber nicht daran hindern, die hier gegebene Darstellung zu nutzen, um seinen „Erklärungsvorrat“ zu erweitern.

3 Energetische Betrachtungen zur Reaktivität des naszierenden Wasserstoffs

Die Thermodynamik lehrt, dass jedes Molekül im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten existiert, möglicherweise auch solchen, die bis dato noch nicht erkannt wurden.

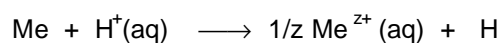
So enthält auch der Wasserstoff aus der roten Flasche geringe Anteile an Wasserstoffatomen, Ionen Elektronen usw. . Auch die Moleküle selbst stellen streng genommen bereits ein Gemisch dar, weil sie in verschiedenen Zuständen vorkommen. Da Teilchen in angeregten Zuständen reaktiver sind als solche im Grundzustand, können in diesem Zusammenhang Atome durchaus als Grenzfall energiereicher Molekülzustände angesehen werden.

In den Tabellenwerten der thermodynamischen Funktionen sind angeregte Zustände zwar berücksichtigt, doch gilt die im Standardwert der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_0$ zum Ausdruck kommende Reaktivität nur für den Fall des thermischen Gleichgewichts, den ein Reaktionsprodukt bekanntlich erst nach ausreichender Verweilzeit erreicht.

So ist ganz allgemein davon auszugehen, dass jeder Stoff zum Zeitpunkt seines Entstehens eine von der Gleichgewichtsverteilung abweichende Energieverteilung aufweist, die mit einem dem Betrag nach höheren, unter Berücksichtigung des Vorzeichens negativeren Wert der freien Energie verbunden ist. Mit der Annäherung an das Gleichgewicht wird freie Energie in das entsprechende Entropieäquivalent ("Wärme") überführt, wobei die Energie konstant bleibt und nicht etwa abnimmt, wie das so genannte "Minimalprinzip der Energie" bis heute glauben machen will.

So dissoziieren z. B. Wasserstoffmoleküle spontan und unter Energieaufnahme (!) so lange in Atome, bis der dem thermischen Gleichgewicht entsprechende Anteil an Atomen erreicht ist. Die landläufige Vorstellung, dass ein Mehr an Atomen die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs zwangsläufig erhöhen müsse, ist dem zu Folge allgemein nicht zutreffend. Ursache für alle in diesem Zusammenhang auftretenden Missverständnisse sind die Nachwehen des *Berthelot'schen* Prinzips, das seinen nicht weniger misskonzeptionellen Nachfolger in dem "Prinzip vom Energieminimum" gefunden hat. Tatsächlich wird das Naturgeschehen allein von der Zunahme der Entropie bestimmt. Das angebliche Ringen zwischen Energie und Entropie ist eine Schimäre des Unverstands [2], den wohl auch *Arnold Sommerfeld* zu überwinden trachtete, als er gesagt haben soll : „*Die Energie ist nur der Buchhalter, die Geschäftsleitung liegt bei der Entropie*“.

Dem höheren Betrag der Antriebsenergie entsprechend ist der mit Magnesium und Salzsäure entwickelte Wasserstoff im Status nascendi energiereicher als der mit Eisen entwickelte Wasserstoff, was sich auch in einem höheren Anteil an Atomen äußert. Vereinfacht kann man sagen, dass der Standardwert der freien Enthalpie der Bildungsreaktion



mit $\Delta_R G_0 = -24,5 \text{ kJ/mol}$ im Fall des Magnesiums die Bildung von atomarem Wasserstoff in praktisch reiner Form ermöglicht, während der mit Eisen entwickelte Wasserstoff ($\Delta_R G_0 = 164 \text{ kJ/mol}$) schon a priori nur einen verschwindend geringen Anteil an Wasserstoffatomen zulässt. In der Sprache der Elektrochemie würde man sagen, dass das Potenzial des Systems Me/Me^{2+} bei Standardbedingungen im Fall des Eisens ($E^\circ = -0,40 \text{ V}$) nur ausreicht, um Wasserstoffionen zu Molekülen ($E^\circ = 0$) zu reduzieren, nicht aber die zusätzliche Spannung von $-2,1 \text{ Volt}$ ($E^\circ = -D_R G/2 F = -203/96,5 \text{ V}$) aufbringt, die für die Reaktion zu Wasserstoffatomen erforderlich sind. Dagegen ist das Reduktionspotenzial des Magnesiums ($E^\circ = -2,36 \text{ V}$) auch für die Entwicklung von atomarem Wasserstoff ausreichend, so dass hier zu erwarten ist, dass Atome in ausreichender Konzentration für Folgereaktionen verfügbar sind. Die damit verbundene, erhöhte Reaktivität bleibt kurzzeitig erhalten, da die Molekülbildung eines "Dreierstoßpartners" bedarf und deshalb mit merklicher Verzögerung, bei Standardbedingungen mit einer Halbwertszeit von einigen Zehntel Sekunden erfolgt.

Nun ist Magnesium nicht das Metall der Wahl, wenn es darum geht, Wasserstoff aus Säuren zu entwickeln. Viel häufiger verwendet man Zink, bei der *Clemmensen*-Reduktion in Form seines Amalgams oder Aluminium, z.B. in Form der *Devarda'schen* Legierung.

Macht man die Standardpotenziale zur alleinigen Grundlage der Betrachtung, dann sollte weder das Reduktionsvermögen des Zinks ($E^\circ = -0,76$) noch das des Aluminiums ($E^\circ = -1,66$ V) für die Bildung von atomarem Wasserstoff ausreichend sein.

Im Gegensatz zu einer auch in Publikationen häufig anzutreffenden Meinung entscheiden die Standardwerte von Potenzial (E°) und Freier Enthalpie ($D_R G_0$) jedoch nicht darüber, ob eine Reaktion energetisch möglich ist oder nicht. Sie bestimmen lediglich die Lage des entsprechenden Gleichgewichts. Die Antriebsenergie einer isotherm und isobar geführten Reaktion ist immer durch den aktuellen Wert der freien Reaktionsenthalpie $D_R G$ und nicht etwa durch ihren Standardwert $D_R G_0$ bestimmt. Die beiden Größen $D_R G$ und $D_R G_0$ sind über den Reaktionsquotienten Q miteinander verknüpft :

$$D_R G = D_R G_0 + RT \ln Q = RT \ln Q / K$$

Der Reaktionsquotient Q ist der aktuelle Wert des Massenwirkungsprodukts, der sich im Verlauf der Reaktion verändert und den Wert der Gleichgewichtskonstanten K erst mit Einstellung des Gleichgewichts erreicht.

$$D_R G = 0 \Rightarrow D_R G_0 = -RT \ln Q = -RT \ln K$$

Je negativer der Wert der freien Enthalpie $D_R G_0$ der Bildungsreaktion ist, desto größer ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten und damit auch die Konzentration der Wasserstoffatome. Die tabellarische Übersicht im Kasten 2 zeigt die Werte des Partialdrucks, so wie die Werte der Stoffmengen- und der Teilchenkonzentrationen, die von der Energetik her bei Standardbedingungen erzielt werden können. Es ist offensichtlich, dass die mit Blei wie auch die mit Eisen erreichbare Konzentration der Wasserstoffatome bei weitem nicht ausreicht, eine messbar erhöhte Reaktivität zu begründen.

Atomarer Wasserstoff im Gleichgewicht mit Me / Me^{Z+} bei pH = 0 , c (Me^{Z+}) = 1 mol/l					
Standardtemperatur 298 K und Standarddruck 1 bar					
Metallionen	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺
Standardpotenzial Volt	-0,126 V	-0,400 V	-0,763 V	-1,66 V	-2,36 V
$D_f G_0$ (Me ^{Z+}) = $z \cdot F \cdot E^\circ$ in kJ/mol	-24	-79	-147	-481	-455
Partialdruck p der H-Atome in bar	$2,4 \cdot 10^{-33}$	$2,2 \cdot 10^{-29}$	$2,0 \cdot 10^{-23}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^4$
Stoffmengenkonzentration $c = p / RT$ in mol/L	$9,7 \cdot 10^{-35}$	$8,8 \cdot 10^{-31}$	$8,1 \cdot 10^{-25}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^3$
Teilchenkonzentration $C = c \cdot N_A$ in 1/m ³	< 1	< 1	489	$8,1 \cdot 10^{17}$	$4,8 \cdot 10^{29}$
Zum Vergleich: Partialdruck des atomaren Wasserstoffs im thermischen Gleichgewicht $p(H) = 2,4 \cdot 10^{-36}$ bar					
E° – Werte aus <i>Küster - Thiel</i> , Rechentafeln für die chem. Analytik, Walter de Gruyter, Berlin/New York 1985					
$D_f G_0$ (Me ^{Z+}) – Werte : gerundet aus <i>Peter W. Atkins</i> , Physikalische Chemie, VCH Weinheim 1990					
Kasten 2 : Bildungsgleichgewichte des atomaren Wasserstoffs					

Darüber hinaus zeigt Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit im Kasten 3 , dass auch die Teilchenkonzentration der aus Zink und Säure entwickelten Wasserstoffatome von etwa $400 \text{ m}^{-3} = 10 / 25 \text{ L}^{-1}$ (10 Atome pro Molvolumen in der Gasphase) nicht ausreichend sein kann, die Reaktivität des mit Zink entwickelten Wasserstoffs zu erklären.

Stoßzahlansatz zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit
Ein Teilchen mit dem Durchmesser 10^{-10} m hat einen Stoßquerschnitt A von etwa 10^{-20} m ² . Mit einer Geschwindigkeit v überstreicht es in der Zeit t ein Volumen $V = A \cdot v \cdot t$. Ist das molare Vo-

Volumen V_m durchquert, so hat das Teilchen N_A Kollisionen hinter sich. Wenn jede von diesen Kollisionen zu einer Reaktion führt, hat es bis dahin N_A Reaktionen gegeben. Durchstreifen N Atome das Reaktionsvolumen, so ergibt sich für die Zahl der Kollisionen/Zeit = Zahl der Elementarreaktionen/Zeit bei 10 Atomen pro Mol und einem molaren Volumen von etwa $25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = N \cdot \frac{A_v}{V_m} \cdot N_A = 10 \frac{10^{-20} \text{ m}^2 \cdot 1000 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \cdot 6 \cdot 10^{23} = \frac{60}{25} \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

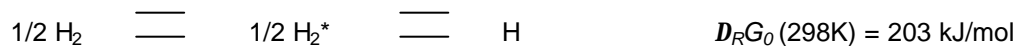
$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{60}{25} \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = \frac{60}{25} \cdot 10^9 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \text{ a}^{-1} \approx 7,6 \cdot 10^{16} \text{ a}^{-1}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta N}{N_A \Delta t} = \frac{7,6 \cdot 10^{16}}{6 \cdot 10^{23}} \text{ mol a}^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{Jahr}}$$

Die angenommenen Werte entsprechen nur grob dem atomaren Wasserstoff aus Zink und HCl. Die abgeschätzte Reaktionsgeschwindigkeit verfehlt jedoch die Realität um so viele Zehnerpotenzen, dass jedes Bemühen um höhere Genauigkeit sinnlos wäre.

Kasten 3 : Abschätzung des Beitrags von Atomen zur Reaktionsgeschwindigkeit

Zur erhöhten Reaktivität des naszierenden Wasserstoffs tragen offenbar nicht nur Atome, sondern auch angeregte Moleküle (H_2^*) bei. Der Anteil aller Spezies mit erhöhter Reaktivität (H und H_2^*) übertrifft den im thermischen Gleichgewicht



ohnehin vorhandenen Anteil dieser Spezies um so mehr, je stärker der Antrieb der Reaktion ist, mit der man den Wasserstoff erzeugt. Geht man vom Grenzfall einer reversiblen Reaktion, d. h. einer vollständigen Erhaltung des Reaktionsantriebs aus, so ist der für das Reaktionsvermögen des Wasserstoffs entscheidende Reaktionsantrieb im Fall des Zinks um den halben Wert der freien Bildungsenthalpie der hydratisierten Zinkionen, im Fall des Aluminiums um den dritten Teil des entsprechenden Wertes im Vergleich zum Standardwasserstoff erhöht:



Wegen $D_R G_0 = -RT \ln K$ wird der Anteil der Wasserstoffatome um so höher, das Reaktionsprodukt insgesamt um so energiereicher sein, je negativer der Wert von $D_f G_0 (\text{Me}^{2+})$, der freien Bildungsenthalpie des Metallions ist.

Vereinfacht kann man sich vorstellen, dass die energiereichen Teilchen des aus Metall entwickelten Wasserstoffs die gleiche thermodynamische Reaktivität wie das Metall selbst besitzen und eine Reaktionsgeschwindigkeit zu Folge haben, wie man sie von einem nicht existierenden, aber immerhin vorstellbaren, homogen im Reaktionsraum verteilten Metall erwarten würde.

4 Zu Mechanismus und Kinetik bei Reaktionen des naszierenden Wasserstoffs

In welchem Umfang der atomare Wasserstoff zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt, hängt wesentlich vom Reaktionsmechanismus ab. Im Fall einer Kettenreaktion werden in einer Startreaktion die erforderlichen Radikale gebildet, zu deren Konzentration Atome aus naszierendem Wasserstoff beitragen können. Da die Startreaktion i.a. geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist, tragen Wasserstoffatome nur dann merklich zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei, wenn ihre Konzentration mindestens die Größenordnung der aus anderen Quellen stammenden Radikale erreicht.

Kasten 4 zeigt den Mechanismus einer Radikalkettenreaktion, wie er z. B. bei der Bildung von Halogenwasserstoffen vorkommt.

Mechanismus einer Radikalkettenreaktion des Wasserstoffs		
<p>Da ein Wasserstoffmolekül im allgemeinen nicht als Ganzes addiert wird, ein Wasserstoffatom den Reaktionspartner also wieder verlässt, verlaufen die meisten Reaktionen radikalisch, wenn man von den über Wasserstoffionen verlaufenden Reaktionen in polaren Lösungsmitteln einmal absieht.</p> <p>Der nachfolgende Mechanismus gilt z.B. für die Halogenierung mit Chlor und Brom und sollte bei ausreichendem Angebot an Wasserstoffatomen auch die sonst nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung verlaufende Reaktion mit Iod dominieren.</p>		
Start	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ $\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}$	Bei Parallelreaktionen ist die schnellere Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. Dies ist hier wegen der hohen Dissoziationsenergie des Wasserstoffs in fast allen Fällen die zweite Reaktion
Radikalkette	$\text{H} + \text{X}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{X}$ $\text{X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{H}$ $\text{H} + \text{HX} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}$	Das Iodradikal soll das Wasserstoffmolekül nicht spalten können, so dass die Kette im Fall der Jodierung blockiert wäre.
Abbruch	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ $\text{H} + \text{X} \rightarrow \text{HX}$ $\text{X} + \text{X} \rightarrow \text{X}_2$	Der Kettenabbruch ist nur bei einem Dreierstoß möglich, weil die Bindungsenergie zumindest teilweise von einem Fremtteilchen übernommen werden muss, da andernfalls nur der Wiederzerfall in die Atome als Alternative verbleiben würde.
Kasten 4 : Die Bildung von Halogenwasserstoff als Beispiel einer Radikalkettenreaktion		

Von den parallel ablaufenden Startreaktionen ist die jeweils schnellere geschwindigkeitsbestimmend. Wegen der hohen Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls ist dies fast immer eine homolytische Spaltung beim Reaktionspartner, im Fall der Halogene deren Zerfall in Atome. Weil die Einzelreaktionen innerhalb der Radikalkette erheblich schneller sind als die Startreaktion und in einer Reaktionsfolge die langsamste Teilreaktion das Fortschreiten der Gesamtreaktion bestimmt, ist die Radikalbildung geschwindigkeitsbestimmend für die Kettenreaktion insgesamt.

Nach dem im Kasten 4 dargestellten Mechanismus können die Wasserstoffatome nur dann merklichen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen gewinnen, wenn ihre Konzentration die der Halogenatome in etwa erreicht oder übertrifft. Übersteigt jedoch Energie für die Erzeugung der Wasserstoffatome die Dissoziationsenergie des Halogens, kann der Beitrag Wasserstoffatome nicht wesentlich sein.

Bestimmend für die Konzentration der erzeugten Atome ist die freie Reaktionsenthalpie der jeweiligen Erzeugungsreaktion, deren Werte für die verschiedenen Halogene und den Wasserstoff aus verschiedenen Eduktsystemen in Tabelle 1 angegeben sind.

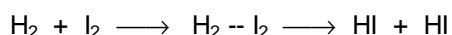
Gleichgewichtskonzentrationen von Atomen in Radikalfunktion			
Reaktion	$D_R G_0$ in kJ pro mol Atome	Partialdruck in bar	Teilchenkonz.in 1/m ³
Wasserstoff aus Fe/Säure	163,5	$2,2 \cdot 10^{-29}$	< 1
Wasserstoff aus Zn/Säure	129,5	$2,0 \cdot 10^{-23}$	489
Wasserstoff aus Al/Säure	42,5	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{17}$
Wasserstoff aus Mg/Säure	- 24,5	$1,9 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^{29}$
Spaltung von F ₂	62	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{14}$
Spaltung von Cl ₂	106	$2,6 \cdot 10^{-19}$	$6,3 \cdot 10^6$
Spaltung von Br ₂	82	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
Spaltung von I ₂	70	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{13}$

Tab. 1 : Radikalbildungsgleichgewichte

Legt man die Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit aus Kasten 2 zu Grunde, so wären für einen Umsatz von einem Mol bei Standardbedingungen im Fall des Bromwasserstoffs eine Reaktionszeit in der Größenordnung von einem Jahr, im Fall des Chlorwasserstoffs eine Reaktionszeit in der Größenordnung von mindestens 10 000 Jahren erforderlich, wenn die Bildung der Halogenradikale nur auf thermischem Weg erfolgt, Photodissoziation also nicht gegeben ist. Dies bedeutet, dass eine Dunkelreaktion bei Raumtemperatur de facto unterbleibt. Im Einklang mit dieser Prognose wird Bromwasserstoff aus den Elementen bei 200 – 300°C gewonnen und Chlorknallgas bedarf einer Zündung, um eine hinreichende Zahl von Radikalen zu erzeugen, die sich dann im Verlauf der nachgelagerten, stark exothermen Kettenreaktion entsprechend vervielfacht.

Wenn also der aus Zink entwickelte Wasserstoff mit Bromwasser oder Chlorwasser bereits bei Raumtemperatur reagiert, so kann dies nicht allein auf die Beteiligung von Wasserstoffatomen zurückgeführt werden, deren Konzentration ja nicht einmal die als zu niedrig erkannte Konzentration der Halogenatome erreicht. So muss auch hier davon ausgegangen werden, dass angeregte Moleküle in ähnlicher Weise mitwirken wie dies für andere Reaktionen des naszierenden Wasserstoffs bereits erkannt und erläutert wurde.

Nicht radikalisch verläuft die Reaktion des Wasserstoffs mit Iod. Die Bildung des Iodwasserstoffs verläuft nach einem Zeitgesetz 2.Ordnung, was zur Annahme eines bimolekularen Mechanismus berechtigt, dessen Aktivierungsenergie mit 180 kJ/mol angegeben wird [3].



Unter welchen Voraussetzungen hier atomarer Wasserstoff beschleunigend wirken könnte, zeigt die Rechnung im Kasten 5. Nach dieser Berechnung sollte der Beitrag der Wasserstoffatome die Gesamtreaktion dominieren, wenn der Wert der freien Reaktionsenthalpie $D_R G$ der Atomisierungsreaktion kleiner ist als das Zweifache der Aktivierungsenergie E der Reaktion, die über den bimolekularen Mechanismus verläuft. Da die Bedingung $D_R G < 2E$ jedoch allenfalls in den Fällen erfüllt sein dürfte, in denen ein Radikalkettenmechanismus dominiert, braucht dieser Möglichkeit nicht weiter nachgegangen zu werden, weil dieser Fall bereits diskutiert wurde.

Die Auswirkung des atomaren Wasserstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei nicht radikalischem Reaktionsverlauf
Verglichen werden soll der Reaktionsbeitrag der Atome mit dem der Moleküle Legende : Index "A" für Atome "M" für Moleküle Sterische Faktoren P , Häufigkeitskonstanten k , Aktivierungsenergie E Aktivitäten a , Stoffmengenkonzentrationen c ,

Reaktionsbeiträge		Die in beiden Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit r auftretenden, identischen Faktoren wurden weggelassen
Atome :	$r_A = P_A \cdot k_A \cdot c_A$	
Moleküle :	$r_M = P_M \cdot k_M \cdot c_M \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$	

Der Beitrag der Atome überwiegt bei $r_A > r_M$. Die Stoffmengenkonzentration der Atome ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz der Bildungsreaktion, nicht aus dem Gleichgewicht zwischen Atomen und Molekülen, das hier nicht eingestellt ist

$$-\frac{?_R G_0}{RT} = \ln \frac{a^2(H_2O)}{a^2(H_3O^+)} \cdot \frac{a(Zn^{2+})}{a(Zn)} \cdot a_A^2$$

Die Aktivitäten des Zinks und des Wassers sind mit hinreichender Näherung gleich "Eins". Die Aktivitäten der Ionen verändern sich im Verlauf der Reaktion. Den Quotienten aus den genannten Aktivitäten nennen wir q und erhalten :

$$-\frac{1}{2} \ln q - \frac{?_R G_0}{2RT} = \ln a_A = \ln \frac{c_A}{c}$$

$$\text{mit } c = c_A + c_M \approx c_M \text{ folgt}$$

$$-\frac{1}{2} \ln q - \frac{?_R G_0}{2RT} = \ln \frac{c_A}{c_M}$$

Daraus ergibt sich die folgende Beziehung für das Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten r_A und r_M :

$$\ln \frac{r_A}{r_M} = \frac{2E - ?_R G_0}{2RT} + \ln \frac{P_A k_A}{P_M k_M} - \frac{1}{2} \ln q$$

Man schätzt leicht ab, dass die logarithmischen Terme auf der linken Seite der Gleichung relativ klein sind. Vernachlässigt man diese Terme, so zeigt sich dass der Reaktionsmechanismus über die Atome dann mehr zur Gesamtreaktion beiträgt als der Reaktionsweg über die Moleküle, wenn gilt :

$$2E > D_R G_0, \text{ weil dann } r_A > r_M \text{ gilt}$$

Kasten 5 : Atome und Moleküle als konkurrierende Reagenzien

In welchem Umfang angeregte Molekülzustände an der Halogenwasserstoffbildung beteiligt sind, kann letztlich nur experimentell geklärt werden. Es kann jedoch als sicher gelten, dass nicht nur Atome hinreichend reaktiv sind, um eine Radikalkette fort zu pflanzen. Die energetische Barriere einer Reaktion schwindet mit zunehmender Anregung der Agensmoleküle und kann spätestens dann keine Wirkung mehr haben, wenn die Anregungsenergie die Aktivierungsenergie erreicht.

In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Aktivierungsenergie in der Regel deutlich unter der Dissoziationsenergie der angegriffenen Bindung liegt. So beträgt z. B. die Aktivierungsenergie der gut

untersuchten HBr - Bildung nur 74 kJ/mol, während die Dissoziationsenergie des Brommoleküls mit 193 kJ/mol mehr als doppelt so groß ist [3].

5 Überspannung

Bei der Reaktion eines Knallgasgemischs findet die Umverteilung der Elektronen im direkten Kontakt zwischen den Reaktionspartnern statt. Erfolgt der Elektronenaustausch jedoch über einen Elektronenleiter und das Zusammentreten von Wasserstoff und Sauerstoff in Form der entsprechenden Ionen, so spricht man von einer Knallgaszelle. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn eine von außen angelegte Spannung die Zellspannung gerade kompensiert, ein Zustand, den man als elektrochemisches Gleichgewicht bezeichnet.

Eine Erhöhung der äußeren Spannung über den Gleichgewichtswert hinaus führt zur Zersetzung des Wassers. Dabei wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Wie bei allen elektrolytischen Vorgängen wird um so mehr elektrische Energie benötigt, je niedriger die Energie der Ausgangsstoffe – hier das Wasser – und je höher die Energie der Reaktionsprodukte – hier Wasserstoff und Sauerstoff – ist. Verlässt eines der Produkte die Elektrode in einer besonders energiereichen Form, wie dies für den Status nascendi beschrieben wurde, so ist der Verbrauch an elektrischer Energie und damit auch die erforderliche Spannung, der Quotient Energie/Ladung, entsprechend größer. Wenn z.B. an der Anode Sauerstoff im Standardzustand entwickelt würde, der Kathodenwasserstoff aber ausschließlich aus Atomen bestehen würde, so wäre der Verbrauch an elektrischer Energie um den Betrag der freien Dissoziationsenthalpie des molekularen Wasserstoffs von 406 kJ pro Mol H₂ (203 kJ pro Mol H) erhöht. Wie bereits ausgerechnet wurde, beträgt das entsprechende Spannungsäquivalent 2,10 Volt.

Für die kathodische Wasserstoffentwicklung bedeutet dies, dass sich das erforderliche Reduktionspotential wegen der erhöhten Anteile an Atomen und energiereichen Molekülen in dem Maß vergrößert, wie das entweichende Gas von der Gleichgewichtsverteilung abweicht. Bei sehr hohen Stromdichten und Kathodenmaterialien, welche die Molekülbildung nicht unterstützen, könnte im Grenzfall der gesamte Wasserstoff in Form von Atomen entweichen.

Tatsächlich rekombiniert jedoch ein Teil der Wasserstoffatome vor dem Verlassen der Elektrode. Auch die angeregten Molekülzustände klingen teilweise noch in der Kathode ab. Welche Annäherung an den "Gleichgewichtswasserstoff" beim Aufenthalt in der Elektrode erreicht wird, hängt in erster Linie von der Verweildauer ab. Da diese mit der Löslichkeit des Wasserstoffs im Kathodenmaterial zunimmt, ist der entweichende Wasserstoff bei Platin und Palladium weniger energiereich als beim Zink und die für die Erzeugung erforderliche Spannung entsprechend geringer. Andererseits nimmt die Verweildauer in der Elektrode mit der Stromdichte i ab, weil sich die Gasentwicklung beschleunigt, was in der nach Tafel benannten Gleichung zum Ausdruck kommt [4] : $\text{Überspannung} = a + b \ln i$

Der ganze Sachverhalt ist in seinen wesentlichen Merkmalen auch Schülern der Sekundarstufe I nachvollziehbar zu vermitteln. Der Fachlehrer muss also auch hier nicht um Antwort verlegen sein, wenn das so genannte "Phänomen Überspannung" überraschend einmal auftauchen sollte.

Im Übrigen passt sich die hier gegebene Darstellung nahtlos in die Energetik der Elektrolysevorgänge ein : Die Differenz der (freien) Energien zwischen Produkten und Edukten, gleichbedeutend mit der freien Enthalpie $D_R G$ der entsprechenden Reaktion , bestimmt den Wert der Zersetzungsspannung. In der Energie- und Spannungsbilanz sind neben den Termen für die chemische Reaktion die Werte für den elektrischen Widerstand zu berücksichtigen:

$$\Delta E = \Delta E (\text{Reaktion}) + \Delta E (\text{Widerstand}) = \Delta_R G + zF \cdot R \cdot I = \Delta_R G_0 + RT \ln Q + zF \cdot R \cdot I$$

$$U = U (\text{Reaktion}) + U (\text{Widerstand}) = \frac{\Delta_R G}{zF} + R \cdot I = \frac{\Delta_R G_0 + RT \ln Q}{zF} + R \cdot I$$

Die differenzierter ausgeführten Formen auf der rechten Seite der Bilanzgleichungen sollten den Leistungskursen vorbehalten sein. Für den Grundkurs Chemie dürften die einfachen Bilanzen auf der linken Seitenhälfte genügen, die auch in dem Bedarfsfall Anwendung finden können, dass in der Sekundarstufe I besonders ausgeprägter Wissensdurst von Schülern gestillt werden muss.

Mit den Experimentiervorschlägen im Kasten 6 kann das Phänomen der Überspannung veranschaulicht und die Analogie zum naszierenden Wasserstoff demonstriert werden. Die Versuchsreihe belegt auch die katalytische Wirkung von Edelmetallen und übernimmt insofern die Gelenkfunktion zum Thema "katalytische Hydrierung".

Experimentiervorschläge zur Überspannung

1. Kathodische Entwicklung von Wasserstoff

Mit dem Minuspol einer Gleichstromquelle wird ein Blech oder Stab aus Zink leitend verbunden. Dazu parallel wird eine handelsübliche Kathode aus Platin oder Palladium mit dem gleichen Minuspol verbunden. Tauchen die Kathodenmetalle in eine etwa neutrale Elektrolytlösung ein, so zeigt sich beim Hochfahren der Gleichspannung, dass die Wasserstoffentwicklung zuerst am Platin einsetzt. Unterbindet man den Kontakt zwischen Platin und dem Minuspol, so setzt merkliche Wasserstoffentwicklung erst bei erhöhter Spannung ein.

Reduziert man die Spannung bis zum Versiegen der Wasserstoffentwicklung, so setzt diese wieder ein, wenn auch der obere Teil des Zinkblechs eingetaucht wird, der vorher mit Kupfersulfatlösung betüpfelt wurde. Das auf dem Zink abgeschiedene Kupfer vermindert ähnlich dem Platin die Überspannung.

Der umgekehrte Effekt zeigt sich beim – flächendeckenden - Behandeln der Kathode mit Quecksilbersalzlösung, da das abgeschiedene Quecksilber die Überspannung erhöht.

Materialalternativen : An Stelle von Platin kann man im Prinzip jedes Metall verwenden, dessen Überspannung niedriger als die des Zinks ist. Das Zink sollte möglichst rein sein, da schon ein geringer Gehalt an Edelmetall den Effekt deutlich reduziert. Ideal ist Reinzink. Steht dieses nicht zur Verfügung, so kann man ein vorhandenes Zinkblech verwenden und den Erfolg dadurch verbessern, dass man Zink aus einer Zinksalzlösung hinreichender Reinheit auf diesem galvanisch abscheidet. An Stelle der Kupfersalzlösung kann auch eine Pt^{2+} - Lösung verwendet werden, oder das Salz eines anderen Edelmetalls, das die Wasserstoffüberspannung reduziert.

Die folgenden Experimente zeigen die Analogie zwischen der "Überspannung" bei elektrolytischen Vorgängen und der "Zusatzenergie" bei den entsprechenden chemischen Reaktionen.

2. Beim Eintauchen von Zinkblech hinreichender Reinheit in eine Säurelösung beobachtet man eine lebhaft Wasserstoffentwicklung erst

--- nach Betüpfeln des Blechs mit Kupfersalzlösung und zwar genau dort, wo sich bei der Behandlung Kupfer gebildet hat.

--- das Zinkblech mit Edelmetall leitend verbunden wird, wobei sich das Edelmetall zu zersetzen scheint, weil die Blasenbildung dort erfolgt.

Dass sich tatsächlich Zink auflöst, das Edelmetall aber unversehrt bleibt, kann

durch Wägung gezeigt werden.

Bei Verwendung von Kupfer als Edelmetall kann dessen Unversehrtheit dadurch belegt werden, dass der Cu^{2+} - Nachweis in der Lösung, die Blaufärbung bei der Zugabe von konzentriertem Ammoniak, negativ ausfällt.

Hinweis : Das Zink wirkt wie eine "Opferelektrode". Eine Vergrößerung der Oberfläche des mit dem Zink leitend verbundenen Edelmetalls führt zu einer Intensivierung der Gasentwicklung, wenn das Oberflächenverhältnis so gewählt wird, dass die Diffusion der Wasserstoffionen zum Edelmetall und nicht etwa das Abdiffundieren der Zinkionen von der Zinkoberfläche geschwindigkeitsbestimmend wird. Man sollte also das Edelmetall zuerst wenig und dann mit größerer Oberfläche eintauchen lassen.

Kasten 6

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Metallen ist sowohl für das elektrolytisch erforderliche Kathodenpotential wie auch für die katalytische Wirkung der Metalle von Ausschlag gebender Bedeutung. So ist es kein Zufall, dass die Überspannung gerade bei den Metallen gering ist, die wie Platin und Palladium auch als Hydrierungskatalysatoren Verwendung finden.

6 Zur Wirkung von metallischen Hydrierungskatalysatoren

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Katalysatoren wird bekanntlich auf eine Verminderung der Aktivierungsenergie zurück geführt, was im einfachsten Fall damit erklärt werden kann, dass mindestens eines der Edukte eine Zwischenverbindung mit dem Katalysator eingeht. Dabei kommt es nicht auf Art und Natur der Zwischenverbindung, wohl aber auf die Stabilität derselben an. Eine starke Bindung an den Katalysator begünstigt die Aufnahme des Edukts, behindert jedoch dessen Übertragung auf den Reaktionspartner.

Da sich die Stabilität mit der Temperatur verändert, gibt es für jeden Katalysator eine Reaktionstemperatur optimaler Aktivität, was allerdings nur bedeutet, dass der Faktor, um den der Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, seinen größten Wert erreicht. Eine akzeptable Umsatzgeschwindigkeit ist damit nicht garantiert, da der Umsatz ohne Katalysator so gering sein kann, dass auch ein Vielfaches davon noch zu wenig ist, was insbesondere bei niedrigen Temperaturen vorkommen kann. Liegt die Temperatur mit der maximalen Katalysatoraktivität jedoch zu hoch, so kann sich der Katalysatoreinsatz wegen einer ungünstigen Gleichgewichtslage erübrigen. Das Streben nach hoher Reaktionsgeschwindigkeit bei guter Lage des Gleichgewichts bleibt also auch bei der Katalyse ein Zielkonflikt, ähnlich dem, der von schwach exothermen Reaktionen her hinlänglich bekannt ist.

Zu den bekanntesten Hydrierungskatalysatoren zählt das Palladium, an dessen Wasserstoffverbindungen einige Aspekte der Katalyse exemplarisch erörtert werden sollen. Die Überlegungen sind im Wesentlichen auf andere Metalle, wie z. B. Platin oder Nickel übertragbar.

Palladium reagiert mit Wasserstoff in exothermer Reaktion zu einer nicht stöchiometrischen Verbindung, die bei etwa $\text{PdH}_{0,6}$ ihren maximalen Wasserstoffgehalt erreicht [5].



Römpf's Chemielexikon [1, S. 3197] teilt dazu das Folgende mit : " Der in fester Lösung (...) vorliegende Wasserstoff entweicht zum größten Teil beim Erwärmen auf 40 - 50° C in atomarer (...) Form.

Die Temperaturangabe "passt" zu der oben angegebenen Reaktionsenthalpie. Dagegen steht die Aussage, dass der Wasserstoff in Form von Atomen entweiche, in krassem Gegensatz zu den Stabilitätskriterien der Thermodynamik. Beim Zutreffen dieser Behauptung müsste der Palladiumwasserstoff bereits bei Raumtemperatur mit etwa 400 kJ pro mol H_2 instabil sein und zwar in Bezug auf die Abgabe von molekularem Wasserstoff. Eine hinreichende kinetische Hemmung, die geeignet sein könnte, die Molekülbildung weitgehend zu verhindern, ist bei diesem dramatisch hohen Reaktionsantrieb so gut wie ausgeschlossen und könnte bei einem Hydrierungskatalysator wie dem Palladium ohnehin nicht in Betracht kommen. Zudem müsste Palladiumwasserstoff schon bei Raumtemperatur hochexplosiv sein. Ein Experimentator, der eine kontrollierte Erwärmung auf die angegebenen 40 – 50°C zustande gebracht hätte, würde eine *Langmuir* – Fackel beobachten können, weil die Metallatome, wenn sie denn entstehen würden, spätestens an der Metalloberfläche rekombinieren müssten [1, S.2444].

So weit man davon ausgehen kann, dass der Palladiumwasserstoff auch als Zwischenverbindung bei einer katalytischen Hydrierung auftritt, sollte die Temperatur optimaler Katalysatoraktivität in etwa der Zersetzungstemperatur des Palladiumwasserstoffs entsprechen. Eine definierte Zersetzungstemperatur korrespondiert aber mit der Eigenschaft, dass alle Wasserstoffatome gleich fest gebunden sind. Diese Voraussetzung ist jedoch nur bei stöchiometrischen Verbindungen gegeben. Bei legierungsartigen, festen Lösungen erschöpft sich die Bindefähigkeit des Metalls kontinuierlich mit fort schreitender Gasaufnahme und geht nicht erst dann schlagartig zurück, wenn die stöchiometrische Zusammensetzung erreicht ist. Die Zersetzungstemperatur erweitert sich dem entsprechend zu einem Temperaturbereich, vergleichbar dem Erweichungsbereich von Gläsern im Gegensatz zum Schmelzpunkt von kristallinen Feststoffen. Der Temperaturbereich katalytischer Wirksamkeit ist deshalb im Fall des Palladiums nicht auf den Bereich um 50°C beschränkt, wie dies bei einem Metall gegeben wäre, dessen Hydrid eine Zersetzungstemperatur von 50°C aufweist. Dennoch ist die Katalysatoraktivität des Palladiums bei höheren Temperaturen deutlich geringer. Die Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber dadurch überkompensiert werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit als solche mit der Temperatur stärker zunimmt als sie sich parallel dazu durch abnehmende Katalysatoraktivität verringert.

Die atomistische Beurteilung der Katalysatoraktivität konzentriert sich auf die Frage, welche Auswirkungen die Bindung zwischen Edukt und Katalysator auf die bereits bestehenden Bindungen hat. Ein allgemein gültiges Prinzip besagt, dass jede weitere Bindung die bereits bestehenden Bindungen schwächt. Im Grenzfall hat dies die Spaltung der bestehenden Bindung zur Folge. Man spricht dann bekanntlich von einer Substitutionsreaktion, deren Auftreten zu den Begriffen Wertigkeit und Bindigkeit geführt hat, mit denen die obere Schranke für Additionsreaktionen zum Ausdruck gebracht werden soll. Das grobe Raster des Wertigkeitsbegriffs darf aber nicht darüber hinweg täuschen, dass auch eine Addition nicht isoliert zu betrachten ist, weil auch sie eine Lockerung der übrigen Bindungen zur Folge hat [6]. Dieser Umstand ist von entscheidender Bedeutung für die katalytische Wirkung des Palladiums und anderer metallischer Hydrierungskatalysatoren. So wird insbesondere die Bindung innerhalb des Wasserstoffmoleküls geschwächt, wenn es an der Katalysatoroberfläche gebunden wird. Da das Entsprechende auch für einen ebenfalls adsorbierten Reaktionspartner gilt, ist unmittelbar einleuchtend, dass eine Reaktion auf der Katalysatoroberfläche mit erniedrigter Aktivierungsenergie abläuft. Da dieser Effekt mit abnehmender Stabilität der Bindung an den Katalysator schwindet, sind nicht alle Metalle gleichermaßen als Katalysatoren geeignet.

Ob der an den Katalysator gebundene Wasserstoff in Form von bindungsgeschwächten Molekülen oder dissoziiert in Atome vorliegt, ist eine im Prinzip weniger bedeutsame Frage. Unabhängig vom tatsächlichen Sachverhalt, der auch noch von Metall zu Metall variiert, ist nichts dagegen einzuwenden, wenn der Lehrer nach dem Hinweis auf die beiden Möglichkeiten die erhöhte Reaktivität in der Weise zum Ausdruck bringt, dass er die Reaktionen mit Atomen formuliert, zumal er dies wahrscheinlich auch beim naszierenden Wasserstoff getan haben dürfte.

Der nachfolgende Vorschlag zur Darstellung des Mechanismus berücksichtigt die beiden Möglichkeiten mit dem Gleichgewichten (2) und (3), wobei der Doppelpfeil durchaus auch als Mesomeriepfeil verstanden werden darf.

Schwächung der H – H -Bindung durch die Bindung des Wasserstoffs an den Katalysator : $\text{H}_2 + \text{Me} \xrightarrow{(1)} \text{Me/H} - \text{H} \xleftarrow{(2)} \text{H/Me/H}$

Schwächung der R – P-Bindung durch die Bindung des Reaktionspartners an den Katalysator : $\text{RP} + \text{Me} \xrightarrow{(3)} \text{Me/R} - \text{P} \xleftarrow{(4)} \text{R/Me/P}$

Reaktionen im Bereich der Metalloberfläche : $\text{Me/H}_2 + \text{Me/RP} \xrightarrow{(5)} \text{Me/H} - \text{RP} + \text{Me/H}$

Addition	$\text{MeH} + \text{Me/H} - \text{RP} \xrightarrow{(6)} \text{Me/H} - \text{RP} - \text{H} + \text{Me}$
Substitution	$\text{MeH} + \text{Me/H} - \text{RP} \xrightarrow{(7)} \text{Me/H} - \text{R} + \text{Me/P} - \text{H}$

Desorption der Reaktionsprodukte :

$\text{Me/H} - \text{RP} - \text{H} \xrightarrow{(8)} \text{Me} + \text{H} - \text{RP} - \text{H}$
$\text{Me/H} - \text{R} \xrightarrow{(9)} \text{Me} + \text{H} - \text{R}$
$\text{Me/H} - \text{P} \xrightarrow{(10)} \text{Me} + \text{P} - \text{H}$

In dem Bemühen um eine möglichst allgemein verwendbare Darstellung sind hier Addition und Substitution zusammengefasst. Für die Darstellung im Unterricht erscheint eine Aufteilung angebracht : (1) bis (6) und (8) für die Addition, so wie (1) bis (6) und (9), (10) für die Substitution. Ein Teil der Metalle findet als Katalysator auch bei Dehydrierungen Verwendung, was im Prinzip nur das Umdrehen der Reaktionsrichtungen und die Umkehrung der Reaktionsfolge erfordert.

Der Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirkung der Metalle bei der Hydrierung einerseits und dem Phänomen der Überspannung andererseits wird insofern erkennbar, dass die Bindung an den Katalysator die Einstellung des Gleichgewichts $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ in zweifacher Weise begünstigt. Zum einen wird den Atomen mehr Zeit zur Rekombination gegeben, zum anderen wird die Molekülbildung dadurch unterstützt, dass das Metall die Energie aufnimmt, die andernfalls zu erneuten Dissoziation führen würde. So sichert die zwischenzeitlich bestehende Bindung des Wasserstoffs im Kathodenmaterial die weitgehende Übereinstimmung des entwickelten Produkts mit dem Wasserstoff des thermischen Gleichgewichts, so dass sich die Überspannung entsprechend reduziert.

7 Offene Fragen, weiter führende Experimentiervorschläge, technologische Perspektiven

Das Potenzial einer Wasserstoffelektrode sollte um so negativer ausfallen, je energiereicher der Wasserstoff ist, der die Elektrode umspült. Da der aus Magnesium und Salzsäure erzeugte Wasserstoff im Zeitpunkt des Entstehens energiereicher ist als der mit Eisen entwickelte, sollte dies als Potenzialdifferenz zwischen entsprechenden Wasserstoffelektroden nachweisbar sein. Allgemein sollte zwischen Elektroden eine Spannung messbar sein, wenn diese von Wasserstoffgasen verschiedener Provenienz umspült sind, wozu auch diejenigen gehören, die bei verschiedenen Überspannungen erzeugt werden. So möchten wir mit dieser Arbeit auch zu weiter führenden Bemühungen anregen, von denen wir auch eine experimentelle Flankierung der aus Sicht der Thermodynamik zwingend erscheinenden Aussagen erwarten.

Interessant dürfte auch die Frage sein, ob nicht alle kathodischen Reduktionsreaktionen in wässriger Lösung über naszierenden Wasserstoff verlaufen, dessen Bildung möglicherweise gerade deshalb nicht beobachtet wird, weil er reagiert, bevor er Blasen bilden kann. Im Übrigen unterdrückt man bei schwer reduzierbaren Substanzen die Blasenbildung durch Überspannung, so dass das für die gewollte Reaktion erforderliche Reduktionspotenzial erreicht wird, bevor sich Wasserstoffblasen wegen Überschreitens des Außendrucks bilden können [1, S 2178].

Spannung verspricht auch der technologische Aspekt des Status nascendi im Zusammenhang mit Wasserstoff als Sekundärenergieträger. So propagiert das für Kraftfahrzeugbau zuständige Institut der Universität Karlsruhe mit Unterstützung der SWR – Wissenschaftsredaktion „Sonde“ das Konzept einer Anlage, die im Kraftfahrzeug eingebaut, Wasserstoff aus Silizium und NaOH produzieren soll, um diesen über eine Brennstoffzelle für den Antrieb des Fahrzeugs zu nutzen [7]. Die Promotoren sehen den Vorteil des Projekts in der hohen Energiedichte des Siliziums [8], lassen jedoch unerwähnt, dass sich dieser Vorteil marginalisiert oder sogar in das Gegenteil verkehrt, weil die noch unbekanntem Maße der Produktionsanlage ebenso zu berücksichtigen wären wie die Masse und das Volumen des Tanks bei den Alternativen, von denen uns zumindest MgH_2 günstiger erscheint. Der Energieaufwand für die Herstellung des Siliziums – etwa doppelt so groß wie der für das Wasserstoffäquivalent – macht diese Konzeption natürlich von vorn herein zum Irrweg. Wenn es jedoch gelingen könnte, die erhöhte Reaktivität des naszierenden Wasserstoffs wenigstens teilweise zu nutzen, so würde der Holzweg eines wenig intelligenten Lösungsansatzes immerhin mit etwas technologischem Charme beschriftet.

Literatur

- [1] *Römpp*, Chemielexikon, Thieme, Stuttgart, 9. Auflage
 [2] Hilfsmaterial und Literatur können unter Angabe der entsprechenden Textpassage bei EFKASCH@aol.com angefordert werden
 [3] *Arthur A. Frost* und *Ralph G. Pearson*, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964, S. 96
 [4] Lehrbücher der physikalischen Chemie oder der Elektrochemie, z. B. *R. Brdicka*, Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 753
 [5] *H. J. Emeleus* und *J. S. Anderson*, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie Springer, Berlin 1954, S. 274
 [6] *U. Finke* und *F. K. Schmidt*, Wasserstoff exemplarisch – Wechselwirkungen zwischen Teilchen, PdN – Chemie (im Druck)
 [7] www.swr.de/sonde/archiv/12-07-00/autoantrieb.html
 [8] *Daniel Herbst*, ATZ Automobiltechnische Zeitschrift 102 (2000) 7/ 8 S. 622 - 627

Autoren

Dr. Ulrich Finke, Bertha von Suttner – Schule, Ettlingen und Dr. Friedrich Karl Schmidt, Saure Wiese 9, 51766 Engelskirchen, Tel. (02263) 9699022, EFKASCH@aol.com

- [9] *Daniel Herbst*, ATZ Automobiltechnische Zeitschrift 102 (2000) 7/ 8 S. 622 - 627

Autoren

Dr. Ulrich Finke, Bertha von Suttner – Schule, Ettlingen und Dr. Friedrich Karl Schmidt, Saure Wiese 9, 51766 Engelskirchen, Tel. (02263) 9699022, EFKASCH@aol.com