

16 Wasserstoff

16.1 Stellung im PSE

Wasserstoff gehört keiner Gruppe des Periodensystems an. Die Anordnung erfolgt meist über dem Lithium, da es wie dieses Element ein Elektron abgeben kann. Es ist jedoch kein Alkalimetall. Die molare Ionisierungsenergie ($E_I(H) = 1310 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$) ist viel größer als die des Lithium ($E_I(Li) = 517 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$), d. h. die Bereitschaft zur Ausbildung positiver Ionen ist viel geringer als bei Alkalimetallen. H^+ - Ionen existieren für sich nicht, sie oxidieren andere Stoffe unter Bildung von H_2 oder lagern sich an (Bildung von H_3O^+ - Ionen).

Wasserstoff hat die Oxidationszahlen +1,0, -1, kann also auch Elektronen aufnehmen. Unter Bildung von H^- - Ionen wird die $1s$ - Schale aufgefüllt. Dies bringt Wasserstoff in die Nähe der Halogene. Jedoch ist die molare Elektronenaffinität E_A viel kleiner als die der Halogene.

Tab. 16. 1: Molare Elektronenaffinität E_A einiger Elemente

Element	E_A in $\text{kJ} * \text{mol}^{-1}$
H	-71
F	-232
I	-295

16.2 Vorkommen und Eigenschaften

Im Weltall ist Wasserstoff das häufigste Element (2/3 aller bekannten Materie). In der Erdkruste steht es an zehnter Stelle in der Häufigkeit

Tab. 16. 2: Vorkommen von Elementen in der Erdkruste (nach Riedel)

Element	Symbol	Anteil in Massenprozent
Sauerstoff	O	45.50
Silizium	Si	27.20
Aluminium	Al	8.30
Eisen	Fe	6.20
Calcium	Ca	4.66
Magnesium	Mg	2.76
Natrium	Na	2.27
Kalium	K	1.84
Titan	Ti	0.63
Wasserstoff	H	0.15

Wasserstoff kommt in Form von 3 Isotopen vor, neben Wasserstoff ${}^1_1H = H$, gibt es Deuterium ${}^2_1H = D$ und Tritium ${}^3_1H = T$. Während Deuterium (schwerer Wasserstoff) mit einem Anteil von 0.015 Prozent an natürlichem Wasserstoff nicht radioaktiv ist, zerfällt Tritium (überschwerer Wasserstoff) als β - Strahler nach



Die Halbwertszeit von Tritium beträgt 12.3 Jahre.

Deuterium verbindet sich mit Sauerstoff zu Deuteriumoxid. Ein Vergleich von Eigenschaften von H_2O und D_2O zeigt die nachfolgende Tabelle.

Tab. 16. 3: Eigenschaften von H_2O und D_2O

Eigenschaft	Symbol/Einheit	H_2O	D_2O
Schmelztemperatur	$T_M/^\circ C$	0.0	3.81
Siedetemperatur	$T_B/^\circ C$	100.0	101.42
Dichte bei $25^\circ C$	$\rho/g * cm^{-3}$	0.997	1.104
Molare Schmelzenthalpie	$\Delta_U H(T_M)/kJ * mol^{-1}$	6.008	6.276
Molare Verdampfungsenthalpie	$\Delta_U H(T_B)/kJ * mol^{-1}$	40.67	41.61
Ionenprodukt	K_W	$1.01 * 10^{-14}$	$1.95 * 10^{-15}$

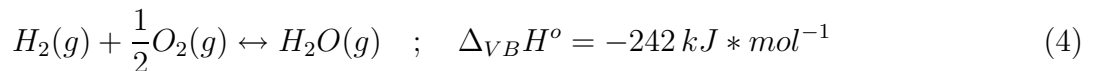
Deuterium wird zum Markieren chemischer Bindungen verwendet. In einer Protonen - Austausch - Reaktion findet man z.B. für Methanol und schweres Wasser:



wobei HDO in einem Gleichgewicht mit Wasser und schwerem Wasser steht:



Wasserstoff ist bei Zimmertemperatur ein farb - und geruchloses Gas. H_2 - Moleküle haben schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen und deshalb niedrige Siede - und Schmelztemperaturen ($T_B = -253^\circ C$, $T_M = -259^\circ C$). Es besteht starke intramolekulare Bindung und deshalb eine hohe Dissoziationsenergie ($E_D(H-H) = 436 kJ * mol^{-1}$ gegen $E_D(Cl-Cl) = 242 kJ * mol^{-1}$). Deshalb ist H_2 bei Zimmertemperatur relativ reaktionsträge. Eine Aktivierung des Moleküls erfolgt durch Erhitzen, durch Bestrahlung oder durch Katalysatoren (Ni,Pd,Pt). Atomarer Wasserstoff reagiert sehr heftig (vgl. die sehr heftige, exotherme Knallgasreaktion):



Nach Zündung mittels eines Katalysators

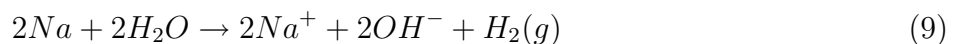


gibt es eine Kettenreaktion der Form

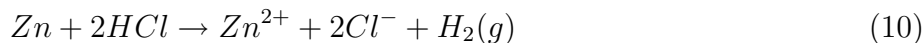


16.3 Herstellung und Verwendung

In kleinen Mengen wird Wasserstoff durch die Reaktion von stark elektropositiven Metallen mit Wasser gewonnen:



Auch durch Reaktion elektropositiver Metalle mit Säuren ist eine Wasserstoff-Gewinnung möglich:

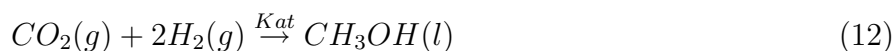


(Kipp'scher Apparat).

Ausgangsstoffe für eine technische Herstellung im großen Maßstab sind Kohlenwasserstoffe und Wasser (Steam - Reforming - Verfahren, partielle Oxidation von schwerem Heizöl, Kohlevergasung, ebenso als Nebenprodukt bei der Chloralkali - Elektrolyse). Die Verwendung erfolgt technisch in der Hauptsache in der Ammoniak-Synthese



und in der Methanol-Herstellung. Bei 300 bis 400°C, bei 200 bis 300 bar und unter Verwendung von Katalysatoren hat man



Bei der Margarine - Herstellung dient Wasserstoff zum Absättigen ungesättigter Fettsäure, d.h. zum Aufbrechen von Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffen. Beispiel: Die Umwandlung von Ethen in Ethan:



Wasserstoff soll künftig verstärkt als Energieträger eingesetzt werden. Deshalb wird intensiv an der Weiterentwicklung der Herstellungsverfahren gearbeitet. (Siehe z.B. <http://www.wasserstoff.de/> oder <http://www.dwv-info.de/>).

16.4 Verbindungen

Wasserstoff kann Verbindungen mit fast allen Elementen bilden. Die meisten Reaktionen erfolgen jedoch erst bei höheren Temperaturen.

Mit Alkali- und Erdalkalimetallen bildet H_2 salzartige Hydride



Diese Verbindungen (ionische Hydride) entstehen durch Erhitzen von Metallen im Wasserstoff - Strom und kristallisieren in Form von Ionengittern (hohe Schmelzpunkte). Die Hydrid - Ionen (H^-) sind gute Reduktionsmittel. Hydride müssen trocken und unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

Mit den Übergangsmetallen der 3. und 5. Nebengruppe und mit Chrom, Nickel und Palladium bildet Wasserstoff sogenannte nichtstöchiometrische Einlagerungsverbindungen. Ihre Zusammensetzung hängt von den Herstellungsbedingungen ab.

In den Wasserstoff - Verbindungen der Nichtmetalle sind die H - Atome kovalent gebunden (Halogenwasserstoffe als polare Moleküle, Wasser mit seiner Fähigkeit zur H-Brücken - Bildung, Kohlenwasserstoffe und Silane wie SiH_4).

Beryllium, Bor und Aluminium bilden mit Wasserstoff Verbindungen, in denen die H - Atome kovalent gebunden sind, aber die Rolle des elektronegativeren Partners übernehmen.