



Experimentalvorlesung

Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz
Institut für Chemie
der Universität Rostock
2015*



Der Wasserstoff

■ Inhalt

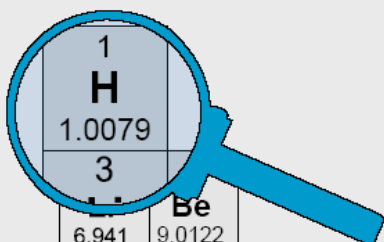
- Vorkommen
- Bindung – H-Brückenbindung
- Darstellung
- Wasserstofftechnologie

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

[*http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/*](http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/)



Der Wasserstoff - *Hydrogenium*

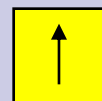
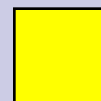
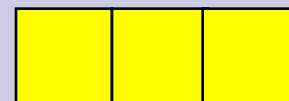


1 H 1.0079	2 He 4.0026										
3 Li 6.941	4 Be 9.0122										
5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180						
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948				
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39
31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94
43 Tc* 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38
83 Bi 208.98	84 Po* 208.98	85 At* 209.99	86 Rn* 222.02	87 Fr* 223.02	88 Ra* 226.03	104 Rf* 261.11	105 Db* 262.11	106 Sg* 263.12	107 Bh* 262.12	108 Hs* 265	109 Mt* 268
110 Eka-Pt 271	111 Eka-Au 272	112 Eka-Hg 272									
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm* 146.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26
69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	89 Ac* 227.03	90 Th* 232.04	91 Pa* 231.04	92 U* 238.03	93 Np* 237.05	94 Pu* 244.06	95 Am* 243.06	96 Cm* 247.07	97 Bk* 247.07
98 Cf* 251.08	99 Es* 252.08	100 Fm* 257.10	101 Md* 258.10	102 No* 259.10	103 Lr* 260.11						



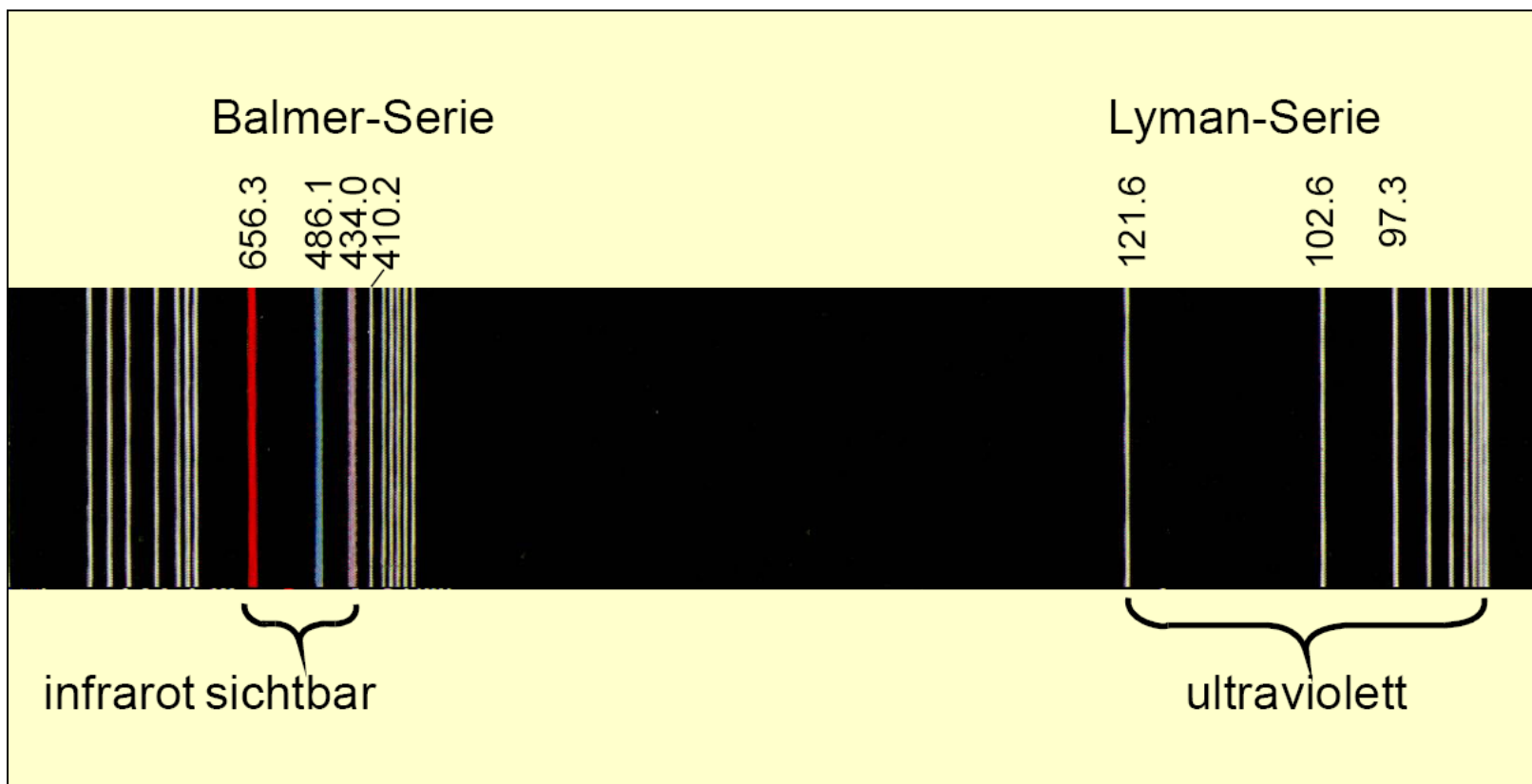
Die Elektronenkonfiguration

- Nichtmetall
- es fehlt 1 Elektron zur Edelgasschale: ns^2
- Abgabe von einem Elektron (z.B. H^+)
- Aufnahme von einem Elektron (z.B. H^-)
- meist werden kovalente Bindungen ausgebildet
- H-Brücken mit elektronegativeren Elemente

1s**2s****2p**



Und nochmal das Linienspektrum ...





Vorkommen: Interstellare Wasserstoffwolken I



Orionnebel



Zigarrengalaxie



Vorkommen: Interstellare Wasserstoffwolken II



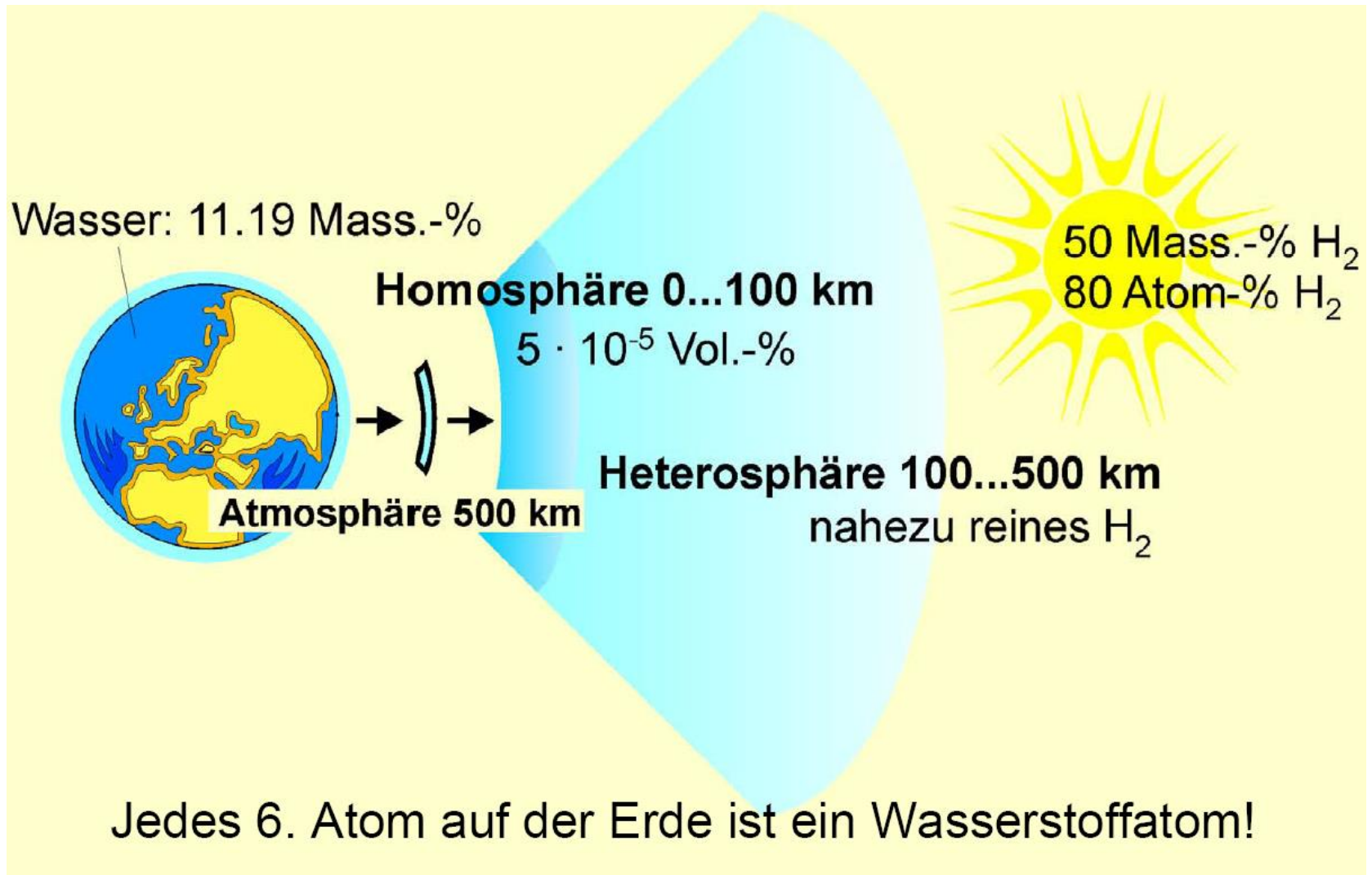
Pferdekopfnebel im Orion



Krabbennebel



Verbreitung





Der Entdecker

Henry Cavendish: 1766 Entdeckung des Wasserstoffs



(1731 – 1810)

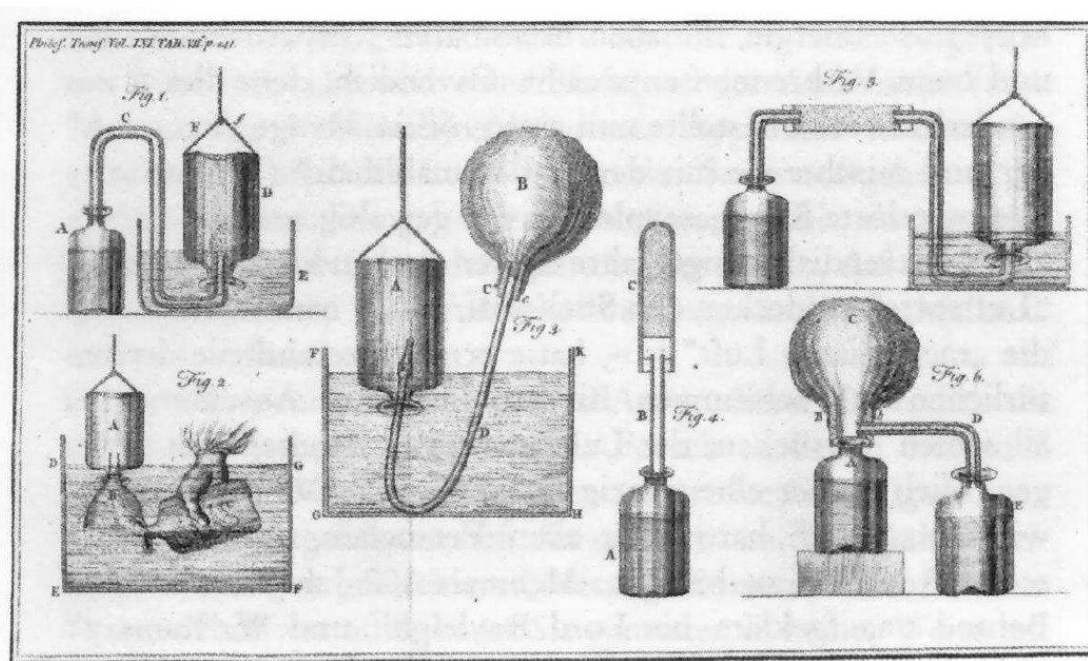


Der Name Wasserstoff (Hydrogen) leitet sich vom griech. *hydor* = Wasser ab.



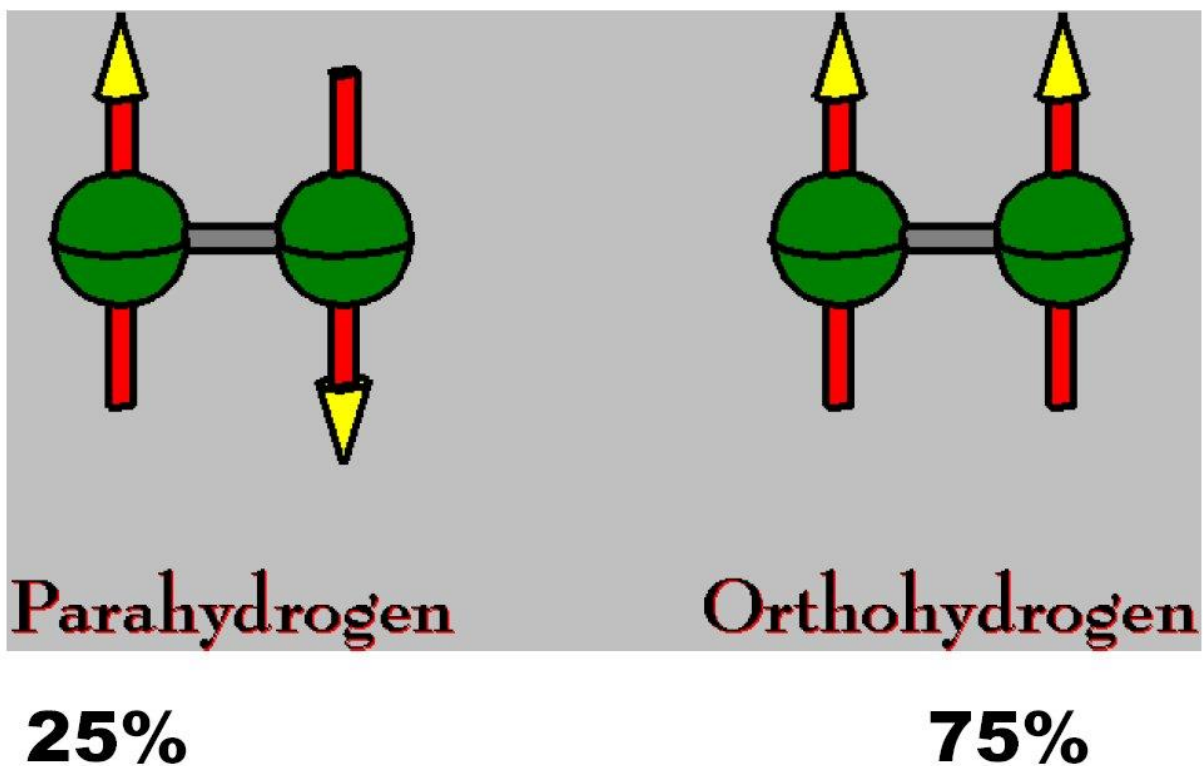
Cavendish`s Apparate

(Entdeckung des Wasserstoffs, 1766)





Ortho- vs. Parawasserstoff





Isotope des Wasserstoff

3 Isotope: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{D}$ (Deuterium, 0,015%), ${}^3_1\text{T}$ (Tritium)

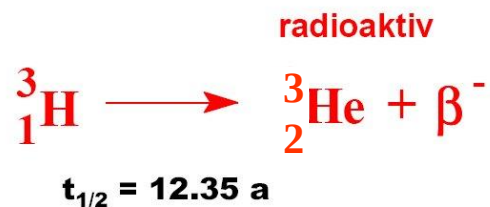
Siedepunkt: $-252,7^\circ\text{C}$

Schmelzpunkt: $-259,1^\circ\text{C}$

Kritische Temperatur: -240°C , 1 atm

Dichte: 0.0899 g/L (1 atm, 25°C)

- geringe Wechselwirkung der Moleküle untereinander
- hohes Diffusionsvermögen
- hohe Wärmeleitfähigkeit





Experiment

■ Diffusion von Wasserstoff durch einen Tonzylinder:

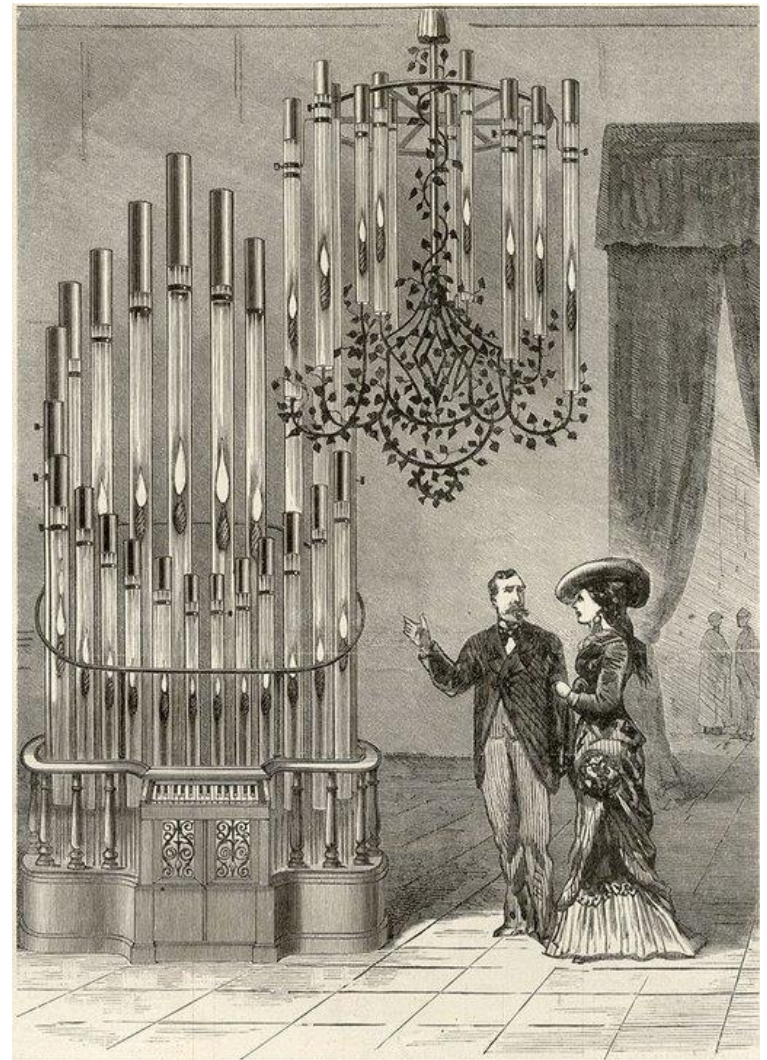
Der Tonzylinder muss ganz von einem Becherglas bedeckt sein. Wasserstoff wird unter das Becherglas geleitet und diffundiert aufgrund seiner Teilchengröße schneller als Luft durch den Tonzylinder. Somit erhöht sich der Druck im Vorratsgefäß auf das Wasser. Das angefärbte Wasser wird herausgedrückt. Nun wird das Becherglas entfernt und der Wasserstoff diffundiert wieder schneller als Luft durch den Tonzylinder. Im Vorratsgefäß entsteht jetzt ein Vakuum.

■ Wasserstofforgel

Ein großes Glasrohr wird senkrecht am Stativ eingespannt. Weiterhin benötigt man ein kleines, zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr. Dieses schließt man über einen Schlauch an der Wasserstoff-Druckgasflasche an. Man entzündet den aus dem kleinen Glasrohr strömenden Wasserstoff und variiert durch Regeln des Gasstromes die Höhe der Wasserstoffflamme im großen Rohr und damit verbunden auch die Frequenz, mit der die Gassäule im Glasrohr schwingt. **Vorsicht: H₂-Flamme muß immer brennen!**



Pyrophon

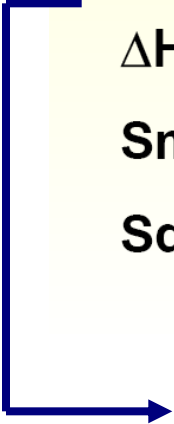


Frédéric Kastner's Pyrophon und Lustre chantant.



Leichter, schwerer und superschwerer Wasserstoff

Eigenschaften	H ₂	D ₂	T ₂
M (Atom)	1.008	2.0141	3.0161
$\Delta H_{\text{Dissoziation (0K)}}$ [kJ/mol]	432.2	439.8	443.2
$\Delta H_{\text{Dissoziation (298K)}}$ [kJ/mol]	436.2	443.6	447.2
Smp. [K]	13.95	18.65	
Sdp. [K]	20.39	23.67	25.04

 **Nullpunktsschwingungsenergie**



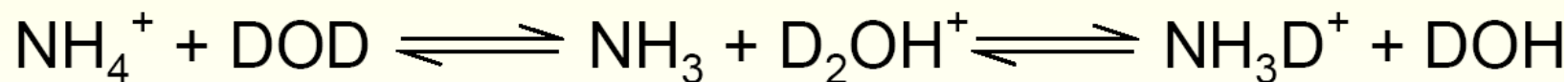
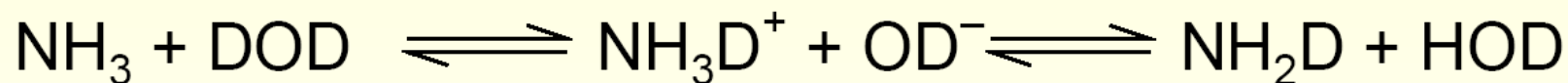
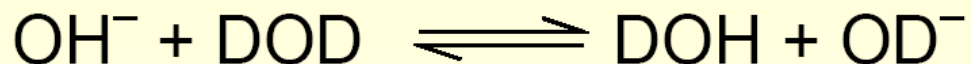
Leichtes, schweres und superschweres Wasser

Eigenschaften	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
M	18.0151	20.0276	22.0315
Dichte 25°C [g/cm ³]	0.997	1.104	1.2138
Max. Dichte [g/cm ³]	1.000	1.106	1.215
Smp. [°C]	0.00	3.81	4.48
Sdp. [°C]	100.00	101.42	101.51



H/D-Austausch (Isotopeneffekte)

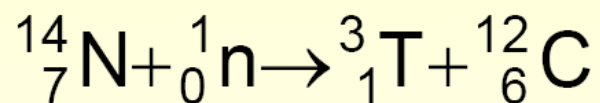
Acide Protonen tauschen aus



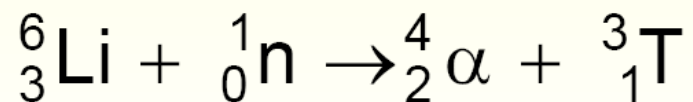


Entstehung von Tritium

Natürliche Entstehung

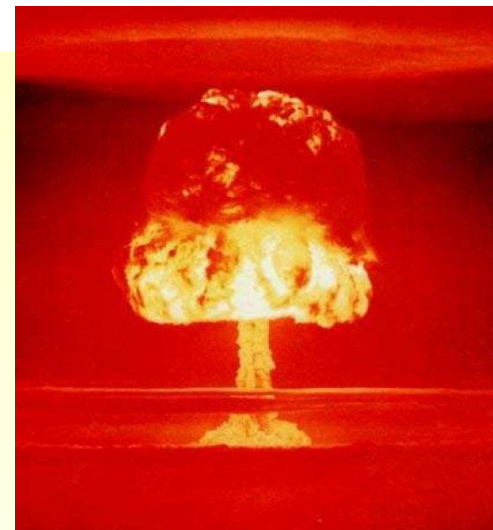
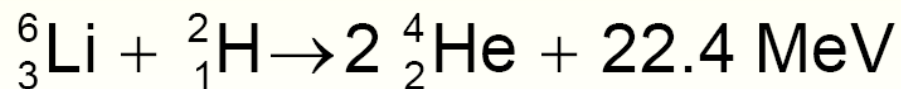
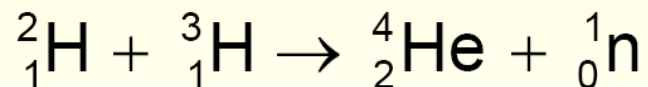
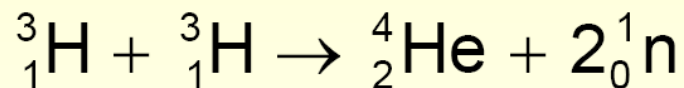
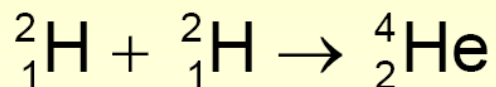
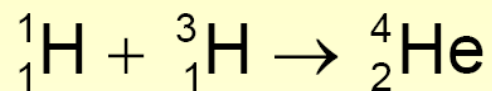


Künstlich Darstellung





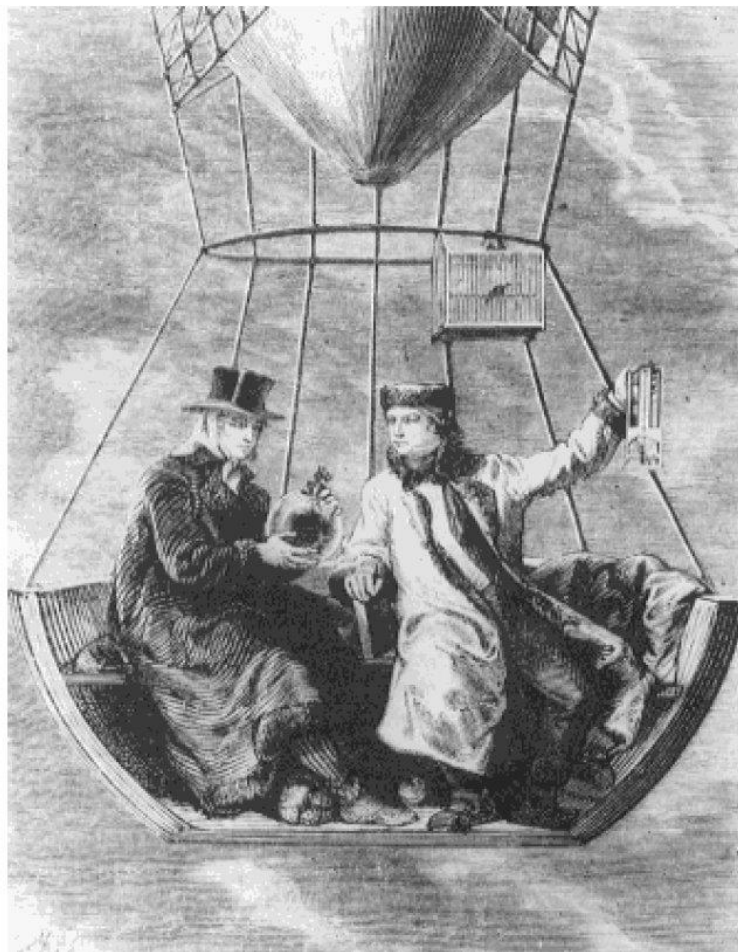
Wasserstoffbombe





H_2 ist das leichteste Gas ...

**Gay-Lussac
(links) und Biot
im
Wasserstoff-
ballon
(1804)**





... aber auch sehr reaktiv!



Hindenburg 1937
Lakehurst
New Jersey





Experiment

■ Brennbarkeit von Wasserstoff

Man füllt 2 Standzylinder mit Wasserstoff. Den ersten spannt man mit der Mündung nach oben und den zweiten mit der Mündung nach unten in ein Stativ ein und zündet sie an.

■ Wasserstoff unterhält die Verbrennung nicht

Wasserstoff gefüllter Plastikstandzylinder - Man entzündet die Kerze zu Versuchsbeginn, schiebt sie vorsichtig in den Zylinder und zieht sie wieder heraus. Die Kerzenflamme erlischt im Wasserstoff. Zieht man sie aus dem Zylinder heraus beginnt sie wieder zu brennen. Diesen Ablauf kann man je nach Größe des Plastikzylinders 3-4mal wiederholen. Der Grund für dieses unerwartete Verhalten der Kerze ist, dass Wasserstoff Verbrennungen nicht unterhält. Wasserstoff ist zwar brennbar, reagiert dabei aber mit Sauerstoff. Die Kerze benötigt zum Brennen ebenfalls Sauerstoff, der in der Wasserstoffatomsphäre nicht enthalten ist

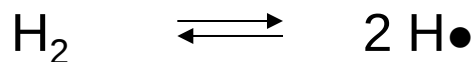
■ Zünden von Wasserstoffballons



Atombindung (kovalente Bindung) im H₂-Molekül

Die H-H-Bindung im molekularen Wasserstoff ist SEHR stark!

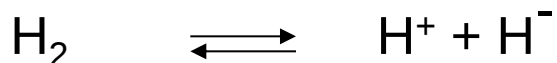
Homolytische Dissoziation:



Bindungsdissoziationsenthalpie
 $\Delta H = +436 \text{ kJ/mol}$

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

Heterolytische Dissoziation:



$\Delta H = +1675 \text{ kJ/mol}$



Experiment

■ Unterschied zwischen atomaren und molekularen Wasserstoff

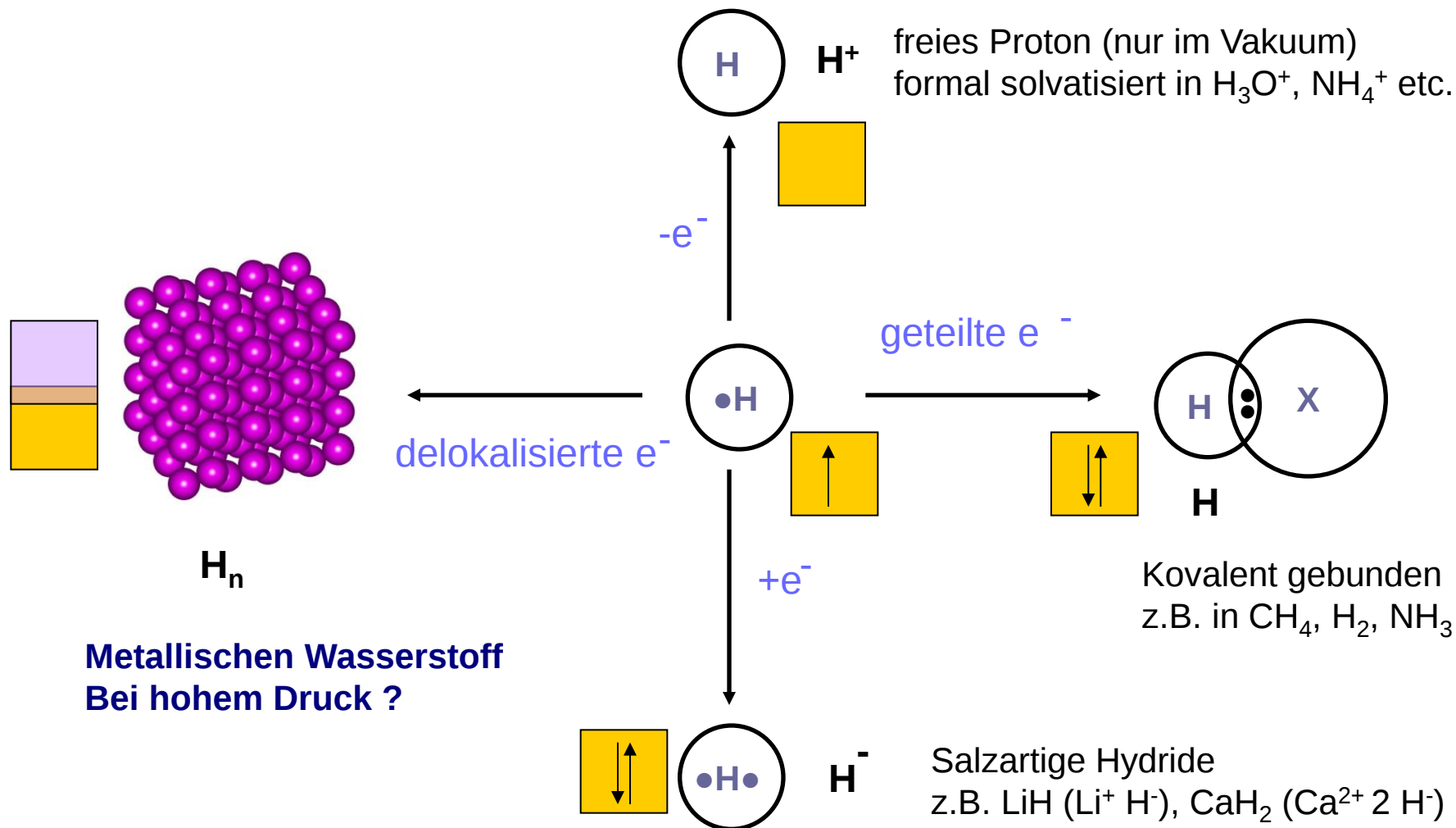
In 2 Reagenzgläser werden gleiche Mengen einer verdünnten, mit Salzsäure angesäuerten Kaliumpermanganat-Lösung gegeben. In das eine Reagenzglas gibt man einige Zinkgranalien und in das andere leitet man Wasserstoff aus der Stahlflasche ein. Atomarer Wasserstoff entfärbt die Lösung, molekularer nicht.

■ Kupferblech in Wasserstoff

Ein vorbereitetes Cu-Blech wird von einem Ende her ausgeglüht und sofort in einen umgedrehten, mit H_2 gefüllten Standzylinder eingeführt. Das schwarze CuO wird zum blanken Cu reduziert. Solange das Blech heiß ist, kann der Versuch wiederholt werden.



Verschiedene Bindungstypen für ein Element? Beispiel Wasserstoff





Metallischer Wasserstoff - Der Jupiter

Jupiter besteht aus 90% Wasserstoff und 10% Helium
(nach der Anzahl der Atome, 75 bzw. 25% nach der Masse)

Bei der Temperatur (20.000 °K) und dem Druck (>4.000000 Bar) im Inneren des Jupiter ist Wasserstoff nicht gasförmig, sondern flüssig und

METALLISCH

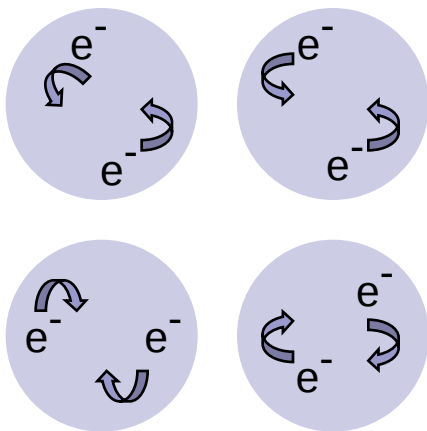


Magnetfeld



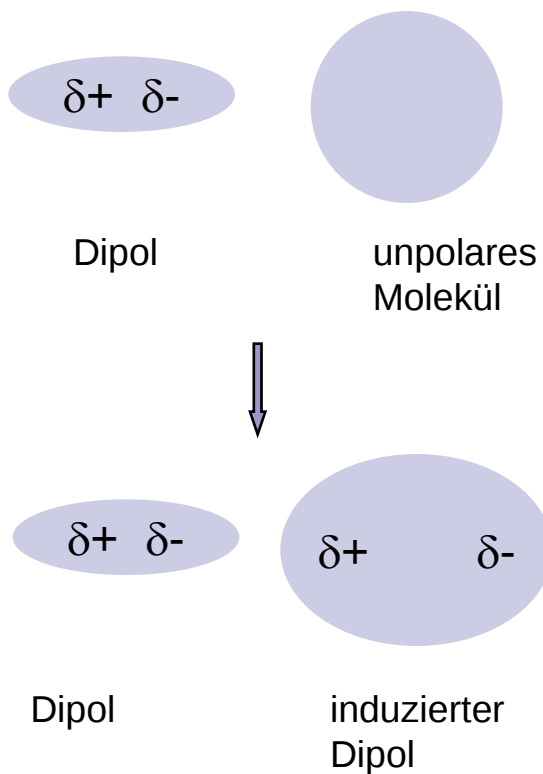
Schwache Wechselwirkungen: Van-der-Waals-Ww

Dispersionskräfte

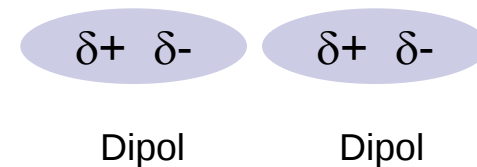


Schnelle Elektronenbewegung bewirkt Ladungsfluktuation

Induktionskräfte



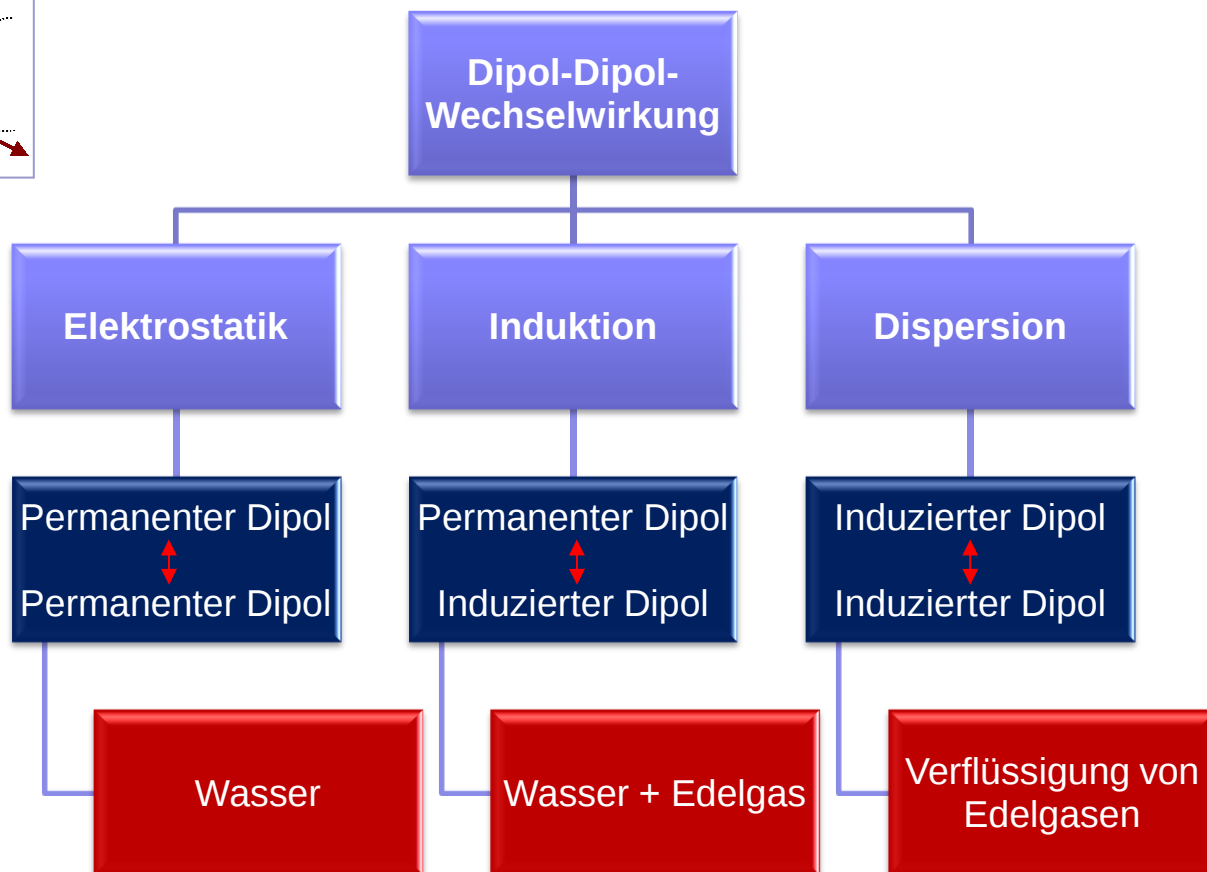
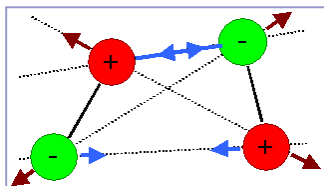
Dipol-Dipolkräfte



Elektrostatische Anziehung zwischen den Partial-Ladungen mit unterschiedlichem Vorzeichen



Van-der-Waals-Wechselwirkung

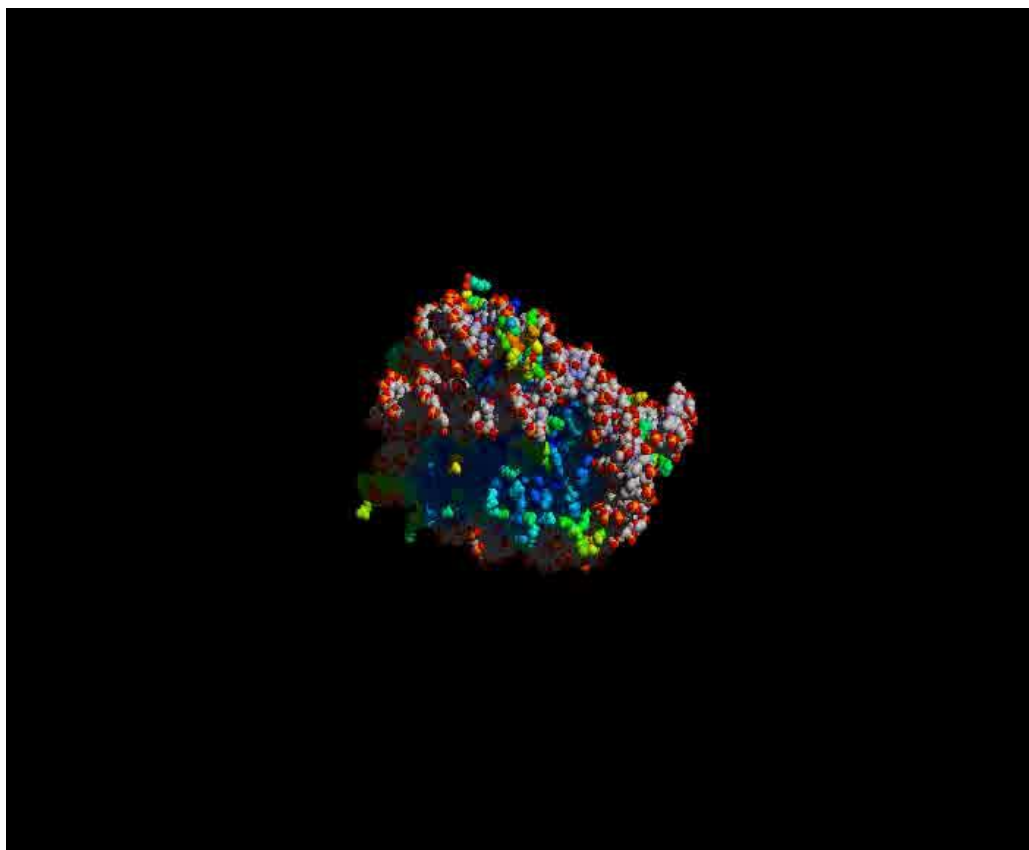
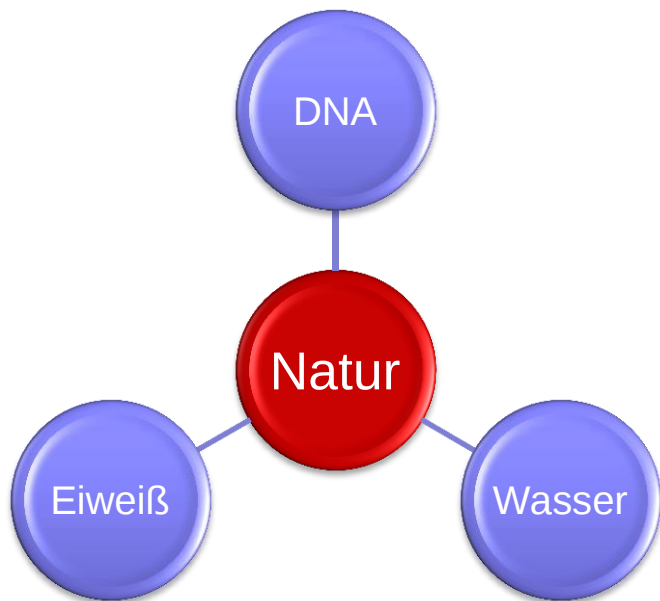
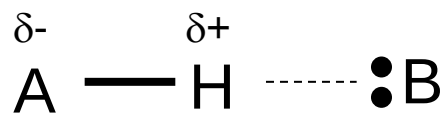


Wechselwirkungsenergie: zwischen 2 bis 30 kJ/mol

Oft wird auch die Wechselwirkung zwischen Ion und Dipol mit zur van-der-Waals-Wechselwirkung hinzugerechnet



Die Wasserstoff-Brückenbindung





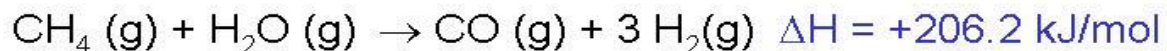
Darstellung von Wasserstoff

Ca. 90 % der Wasserstoffproduktion werden aus Wasser mit fossilen Energieträgern (Erdgas, Erdöl) erzeugt

Thermische Methan-Zersetzung (1100-1300°C)



Steam-Reforming (an Ni-Kontakt bei 900°C)

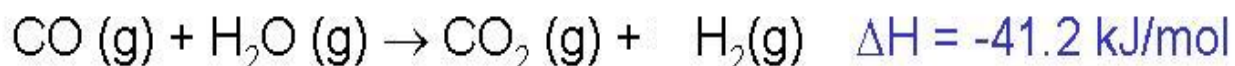




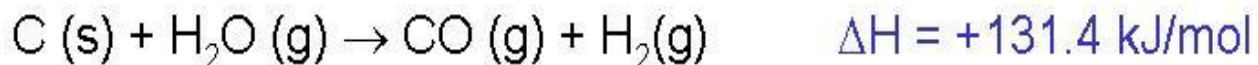
Industrielle Darstellung

Wasserstoffproduktion auf Basis von Kohlenoxid und Kohle als Energieträger

Kohlenoxid-Konvertierung (an Co_3O_4 bei 450°C)



Wassergas



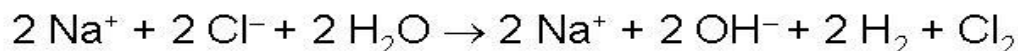
Wassergas ist ein wichtiges Produkt für die Synthese organischer Chemikalien z. B. Methanol

Elektrolyse

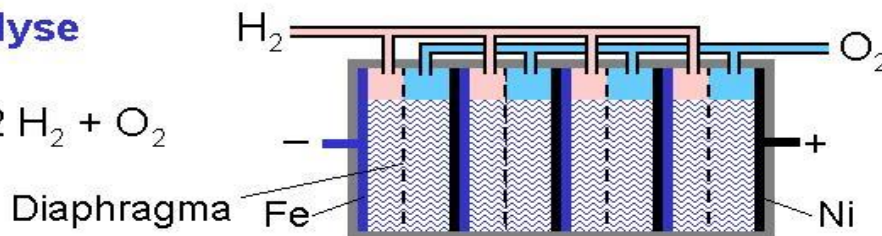
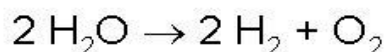
Wasserstoffproduktion auf Basis von elektrischer Energie

- nur bei günstig verfügbarer Elektrizität lohnend
- aber Zukunftsszenario: Wasserstofftechnologie mit „Solarwasserstoff“)

Chloralkali-Elektrolyse (H_2 Nebenprodukt der NaOH-Produktion)



Wasser-Elektrolyse



Zur Darstellung von 1 m³ H₂ und 0.5 m³ O₂ werden 5 kWh benötigt!



Experiment

■ Zersetzung von Wasser im „Hoffmann`schen Apparat“

Der Hoffmann`sche Wasserzersetzungssapparat wird mit verd. Schwefelsäure (400ml H_2O + 60ml conc. H_2SO_4) gefüllt. An die Elektroden wird eine Gleichspannung von 3 bis 5 Volt angelegt. Die entstehenden Gase werden in Reagenzgläser aufgefangen und nachgewiesen.

Nachweis von H_2 : durch Knallgasprobe

Nachweis von O_2 : durch glimmenden Holzspan

■ $\text{Li} + \text{H}_2\text{O}$

Ein großes Reagenzglas wird pneumatisch mit Wasser gefüllt. Einige Tropfen Phenolphthalein zugeben. Nun ein kleines Stück Li zugeben und Wasserstoff auffangen. Wasserstoff brennt mit kaminroter Flamme!

■ Pd- oder Platin-Schwamm und H_2

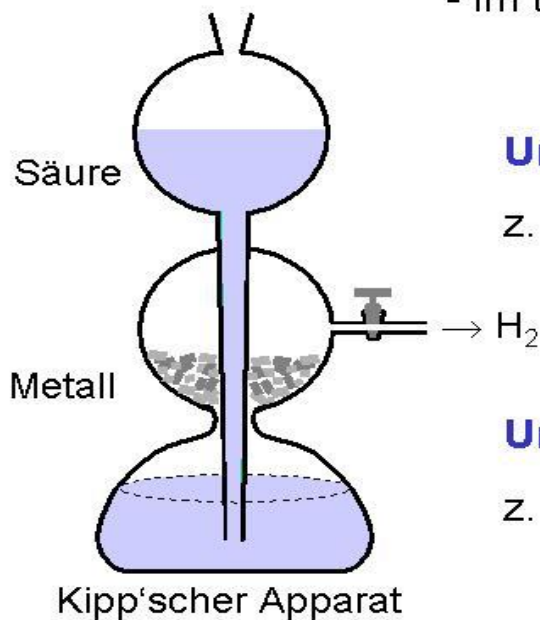
H_2 löst sich in Pt-Schwamm. Es entsteht ein Vakuum, das blaues H_2O hochzieht.



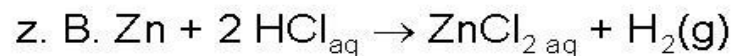
Im Labor

Wasserstoffherstellung aus Metallen

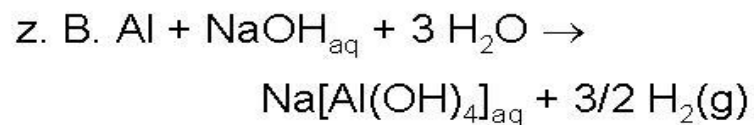
- im technischen Maßstab bedeutungslos



Unedle Metalle + Säure

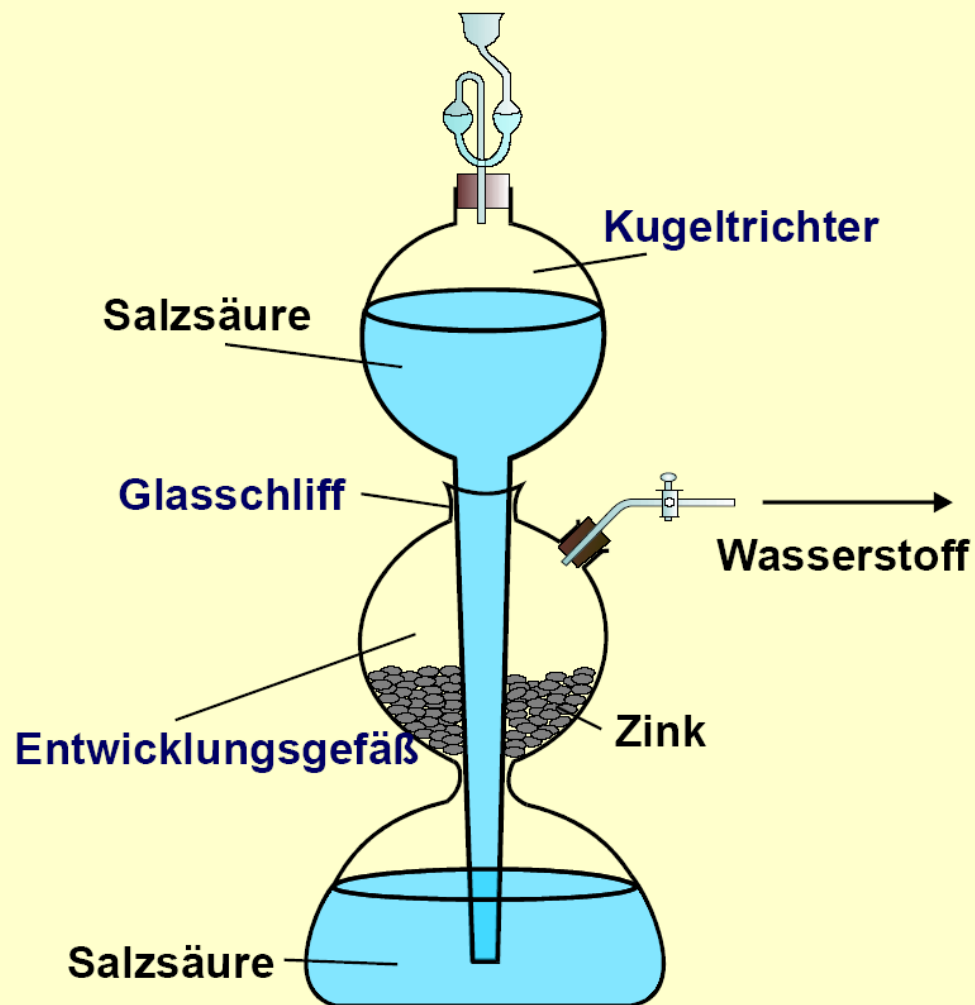


Unedle Metalle + Lauge





H₂-Darstellung im Kipp





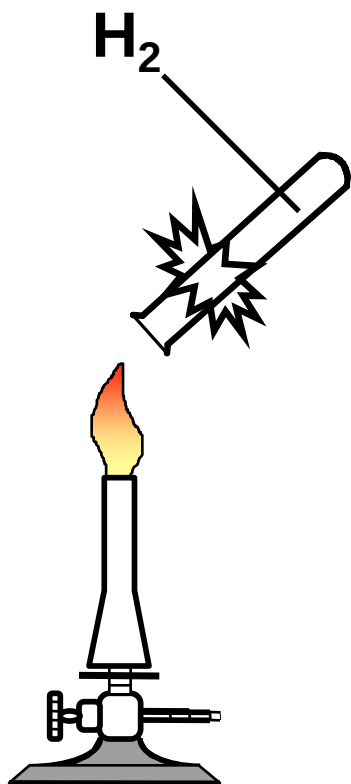
Experiment

■ Darstellung von H_2 mit Zink als Reduktionsmittel

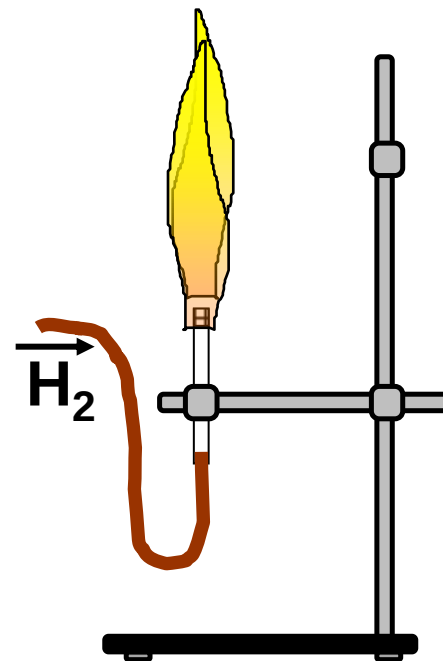
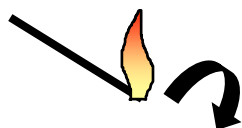
Im Kipp'schen Apparat wird aus Zink und 20%iger Salzsäure Wasserstoff entwickelt, der pneumatisch aufgefangen und mit Hilfe einer Knallgasprobe nachgewiesen wird.



Knallgas

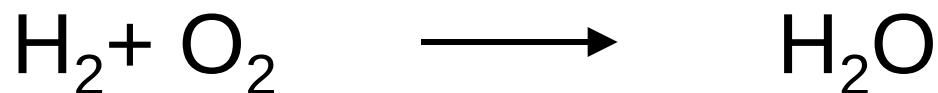
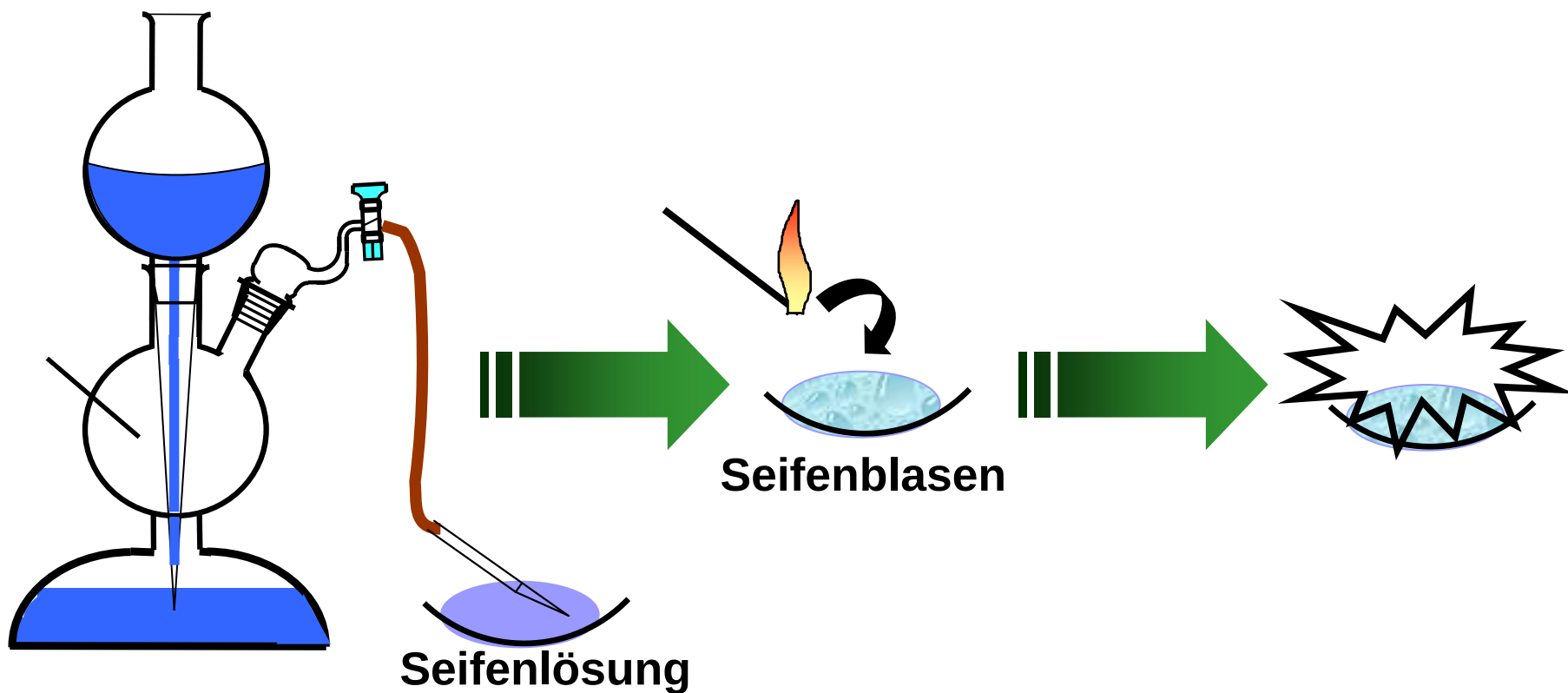


Aktivierungs-
energie





Explodierende Seifenblasen





Experiment

■ Explodierende Seifenblasen

(Elektrolytgefäß, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, 2 Platin-elektroden)

Durch Anlegen einer Gleichspannung wird das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Das Knallgasgemisch wird in eine Porzellanschale, die eine Seifenlösung enthält, geleitet. (Einleitungszeit ca. 25 min.) Die entstehenden Seifenblasen werden mit einem Zündstock gezündet !

- **Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff an einem Platinkatalysator:** In einen Glastrichter gibt man am Ende etwas Eisendraht, darüber Glaswolle und die platinbeschichteten Aluminiumoxidkugeln. Nun wird langsam von unten Wasserstoff eingeleitet und gleichzeitig von oben mit einem Gebläse Luft zugeführt. Durch den Katalysator wird das Knallgasgemisch entzündet.



Fliegen lernen



Red Bull verleiht Flügel !



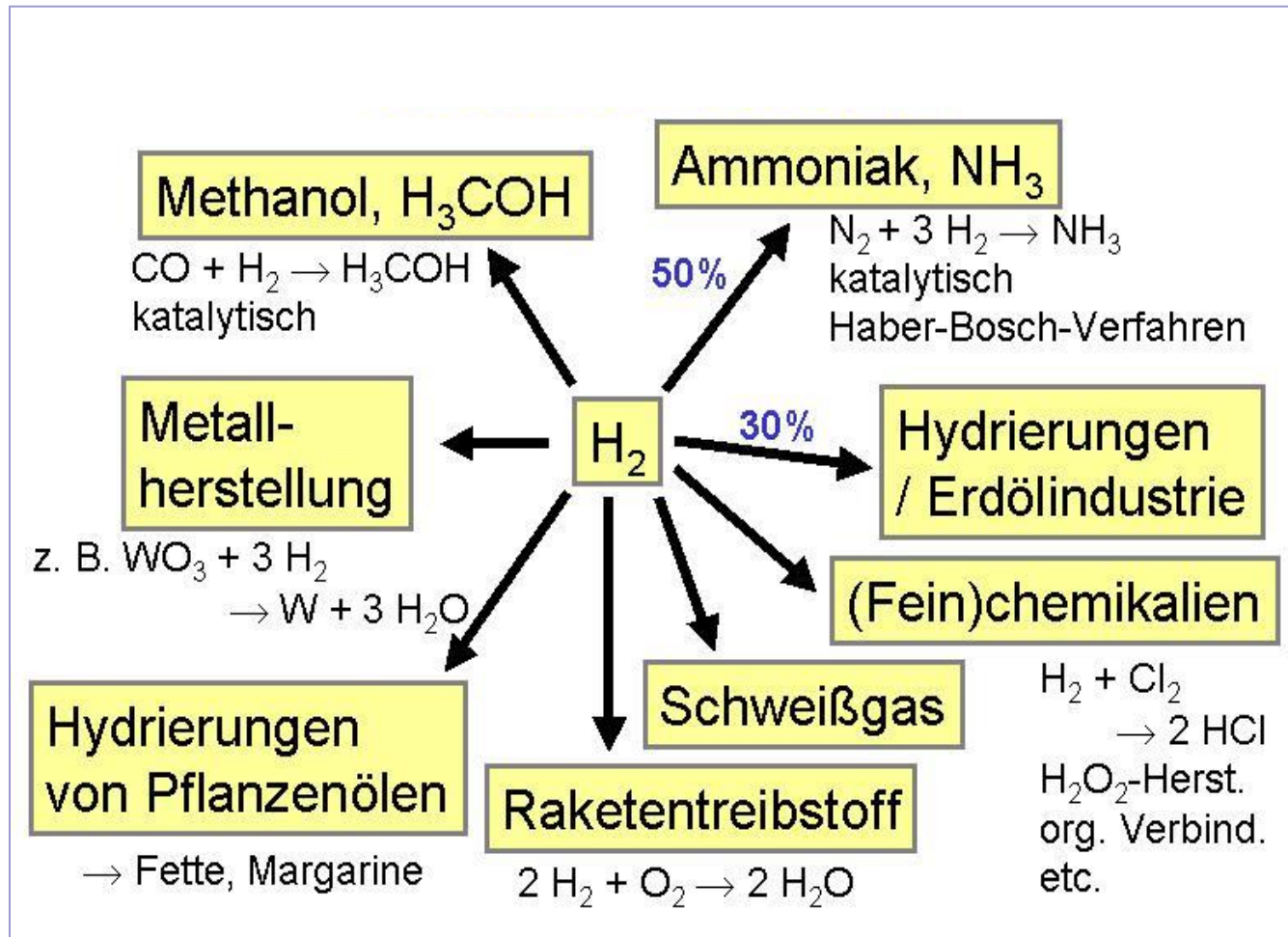
Experiment

■ Red Bull Dose

In den Boden einer Red Bull Dose wird mit einem Nagel ein kleines Loch (ca. 2mm) geschlagen. Die Dose steht durch Unterlegen eines abgebrochenen Streichholzes mit der offenen Seite schräg auf dem Tisch. Nun wird von unten mittels eines Schlauchs Wasserstoff eingeleitet, bis man sicher ist, dass keine Luft mehr in der Dose vorhanden ist. Dann wird der aus dem Loch entweichende Wasserstoff entzündet!



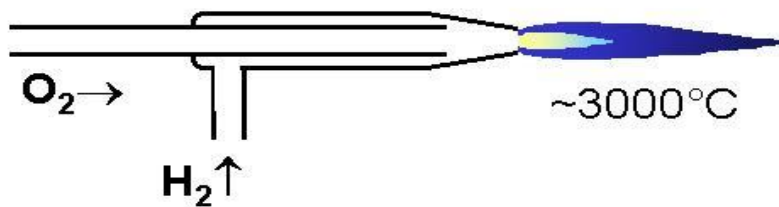
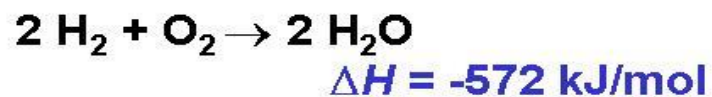
Industrielle Verwendung von Wasserstoff



Brenngas



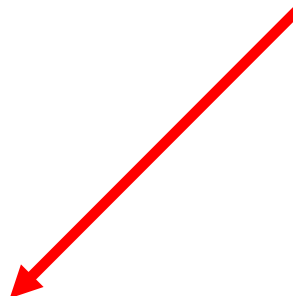
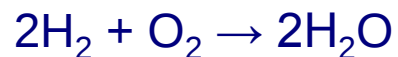
Foto: NASA



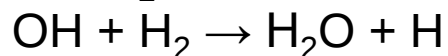
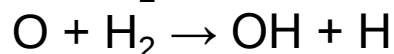
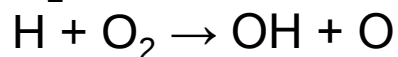
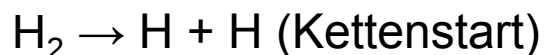
Daniell'scher Hahn

- Autogenes Schweißen
- Bearbeiten hochschmelzender Stoffe, z. B. Quarzglas

1986: Challenger Katastrophe



Kettenreaktion die zur Explosion führt ...



und weitere Reaktionen - Das Reaktionsprodukt ist Wasser! $\Delta H^\circ = -571.5 \text{ KJ/mol}$



Experiment Kanone

■ H_2/O_2 -Knallgasgemisch als Kanonensprengstoff

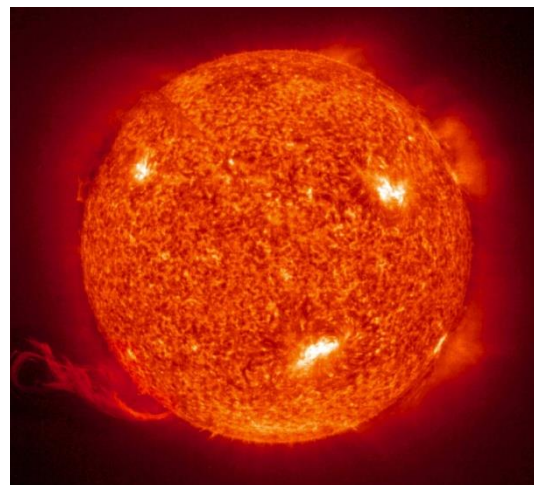
Eine Kanone wird mit einem H_2/O_2 -Knallgasgemisch beladen und mit einem Tennisball verschlossen. Ein Funken wird mittels Zündkerze erzeugt, wodurch die Explosion ausgelöst wird.



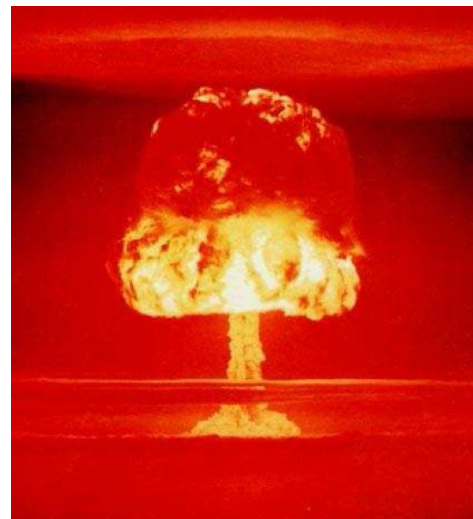
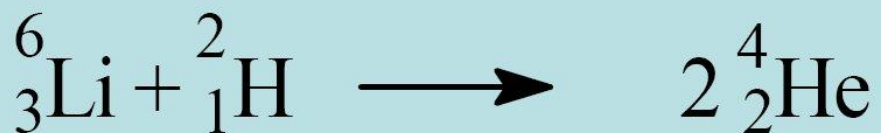
Kernfusion

Fusion

Natürliche Fusion (Sonne)



Künstliche Fusion; Wasserstoffbombe





Durchbruch in der Energie-Forschung Sonne nachgemacht



Energie aus der Kernverschmelzung läßt die Sonne seit rund fünf Milliarden Jahren erstrahlen.

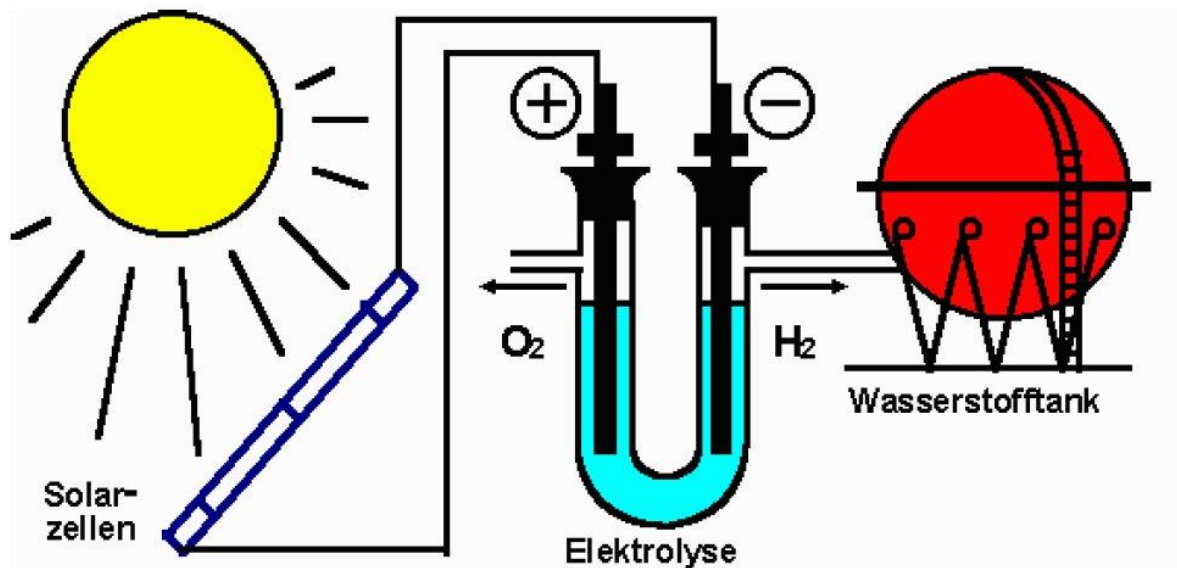
Foto: SIPA-PRÉ

London/Hamburg – Zum erstenmal ist es europäischen Forschern am Wochenende gelungen, eine kontrollierte Kernfusion über mehrere Sekunden aufrechtzuerhalten. Dabei erzeugten sie eine Leistung von über einer Million Watt. Die Wissenschaftler bewerten ihr Experiment als Meilenstein auf dem Weg zu einer saubereren Form der Kernenergie.

HA 11. Nov. 1991

Energiegewinnung

Wasserstofftechnologie: Gewinnung von Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser. Die elektrische Spannung wird durch Solarzellen erzeugt





Experiment

- Wasserstoffauto



Wasserstoffverbindungen: Hydride

Kovalente, ionische und eingelagerte Hydride

gasförmig							
HH					flüssig		He
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe
CsH	BaH ₂	TlH ₃	PbH ₄	BiH ₃			
fest							



Experimente

■ Hydride – Reaktion mit Wasser

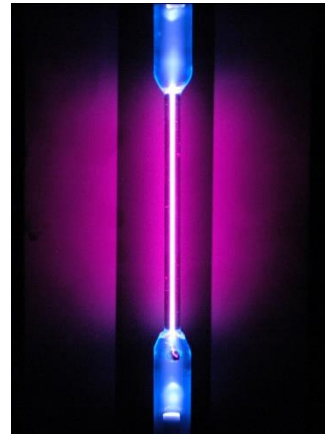
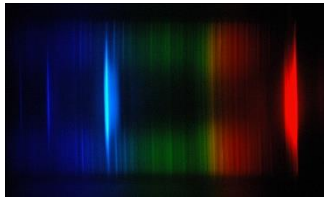
In ein Reagenzglas werden etwa 20ml destilliertes Wasser + Phenolphthalein gefüllt und eine Spatelspitze Calciumhydrid zugegeben. Calciumhydrid reagiert mit Wasser sehr heftig unter Bildung von Wasserstoff und Calciumhydroxid.

■ Hydride als Reduktionsmittel

In ein Reagenzglas wird etwa 20ml verdünnte Iodlösung gefüllt und eine Spatelspitze Calciumhydrid zugegeben. Die Iodlösung wird entfärbt.



Ionisiertes Wasserstoffgas

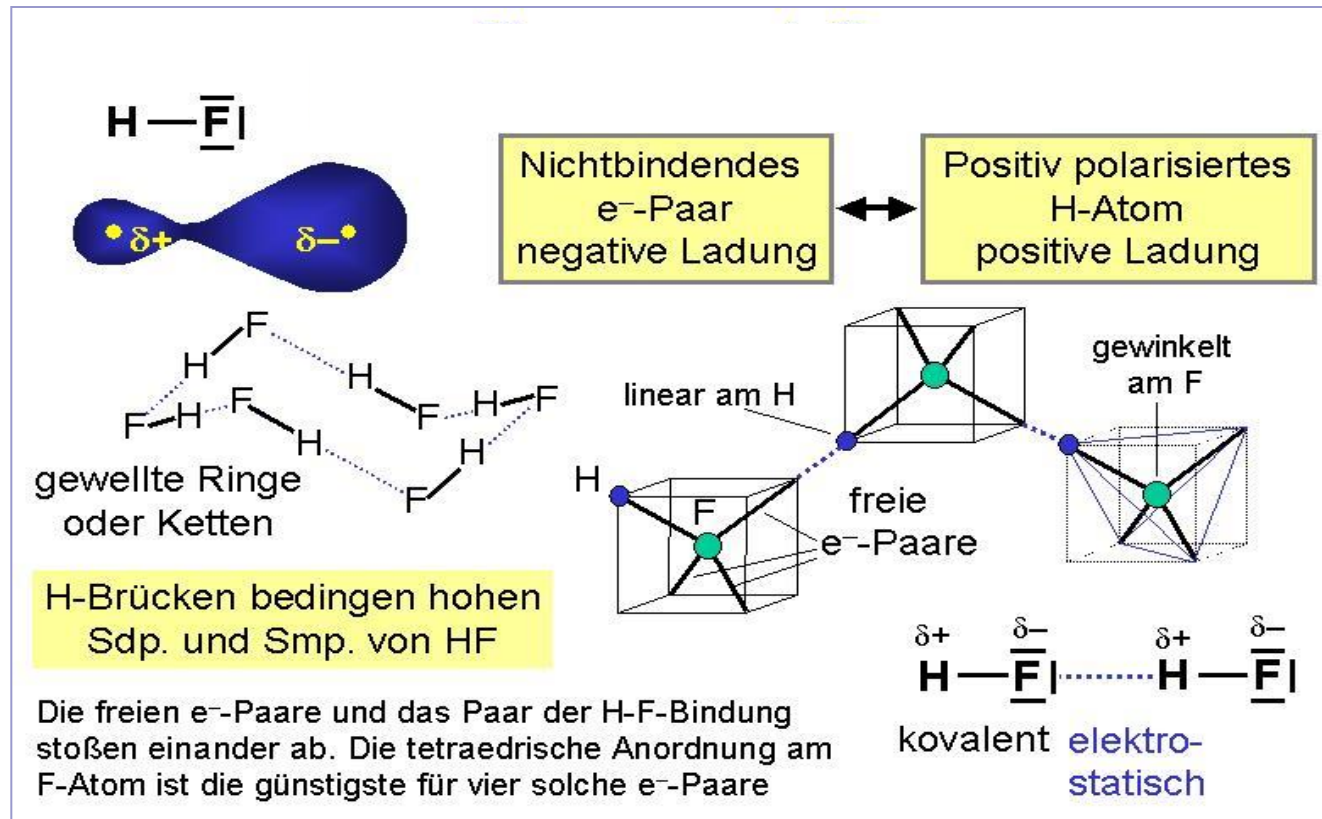




Zusatz zu H-Brücken

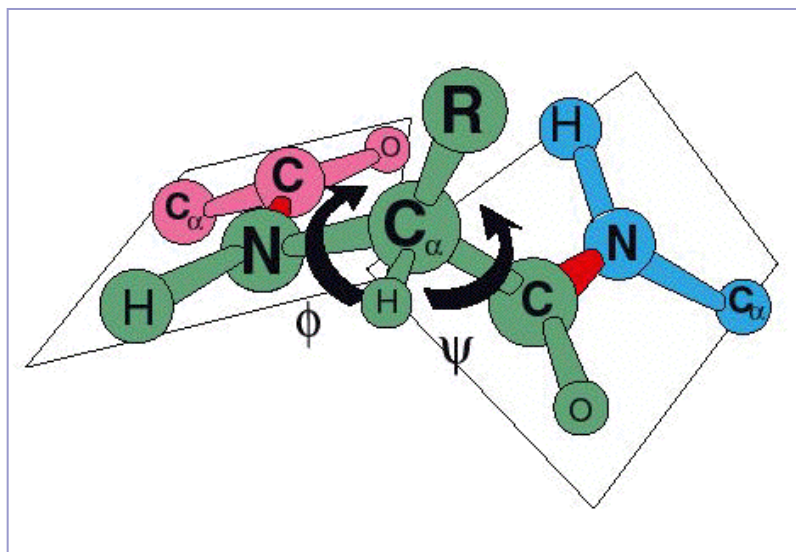
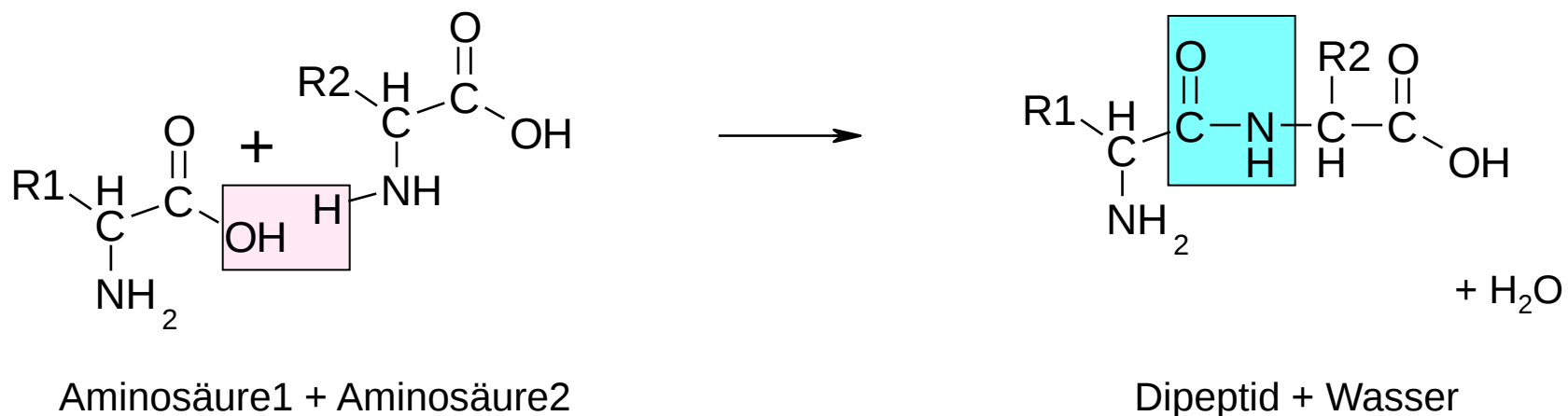


H-Brückenbindung im Fluor-Wasserstoff





Struktur und Bindung in Proteinen



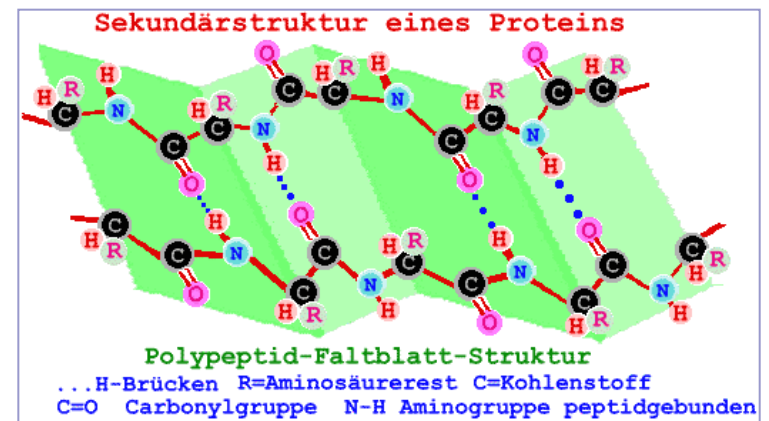
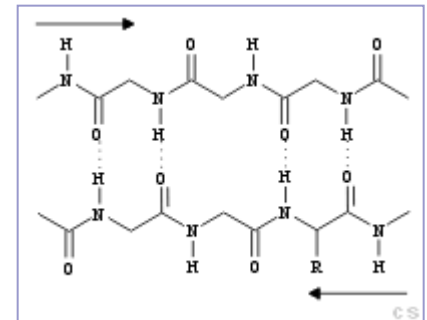
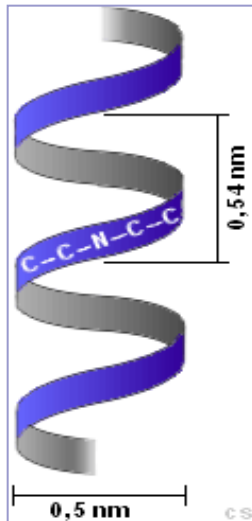


Helix vs Faltblatt

Sekundärstruktur

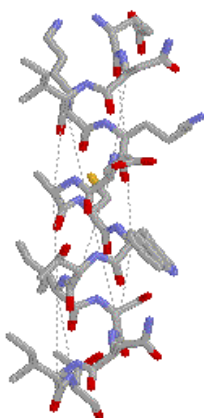
(-CO...HN-)
H-Brücken innerhalb
eines Stranges

(-CO...HN-)
H-Brücken zwischen zwei
Strängen





α -Helix-Protein



H-Brücken (CO...HN) innerhalb des Stranges führen zur Helix

Abfolge der Aminosäure entspricht **primär**,

Helix der **sekundär**,

räumliche Faltung der Helices (globuläre)
Proteine der **tertiär** Struktur

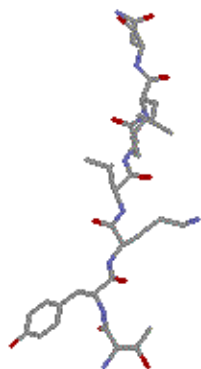
Karyopherin
(aufgebaut aus α -Helices)



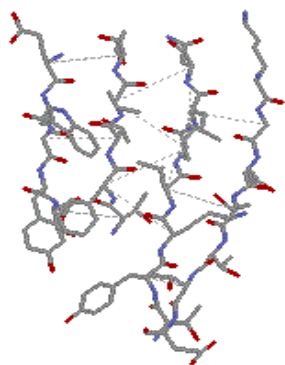


β -Faltblatt-Protein

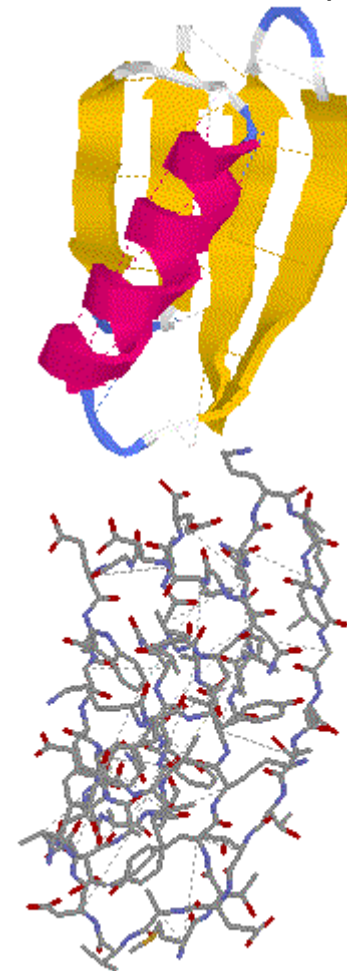
Strang



β -Faltblatt



aus der B1-Domäne des
Proteins G von Streptococcus



H-Brücken ($\text{CO} \cdots \text{HN}$) zwischen zwei Strängen führen zur Faltblattstruktur



Bence-Jones-Protein Rei

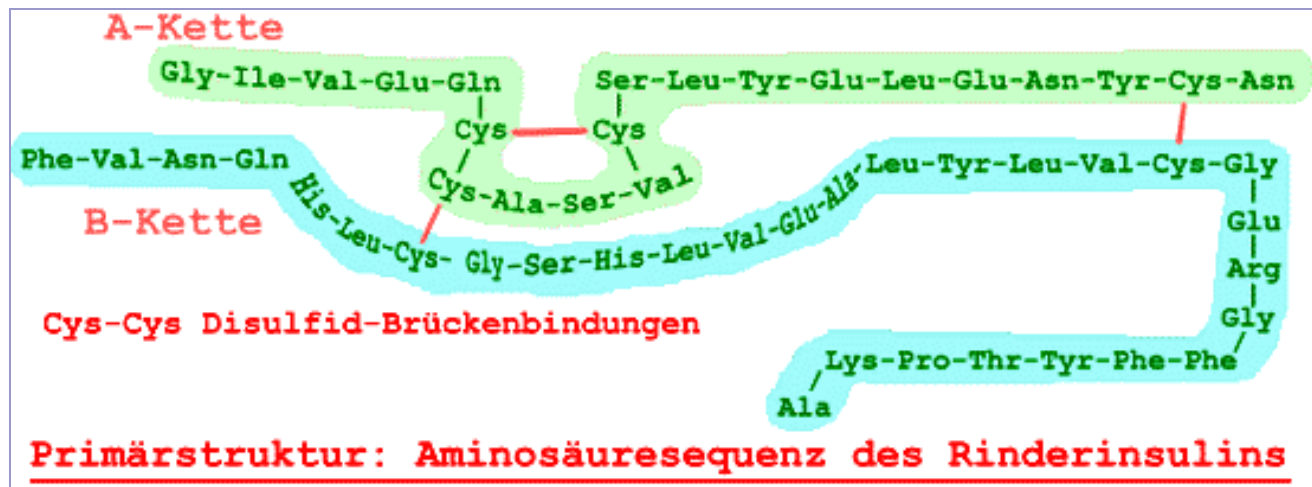
ist ein Beispiel für ein Protein, dessen Sekundärstruktur zum größten Teil aus β -Faltblättern besteht





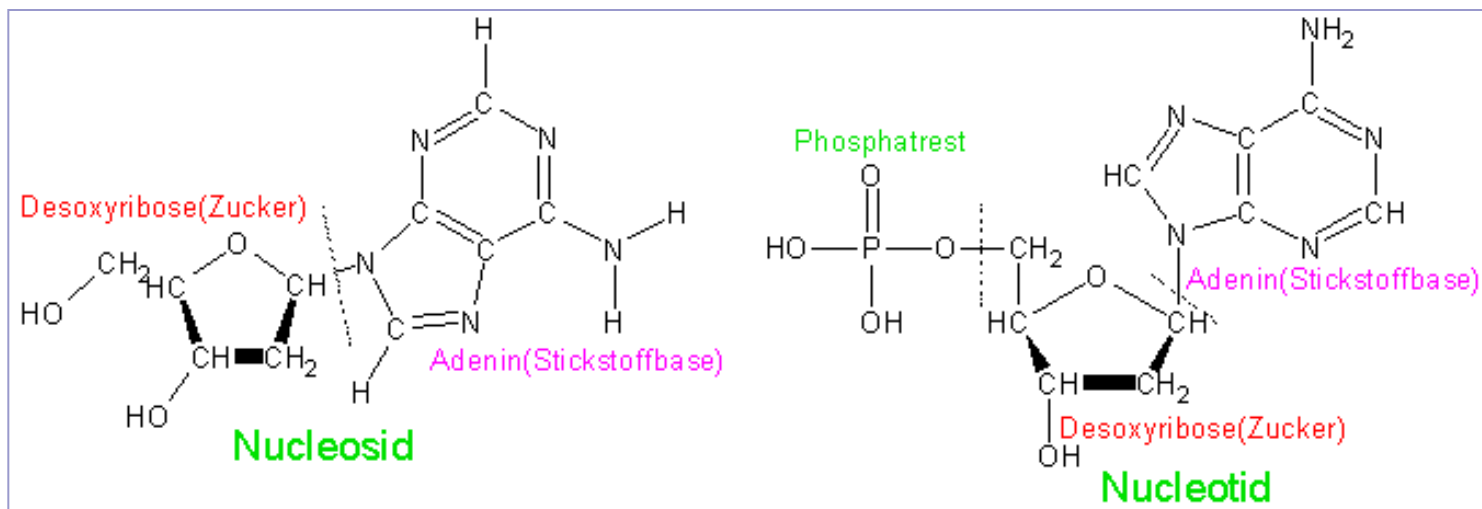
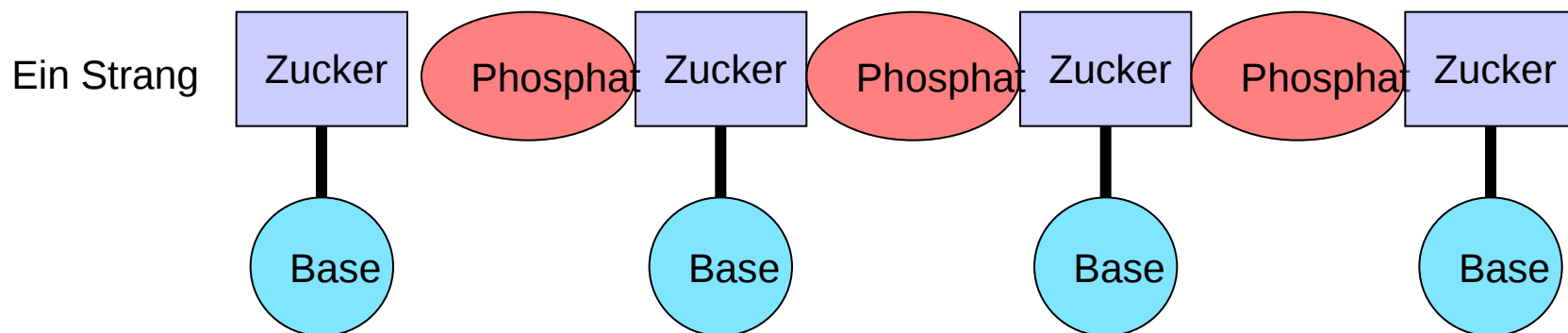
Zusatz

Die in der belebten Welt wichtigen Proteine sind Polypeptide, ab etwa **80 bis 100** Aminosäureresten in der Polypeptidkette entsprechend einer Molmasse >10 000 werden Polypeptide als Proteine bezeichnet. Proteine der belebten Materie haben eine festgelegte Aminosäuresequenz (-reihenfolge) und werden schematisch der Vereinfachung und Übersicht halber mit den Abkürzungen der aneinandergereihten Aminosäuren beschrieben.



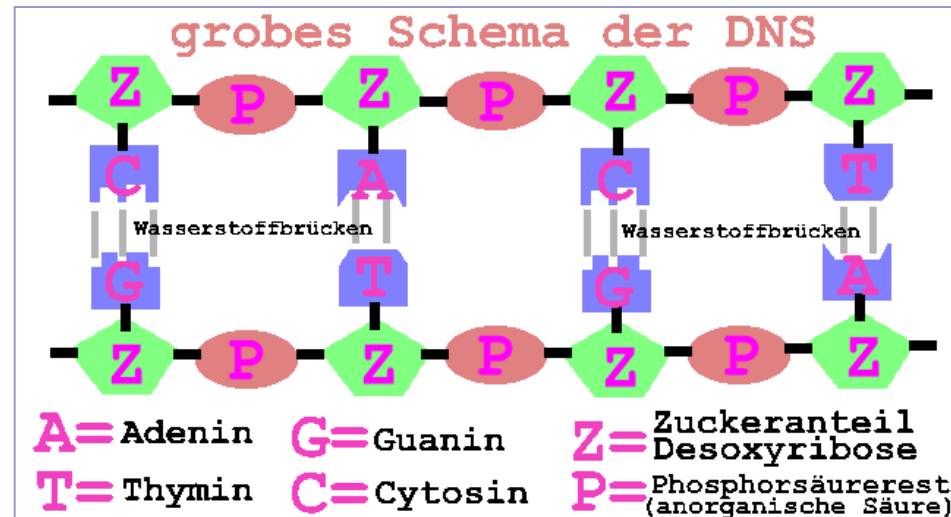
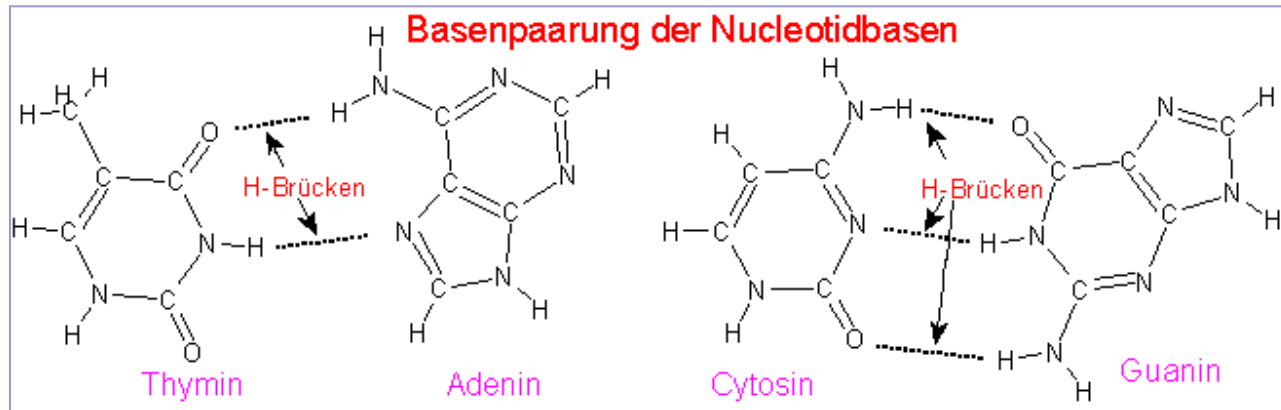


Struktur und Bindung in der DNA





Basenpaarung - genetischer Code





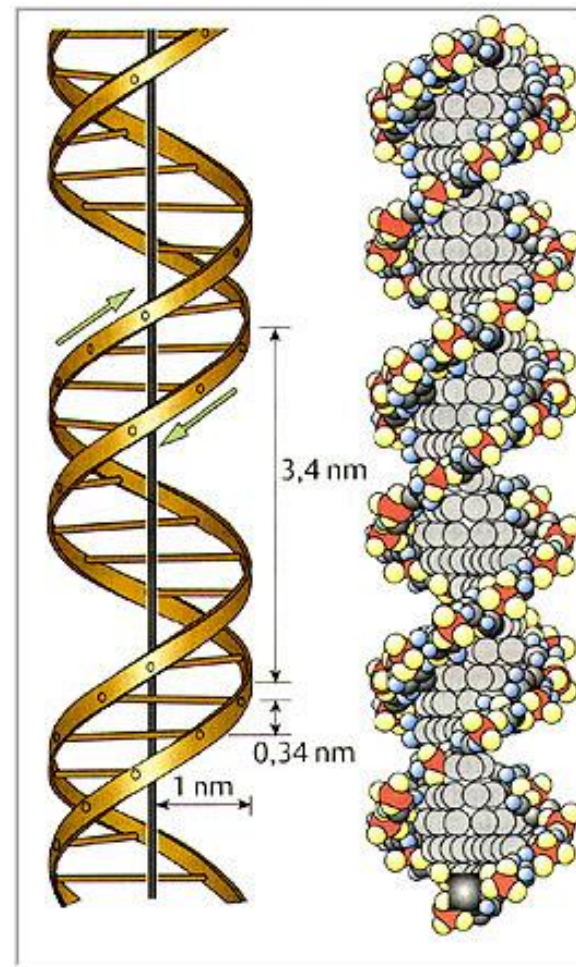
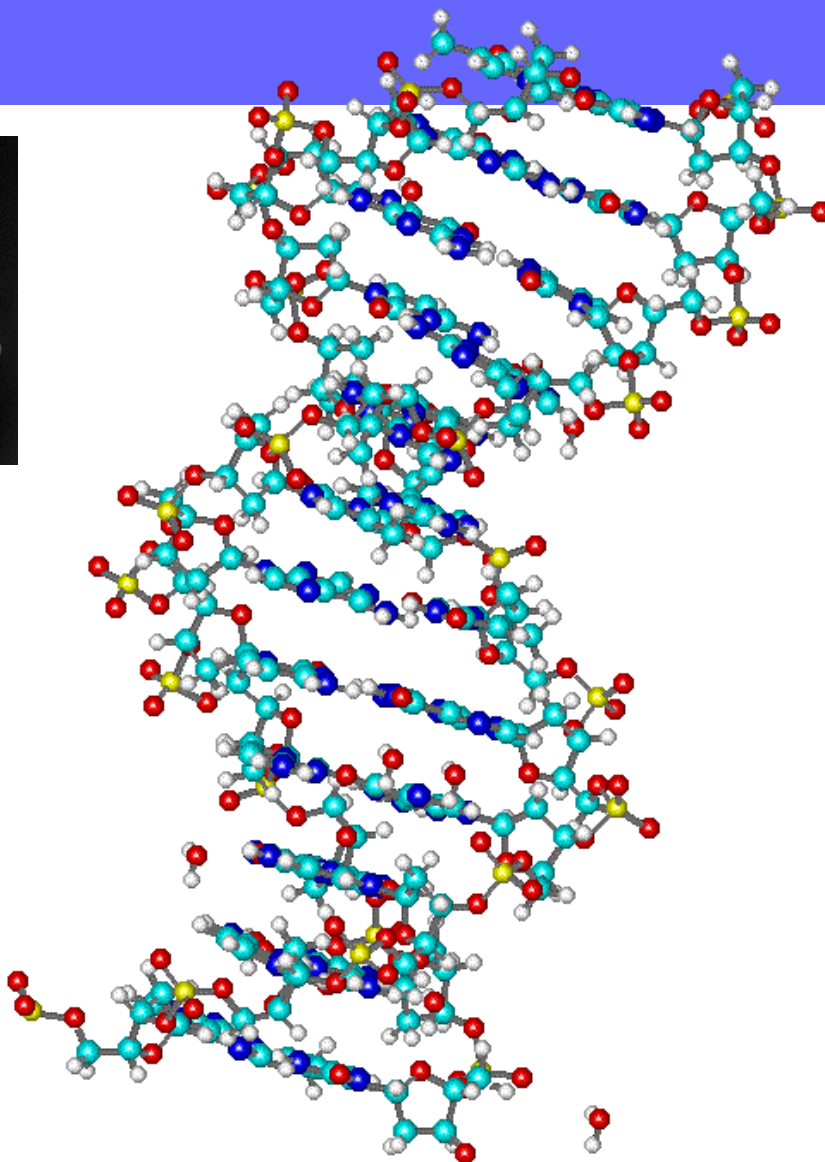
DNA-Struktur



F. H. C. Crick



J. D. Watson





Zusatz

Die relevante Erbinformation des Menschen, die sich aus der Sequenz der vier Basen ergibt, umfasst etwa 80 000 - 100 000 Gene und macht nur etwa 10% von den insgesamt 3 Mrd. Basenpaaren der DNA aus. Die übrigen 90% sind sogenannte nicht-codierende DNA-Abschnitte (junk-DNA), die für jede Person unterschiedliche (polymorphe) und damit charakteristische Bereiche enthalten kann. Diese polymorphen erblichen Merkmalsysteme können für einen Identitätsnachweis oder eine Vaterschaftsanalyse mit molekulargenetischen Methoden untersucht werden.