

1.1 Atombau

1.1.1 Aufbau der Atome

1.1.1.1 Protonen, Neutronen, Elektronen

Als **Atom** bezeichnet man den kleinsten Baustein einer Elements oder einer Verbindung, der sich mit chemischen Methoden nicht weiter zerlegen lässt. Mit Ausnahme des Wasserstoffatoms konnten **Elektronen, Protonen und Neutronen** als *Elementarteilchen* aller Atome nachgewiesen werden. Dagegen besteht das *Wasserstoffatom* nur aus einem Proton und einem Elektron [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 3, 6, 9, 12, 165**].

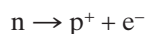
Elektronen (e^-) tragen eine **negative Elementarladung**, während **Protonen** (p^+) **positiv** geladen sind. **Neutronen** (n) besitzen keine elektrische Ladung. Daher werden Neutronen – im Gegensatz zu Elektronen und Protonen – auch *nicht* in einem elektrischen oder magnetischen Feld beschleunigt. Ein *elektrisch neutrales* Atom enthält ebenso viele Protonen (positive Elementarladungen) wie Elektronen (negative Elementarladungen) [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 3, 5, 9, 12, 14, 15, 17, 19, 20, 22, 24, 26, 164, 165, 170, 202**].

Die **Elementarladung** (e) ist definiert als Quotient aus der **Faraday-Konstanten** (F) und der **Avogadro-Konstanten** (N_A) [siehe auch ► Kap. 1.1.1.6 und **MC-Fragen Nr. 17–21**]:

Elementarladung	= Faraday-Konstante/Avogadro-Konstante
e	= F/N_A
	= $1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s (Coulomb)}$

Protonen und **Neutronen** haben näherungsweise die **relative Masse** 1 u. Ihre Masse ist etwa 1836mal größer als die eines Elektrons. Eine **Atommasseneinheit** (u) beträgt $1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ [siehe hierzu ► Kap. 1.1.1.5 und **MC-Frage Nr. 11**].

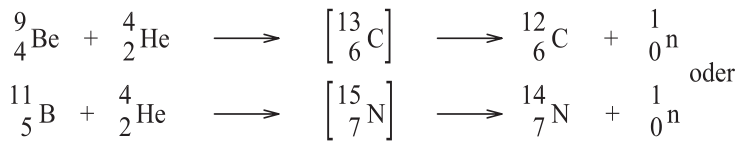
Neutronen scheinen nur als Bestandteil von Atomkernen stabil zu sein. Freie Neutronen wandeln sich mit einer Halbwertszeit von ca. 13 min in ein Elektron und ein Proton um [vgl. **MC-Frage Nr. 7**]:



□ **Tab.1.1 Masse und Ladung von Elementarteilchen**

Elementarteilchen	Relative Atommasse	Masse (in g)	Elektr. Ladung	Aufenthalt
Elektron	0,000549 u	$0,9117 \cdot 10^{-27}$	- e	Hülle
Proton	1,007276 u	$1,6726 \cdot 10^{-24}$	+ e	Kern
Neutron	1,008665 u	$1,6749 \cdot 10^{-24}$	Neutral	Kern

Freie Neutronen entstehen in Kernspaltungsreaktoren beim Bestrahlen leichterer Elemente [Li, Be oder B] mit α -Teilchen sowie bei der Spaltung des Uranisotops ^{235}U [siehe ► Kap. 1.1.3.6 und **MC-Fragen Nr. 10, 115**].



Freie **Elektronen** können bei hohen Temperaturen als *Kathodenstrahlen* aus einer metallischen Glühkathode austreten; sie werden in Feldrichtung (in Richtung Anode) beschleunigt. Ein Elektron besitzt dann die kinetische Energie von 1 *Elektronenvolt* (eV) [$1 \text{ eV} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$], wenn es in einem elektrischen Feld der Spannung 1 Volt (V) beschleunigt wurde [vgl. **MC-Fragen Nr. 16, 21**].

In □ Tab. 1.1 sind die wichtigsten Eigenschaften der genannten Elementarteilchen nochmals aufgelistet [vgl. **MC-Fragen Nr. 4, 7, 8, 12, 15, 32–34**].

Zu erwähnen ist, dass man neben Elektronen, Protonen und Neutronen noch eine Reihe weiterer Elementarteilchen (Bosonen, Leptonen, Mesonen, Pionen, Quarks u.a.) kennt (siehe hierzu Lehrbücher der Physik). Sie sind für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Elementarteilchen	:	Protonen Neutronen Elektronen	}	Nucleonen
-------------------	---	-------------------------------------	---	-----------

1.1.1.2 Rutherford-Modell

Aufgrund der Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen dünner Metallfolien mit α -Teilchen entwickelte Rutherford folgendes Atommodell: Im Zentrum eines Atoms befindet sich der **positiv geladene Atomkern**, der aus **Protonen** und den geringfügig schwereren **Neutronen** besteht. Diese Kernbausteine werden auch als **Nucleonen** bezeichnet.

Der Atomkern enthält den größten Teil (99,95 bis 99,98%) der Masse eines Atoms. Ihn umgibt die lockere, **negativ geladene Atomhülle**. Sie besteht aus den **Elektronen**, die sich in ständiger Bewegung befinden. Die Elektronen nehmen fast das gesamte **Volumen** des Atoms ein, das in der Größenordnung von 10^{-29} m^3 liegt [vgl. **MC-Fragen Nr. 2, 3, 6, 8, 165, 169, 202**].

Der **Radius eines Atoms** beträgt ungefähr 10^{-10} m (0,1 nm = 100 pm), der **Radius des Atomkerns** etwa 10^{-15} m (1 fm) [vgl. MC-Fragen Nr. 29–31].

Ein Atom besteht aus Elektronen, Protonen und Neutronen. Protonen und Neutronen befinden sich im positiv geladenen Atomkern, der praktisch die Gesamtmasse des Atoms in sich vereint. Den Kern umgibt eine lockere Hülle mit einer konkreten Anzahl negativ geladener Elektronen.

Die Struktur des Atomkerns ist für Fragen der atomaren Stabilität, der Radioaktivität usw. von Bedeutung. Sie hat hingegen – mit Ausnahme des sog. *Isotopeneffektes* (siehe ► Kap. 1.1.2.2) – nur einen geringen Einfluss auf das chemische Verhalten der Atome. Die *chemischen Eigenschaften* von Atomen und den aus ihnen aufgebauten Molekülen werden ausschließlich durch die *Struktur der Elektronenhülle* bestimmt.

1.1.1.3 Kernkräfte, Massendefekt

Starke Kräfte (starke Wechselwirkungen), die nur über kurze Distanzen von etwa 10^{-13} cm wirksam sind, verursachen den Zusammenhalt der Kernbausteine. Zum tieferen Verständnis dieser Kräfte wird auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

Diesen sehr starken Kernkräften entspricht eine hohe nucleare Bindungsenergie, die beim Aufbau eines Kerns aus seinen Nucleonen frei wird. Diese Energie zeigt sich im sog. **Massendefekt**, d. h. in der Tatsache, dass die Summe der Einzelmassen aller Nucleonen eines bestimmten Atomkerns größer ist als die betreffende Kernmasse. Mit anderen Worten, beim Zusammentritt von Protonen und Neutronen zu einem Atomkern geht dem System eine der freiwerdenden **Bindungsenergie** äquivalente Masse verloren.

Der Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie des Atomkerns und dem Massendefekt ist nach **Einstein** gegeben durch:

$$E = \Delta m \cdot c^2$$

E	=	Energie
Δm	=	Massendefekt
c	=	Lichtgeschwindigkeit

Beispielsweise berechnet sich der Massendefekt für einen *Heliumkern* wie folgt [vgl. MC-Fragen Nr. 3, 6]:

Masse von 2 Protonen:	$2 \cdot 1,00728 \text{ u} = 2,01456 \text{ u} = 3,34530 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse von 2 Neutronen:	$2 \cdot 1,00867 \text{ u} = 2,01734 \text{ u} = 3,34990 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Summe der Einzelmassen:	<u>$4,03190 \text{ u} = 6,69520 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$</u>
Masse des Heliumkerns:	<u>$4,00260 \text{ u} = 6,64480 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$</u>
Massendefekt (Δm):	$0,02930 \text{ u} = 0,05040 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Dieser Massenverlust macht etwa 0,8 % der Masse des Heliumkerns aus und entspricht nach der Einsteinschen Gleichung einer molaren Bindungsenergie des Heliumkerns von etwa $-28 \cdot 10^{11}$ Joule/mol. Das Minuszeichen bedeutet, dass dieser Energiebetrag bei der Bildung des Atomkerns aus seinen Nucleonen frei wird (siehe hierzu ► Kap. 1.9.2).

1.1.1.4 Elemente, Elementsymbole (Atomsymbole)

Unter einem Element versteht man einen Stoff, dessen Atome die gleiche Kernladung (Protonenzahl) besitzen.

Jedes chemische Element ist somit durch die Anzahl der Protonen in seinem Atomkern *eindeutig* charakterisiert. Diese Zahl wird **Kernladungszahl** (Z) genannt. Sie entspricht auch der **Ordnungszahl** des betreffenden Elements im Periodensystem (siehe ► Kap. 1.2.1). Darüber hinaus entspricht in einem ungeladenen (elektrisch neutralen) Atom die Anzahl der Protonen im Atomkern der Anzahl Elektronen in der Atomhülle [vgl. **MC-Fragen Nr. 5, 40, 43**].

Kernladungszahl = Anzahl der Protonen = Anzahl der Elektronen = Ordnungszahl

Da die Masse eines Protons und die eines Neutrons etwa eine atomare Masseneinheit betragen, ist die Differenz aus der **Massenzahl (Nucleonenzahl)** (A) und der Kernladungszahl (Z) gleich der Anzahl (N) der im Kern befindlichen Neutronen [vgl. **MC-Frage Nr. 1302**].

Massenzahl = Kernladungszahl + Neutronenzahl
 $A = Z + N$

Zur abgekürzten Darstellung eines bestimmten Atomkerns schreibt man nun links oberhalb des betreffenden Elementsymbols seine Massenzahl und links unten seine Protonenzahl (Ordnungszahl) [vgl. **MC-Fragen Nr. 41, 43–46**].

Massenzahl	Elementsymbol	z.B.	$\frac{12}{6} \text{C}$,	$\frac{14}{7} \text{N}$,	$\frac{70}{50} \text{Sn}$,	$\frac{238}{92} \text{U}$
Ordnungszahl						

Berücksichtigt man, dass Atome Elektronen aufnehmen oder abgeben können und dabei in negativ bzw. positiv geladene **Ionen** übergehen, und dass **Moleküle** auch mehrere Atome des gleichen Elements enthalten können, so ist eine vollständige Charakterisierung wie folgt möglich [vgl. **MC-Frage Nr. 42**]:

Massenzahl	Elementsymbol	Ladung(szahl)	z.B.	$\frac{16}{8} \text{O}^{2-}$
Ordnungszahl		Atomzahl		

Elektrisch geladene Teilchen, die aus einem oder mehreren Atomen bestehen, nennt man Ionen. Ihre Ladung ergibt sich aus der Summe der positiven Ladungen der Protonen und der negativen Ladungen der Elektronen.

1.1.1.5 Relative Atommassen

Die **Masse von Atomen** ist extrem klein und bewegt sich in der Größenordnung von 10^{-24} bis 10^{-22} g (10^{-27} – 10^{-25} kg) [vgl. **MC-Fragen Nr. 35, 36**].

Da sich bei der Verwendung der Einheit „Gramm“ bzw. „Kilogramm“ für die atomaren Massen sehr kleine, unhandliche Zahlenwerte ergeben, hat man die **relative Atommasseneinheit (u)** eingeführt.

Bezugsgröße für die Masse eines Atoms ist die **Masse des ^{12}C -Nuclids**, die man willkürlich zu 12 Einheiten [**12 u**] festgelegt hat [vgl. **MC-Fragen Nr. 37–39, 1621**].

$$\begin{aligned} 1\text{u} &= 1/12 \text{ der Masse des } ^{12}\text{C}\text{-Nuclids} \\ &= 1 \text{ g}/N_{\text{A}} = 1 \text{ g}/6,022141 \cdot 10^{23} \\ &= 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

Die relative Masse eines bestimmten Atoms ist dann das Vielfache des zwölften Teils der Masse des Kohlenstoffnuclids ^{12}C bzw. das Vielfache der Atommasseneinheit (u).

Daraus errechnet sich z. B.

- die Atommasse von Wasserstoff zu:

$$\begin{aligned} A_{\text{H}} &= 1,0079 \text{ u} = 1,0079 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} \\ &= 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$
- die Atommasse von Sauerstoff zu:

$$\begin{aligned} A_{\text{O}} &= 15,9994 \text{ u} = 15,9994 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} \\ &= 2,658 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 2,658 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

Die meisten in der Natur vorkommenden Elemente sind jedoch *Isotopengemische* (siehe ► Kap. 1.1.2.1) und ihre Atommasse hängt von der Isotopenzusammensetzung ab, die bei natürlichen Elementen einen konstanten Wert besitzt. Die **mittlere Atommasse** eines Elements ergibt sich dann aus den Massen seiner Isotope unter Berücksichtigung ihrer relativen Häufigkeit.

- Zum Beispiel besteht das Element **Kohlenstoff** aus den Nucliden ^{12}C und ^{13}C und einem nicht ins Gewicht fallenden Anteil an ^{14}C .

$$\begin{aligned} 98,892\% \text{ } ^{12}\text{C}\text{-Isotop mit einer Masse von } 12,0000 \text{ u} &= 11,8671 \text{ u} \\ 1,108\% \text{ } ^{13}\text{C}\text{-Isotop mit einer Masse von } 13,0034 \text{ u} &= 0,1441 \text{ u} \end{aligned}$$

Die mittlere Atommasse des C-Atoms beträgt somit **12,0112 u** oder

$$12,0112 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,995 \cdot 10^{-23} \text{ g} \text{ [MC-Frage Nr. 35].}$$

In der Chemie rechnet man unter Weglassen der Einheit ausschließlich mit **relativen Atommassen (A_{r})**, die in atomaren Einheiten (u) ausgedrückt sind. Man rechnet also mit den Zahlenwerten 1,0079 für Wasserstoff, 15,9994 für Sauerstoff, 12,0112 für Kohlenstoff, 22,9898 für Natrium usw.

Die Masse (m) eines Atoms kann auch in **Dalton (Da)** ausgedrückt werden. 1 Dalton entspricht der Masse des Wasserstoffatoms (1 Da = 1,00785 u).

1.1.1.6 Mol-Begriff, Avogadro Zahl, Molekülmassen

Grundsätzlich gilt, dass in den Mengen verschiedener Elemente, die zahlenmäßig der *Atommasse* in *Gramm* entsprechen, immer die gleiche Anzahl von Atomen enthalten sind.

Zum Beispiel sind in 15,9994 g Sauerstoff(atome) ebenso viele Teilchen vorhanden wie Natriumatome in 22,9898 g Natrium oder Heliumatome in 4,003 g Heliumgas.

Diese Zahl wird als **Avogadro-Konstante (N_A)** bezeichnet. Sie ist gleich dem Quotienten aus der Faraday-Konstante (F) und der Elementarladung (e). Ihr von äußeren Bedingungen unabhängiger Zahlenwert beträgt [vgl. **MC-Fragen Nr. 47, 48, 54**]:

$$N_A = F/e = 6,022141 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

Die Avogadro-Zahl lässt sich experimentell aus elektroanalytischen oder kristallographischen Daten, aus der kinetischen Gastheorie, aus der Brownschen Bewegung oder aus Sedimentationsgleichgewichten ermitteln. Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit bietet der radioaktive Zerfall.

Mithilfe der Avogadroschen Zahl (N_A) berechnet sich die **Stoffmenge** (n) eines Elements oder einer Verbindung aus der Anzahl (N) der Teilchen des betreffenden Stoffes zu:

$$n = \text{Zahl der Teilchen/Avogadro-Zahl} = N/N_A$$

Die Stoffmenge, die aus $6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) besteht, wird als **ein Mol** bezeichnet. Das Mol zählt zu den SI-Basiseinheiten (SI-Symbol: **mol**). Die Masse eines Mols wird **molare Masse** (oder Molmasse) genannt [vgl. **MC-Fragen Nr. 48, 49, 53, 54**].

1 Mol = $6,022141 \cdot 10^{23}$ elementare Einheiten

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie in 12 g des Nuclids ^{12}C vorhanden sind. Verschiedenartige Substanzen enthalten pro Mol jeweils die gleiche Anzahl von elementaren Einheiten.

Elementare Einheiten sind Elektronen, Protonen, Neutronen, Atome, Ionen oder Moleküle.

Bei Elektrolyten muss für die Berechnung der Teilchenzahl die elektrolytische Dissoziation der Substanz berücksichtigt werden. So sind zum Beispiel in 0,1 Mol Natriumchlorid (NaCl) insgesamt $1,2 \cdot 10^{23}$ elementare Einheiten (Ionen) vorhanden [vgl. **MC-Frage Nr. 52**]:

$$0,1 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ Na}^+\text{-Ionen} + 0,1 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ Cl}^-\text{-Ionen}$$

Bei Mengenangaben in Mol muss stets ausgeführt werden, um welche Teilchen es sich handelt. Beispielsweise enthält 1 Mol Chloratome $6,022141 \cdot 10^{23}$ Cl-Atome und besitzt eine Masse von 35,453 g. Demgegenüber enthält 1 Mol Chlor $6,022141 \cdot 10^{23}$ Cl_2 -Moleküle und hat die Masse 70,906 g.

Bei molekularen Substanzen ergibt sich die **relative Molekülmasse** (M_r) aus der Summe der relativen Atommassen (A_r) aller das Molekül aufbauenden Atome. Daher enthalten zum Beispiel 18 g Wasser [H_2O] ebenso viele Moleküle wie 78 g Benzol [C_6H_6] [vgl. **MC-Frage Nr. 51**].

Die **Stoffmenge** $n(X)$ (in mol) eines beliebigen Stoffes X erhält man, wenn die *Masse des Stoffes* $m(X)$ (in Gramm) durch seine *molare Masse* $M(X)$ (in Gramm/mol) dividiert wird.

$$n(X) \text{ [mol]} = \frac{m(X) \text{ [g]}}{M(X) \text{ [g/mol]}}$$

Stoffmengenangaben beziehen sich immer auf eine bestimmte Substanz, die in runden Klammern nach dem Stoffmengensymbol genannt wird, z.B. durch $n(NH_4Cl)$ für die Stoffmengenangabe von Ammoniumchlorid. Bezüglich weiterer Mengenangaben und Konzentrationsmaße siehe ▶ Kap. 1.8.7.3 und Ehlers, **Analytik II**, ▶ Kap. 4.1.

1.1.2 Isotope

1.1.2.1 Reinelemente, Mischelemente

Alle Atome eines Elements haben die gleiche Kernladungszahl (Ordnungszahl). Für einige Elemente existieren jedoch *Atome*, die aufgrund unterschiedlicher Neutronenzahlen *verschiedene Massenzahlen* (unterschiedliche Nucleonenzahlen) aufweisen.

Ein Atom ist erst dann eindeutig charakterisiert, wenn neben seiner Kernladungszahl auch die Anzahl der Neutronen bekannt ist, die in engen Grenzen variieren kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 4, 11, 15, 55, 57–61, 63–77**].

Nuclide gleicher Protonenzahl mit einer unterschiedlichen Anzahl von Neutronen werden als Isotope oder isotope Nuclide bezeichnet. Isotope besitzen unterschiedliche Atommassen (unterschiedliche Massenzahlen).

Über den Kernaufbau einiger wichtiger Elemente informiert □ Tab. 1.2.

Die meisten natürlichen Elemente sind **Mischelemente**, d. h., sie bestehen aus einem Gemisch mehrerer Isotope. Elemente, die nur aus einem einzigen Nuclid aufgebaut sind, werden als **Reinelemente** bezeichnet. Zu den in der *Natur* vorkommenden isopuren Elementen zählen u. a. *Fluor - Natrium - Aluminium - Phosphor - Arsen - Mangan - Gold - Kobalt - Bismut* und *Iod* [vgl. **MC-Frage Nr. 56**].

Element:	Aufbau aus einer einzigen Atomart
Reinelement:	Aufbau aus Kernen gleicher Masse
Mischelement:	Aufbau aus Kernen unterschiedlicher Masse

Isotope haben infolge identischer Protonenzahlen die *gleiche Struktur* in ihren *Elektronenhüllen* und stehen an derselben Stelle im Periodensystem. Da die Elektronenhülle eines Atoms vorrangig dessen *chemische Eigenschaften* bestimmt, verhalten sich

□ **Tab.1.2 Kernaufbau ausgewählter Elemente**

Atom Nr.	Element	Sym-bol	Kernaufbau n = Neutron p = Proton	Massenzahlen	Natürlich vorkommende Massenzahlen
1	Wasserstoff	H	1 p + 0 bis 2 n	1 bis 3	1,2,3
2	Helium	He	2 p + 1 bis 6 n	3 bis 8	3,4
3	Lithium	Li	3 p + 2 bis 8 n	5 bis 11	6,7
4	Beryllium	Be	4 p + 2 bis 8 n	6 bis 12	9,10
5	Bor	B	5 p + 3 bis 10 n	8 bis 15	10,11
6	Kohlenstoff	C	6 p + 3 bis 10 n	9 bis 16	12,13,14
7	Stickstoff	N	7 p + 5 bis 11 n	12 bis 18	14,15
8	Sauerstoff	O	8 p + 5 bis 12 n	13 bis 20	16,17,18
9	Fluor	F	9 p + 7 bis 13 n	16 bis 22	19
10	Neon	Ne	10 p + 7 bis 14 n	17 bis 24	20,21,22
.
.
.
.
92	Uran	U	92 p + 135 bis 148 n	227 bis 240	234,235,238
93	Neptunium	Np	93 p + 135 bis 148 n	228 bis 241	237
94	Plutonium	Pu	94 p + 138 bis 152 n	232 bis 246	239

die einzelnen Isotope eines Elements chemisch gleichartig. Zu ihrer wirksamen Trennung muss man sich physikalischer Methoden bedienen, deren Trennwirkung auf den unterschiedlichen Massen der Isotope beruht, wie z. B. die bereits 1919 von **Aston** entwickelte **Massenspektrometrie** [vgl. **MC-Frage Nr. 55**].

Jedes Isotop besitzt eine definierte Nucleonenzahl und die meisten dieser Isotope sind stabil. Einige natürlich vorkommende Isotope sind hingegen *instabil* und zerfallen unter Aussendung radioaktiver Strahlen. Man bezeichnet sie daher als *radioaktive Nuclide* oder *Radioisotope* [siehe auch ► Kap. 1.1.3 und **MC-Frage Nr. 86**].

□ Tab. 1.3 gibt Auskunft über die relative Häufigkeit und Stabilität einiger natürlicher Isotope [vgl. **MC-Fragen Nr. 69, 78–84, 163**].

Darüber hinaus kann man heute in Atomreaktoren oder Teilchenbeschleunigern durch Kernumwandlung *künstliche radioaktive Nuclide* in beliebigen Mengen erzeugen. Einige dieser Radioisotope zerfallen in Sekunden, andere besitzen hingegen extrem lange Halbwertszeiten [siehe hierzu ► Kap. 1.1.3.4 sowie **MC-Fragen Nr. 69, 71–73, 163**].

Isobare: Darunter versteht man Atomarten gleicher Masse (Nucleonenzahl) aber unterschiedlicher Kernladung (Protonenzahl). Bei Isobaren handelt es sich also um verschiedene Elemente, die demzufolge auf chemischem Wege voneinander getrennt werden können [vgl. **MC-Frage Nr. 62**].

1.1.2.2 Isotopeneffekte

Aufgrund ihrer identischen Elektronenhüllen zeigen isotope Nuclide eine hohe Übereinstimmung in ihren chemischen Eigenschaften. Graduelle Abweichungen treten dann auf, wenn die Massenunterschiede zwischen den einzelnen Isotopen relativ groß sind. Daher zeigen sich **Isotopeneffekte** vor allem bei den Elementen mit niedrigen Massenzahlen.

▣ **Tab.1.3 Eigenschaften in der Natur vorkommender Isotope**

Element	Massenzahl	Symbol	Relative Häufigkeit [%]	Stabilität
Wasserstoff (Deuterium) Tritium)	1	^1H	99,986	Stabil
	2	^2H , D	0,014	Stabil
	3	^3H , T	Spur	Instabil [*]
Kohlenstoff	12	^{12}C	98,892	Stabil
	13	^{13}C	1,108	Stabil
	14	^{14}C	Spur	Instabil [*]
Stickstoff	14	^{14}N	99,635	Stabil
	15	^{15}N	0,365	Stabil
Sauerstoff	16	^{16}O	99,759	Stabil
	17	^{17}O	0,037	Stabil
	18	^{18}O	0,204	Stabil
Chlor	35	^{35}Cl	75,4	Stabil
	37	^{37}Cl	24,6	Stabil

[*] β -Strahler

Besonders stark ausgeprägt sind die **Isotopeneffekte** bei den **Wasserstoffisotopen** ^1H , ^2H (**Deuterium**; Symbol: **D**) und ^3H (**Tritium**; Symbol: **T**) mit einem Massenverhältnis von 1 : 2 : 3. Bei keinem anderen Element ist der Massenunterschied so groß wie beim Wasserstoff. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Isotope des Wasserstoffs bezüglich ihren Reaktionsgeschwindigkeiten oder Dissoziationskonstanten relativ stark voneinander. Die Eigenschaften der Wasserstoffisotope werden im ► Kap. 2.2.2 noch explizit vorgestellt [vgl. **MC-Frage Nr. 69**].

1.1.3 Radioaktiver Zerfall

1.1.3.1 Strahlungsarten natürlicher Zerfallsprozesse, Zerfallsreihen

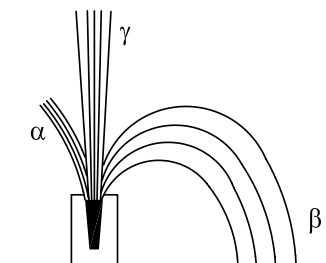
Manche Atomkerne sind nicht stabil. Sie wandeln sich unter Aussendung einer charakteristischen Strahlung in energieärmere, stabilere Kerne um. Diese Erscheinung wird **Radioaktivität** genannt. *Radioaktivität ist somit eine Eigenschaft des Atomkerns.*

Hierbei lassen sich drei Arten von **natürlicher radioaktiver Strahlung** nachweisen [vgl. **MC-Frage Nr. 87**]:

- α -Strahlen
- β -Strahlen
- γ -Strahlen

Die emittierten α -, β - und γ -Strahlen besitzen unterschiedliche Eigenschaften und unterscheiden sich in ihrer [vgl. **MC-Fragen Nr. 121–132**]:

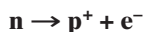
- Ablenkung in einem elektrischen oder magnetischen Feld,
- Reichweite in Luft,
- Fähigkeit, Atome oder Moleküle zu ionisieren,
- Fähigkeit, Materie zu durchdringen.



o **Abb.1.1 Ablenkung radioaktiver Strahlen in einem Magnetfeld**

α -Strahlen sind **Heliumkerne**, d. h. *doppelt positiv geladene Heliumatome* [Korpuskularstrahlen]. Sie können aufgrund ihrer Ladung und Masse in einem elektrischen und magnetischen Feld abgelenkt werden. Ihre Reichweite in Luft beträgt nur wenige Zentimeter. Sie durchdringen in der Regel nicht einmal Papier. Beim Zusammenstoß mit Luftmolekülen verlieren sie an Geschwindigkeit, fangen zwei Elektronen ein und werden zu Heliumatomen. Aus radioaktiven Substanzen werden sie mit Geschwindigkeiten von 10 000 bis 20 000 km/s emittiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 14, 19, 20, 27, 88, 91, 92, 124, 125, 130, 131**].

β -Strahlen sind ebenfalls Korpuskularstrahlen und bestehen aus **Elektronen**, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 130 000 km/s aus einem Atomkern austreten. Bei der Emission von β -Strahlen wandelt sich im Kern ein Neutron in ein Proton um [vgl. **MC-Fragen Nr. 7, 8, 13, 15, 23, 89, 93, 94, 124, 125, 131, 135**]:



β -Strahlen bewegen sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit; ihre kinetische Energie liegt im Bereich von 0,02–4 MeV [1 eV = 1,6021 10^{-19} J]. β -Strahlen können ein Aluminiumblech von 1 cm Dicke nicht mehr durchdringen. Aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit besitzen β -Strahlen eine größere Reichweite als α -Strahlen.

γ -Strahlen sind elektromagnetische Strahlen sehr kurzer Wellenlänge von etwa 0,005 nm (5 pm) [extrem kurzwelliges, energiereiches Röntgenlicht]. Sie werden – im Gegensatz zu α - oder β -Strahlen – weder in einem elektrischen noch in einem magnetischen Feld abgelenkt. Die Fähigkeit, Materie zu durchdringen, ist bei den γ -Strahlen am stärksten ausgeprägt [vgl. **MC-Fragen Nr. 90, 102–104, 126, 127**].

Die Aussendung von γ -Strahlen kann gleichzeitig mit der von α - oder β -Strahlen erfolgen. Die γ -Strahlung stellt hierbei den Energiebetrag dar, der beim Kernzerfall frei und nicht als kinetische Energie für die Bewegung der α - und β -Strahlen verbraucht wird.

Die beim Zerfall von radioaktiven Nucliden entstehenden Tochterisotope sind meistens wieder radioaktiv und zerfallen weiter. Man kann drei **natürliche Zerfallsreihen** unterscheiden:

- Uran-Zerfallsreihe, die vom Uran-238 ausgeht,
- Actinium-Zerfallsreihe, ausgehend von Uran-235 sowie die
- Thorium-Zerfallsreihe, die vom ^{232}Th ausgeht.

Alle drei natürlichen Zerfallsreihen enden bei einem *stabilen* Blei-Isotop: Die erste bei Blei-206, die zweite bei Blei-207 und die dritte bei Blei-208.

Außer den Elementen dieser Zerfallsreihen kennt man noch einige andere natürliche Elemente mit schwacher Radioaktivität, wie z. B. ${}^3_1\text{H}$, ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$ oder ${}^{87}_{37}\text{Rb}$.

1.1.3.2 Kernchemische Gleichung, radioaktive Verschiebungssätze

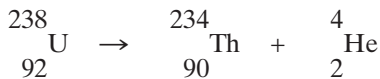
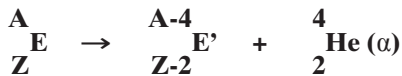
Die beim radioaktiven Zerfall im Atomkern auftretenden Veränderungen können durch eine **kernchemische Gleichung** wiedergegeben werden. Man verwendet dabei für die Nuclide die Isotopenschreibweise mit Kernladungs- und Massenzahlen links vom Elementsymbol unter Berücksichtigung, dass

- die Summe der Massenzahlen (A) auf der linken Seite der kernchemischen Gleichung der auf der rechten Seite entspricht.

Für natürliche radioaktive Vorgänge ergeben sich folgende **Verschiebungssätze**

- Die Kernladung (Protonenzahl) (Z) eines **α -Strahlers** nimmt um 2 ab, seine Nucleonenzahl (Massenzahl) (A) verringert sich um 4. Da die Ordnungszahl um 2 abnimmt, entsteht ein Element (E'), das im PSE zwei Stellen vor dem Ausgangselement (E) angeordnet ist. Ein Beispiel hierfür ist der α -Zerfall von natürlichem Uran-238 unter Bildung von Thorium-234 [vgl. **MC-Fragen Nr. 95, 96, 100, 111, 112, 116**].

α -Strahler:



- Durch Umwandlung eines Neutrons in ein Proton nimmt die Kernladung (Protonenzahl) (Z) eines **β -Strahlers** um 1 zu, sodass das neu entstehende Element gleicher Masse (Nucleonenzahl) der nächstfolgenden Gruppe des PSE angehört. Bekannte Beispiele sind der β -Zerfall von Tritium (${}^3_1\text{H}$) oder von ${}^{14}_6\text{C}$ -Atomen. Der β -Zerfall des ${}^{14}_6\text{C}$ -Isotops dient zur Altersbestimmung fossiler Funde (*Radiocarbonmethode*) [siehe ► Kap. 1.1.3.7 und **MC-Fragen Nr. 97–99, 101, 105, 107, 108, 110, 113**].

1.7 Zwischenmolekulare Bindungskräfte

Wie der Titel des Kapitels besagt, handelt es sich hierbei um *Kräfte*, die *zwischen Molekülen* wirken. Viele *physikalische Eigenschaften* wie Siedepunkt, Schmelzpunkt, Mischbarkeit, Oberflächenspannung usw. hängen von diesen Kräften ab.

Voraussetzung für das Zustandekommen zwischenmolekularer Bindungskräfte ist stets eine *asymmetrische Ladungsverteilung* innerhalb eines Moleküls (siehe auch ► Kap. 1.4.5). Man unterteilt solche Kräfte in:

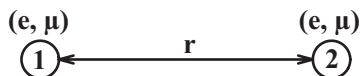
- Ion-Dipol-Wechselwirkungen,
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen,
- Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen,
- Dispersionskräfte (van der Waals-Kräfte) und in
- Wasserstoffbrückenbindungen, die eine spezielle Form der Dipolkräfte darstellen.

1.7.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte

1.7.1.1 Dipol-Dipol-Kräfte

Moleküle, die auch ohne äußere Feldeinwirkung Dipolcharakter besitzen und somit fortwährend eine unsymmetrische Ladungsverteilung aufweisen, bezeichnet man als **permanente Dipole**.

In der gleichen Weise wie sich Ionen entgegengesetzter Ladung elektrostatisch anziehen, können sich auch Dipole untereinander oder Ionen und Dipolmoleküle anziehen und auf diese Weise höhere Molekülaggregate bilden. Die Kraft (K), mit der dies geschieht, lässt sich für die verschiedenen Fälle durch folgende, stark vereinfachte Gleichungen wiedergeben:



$$K_{\text{Ion-Ion}} = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2} \quad K_{\text{Ion-Dipol}} = \frac{e_1 \cdot \mu_2}{r^3} \quad K_{\text{Dipol-Dipol}} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^4}$$

(e = Ionenladung, μ = Dipolmoment, r = Abstand)

Danach hängen die Dipolkräfte von der Größe des Dipolmoments (μ) und dem Abstand (r) der Ladungsschwerpunkte ab. Die resultierenden Bindungsenergien betragen etwa $4\text{--}25\text{ kJ mol}^{-1}$. Einen Eindruck über die Abhängigkeit der Bindungskräfte vom Abstand der Bindungspartner vermittelt **Abb. 1.97**. Man erkennt, dass die Dipolkräfte aufgrund der höheren Potenz von r sehr viel rascher mit wachsendem Abstand der Ladungen abklingen als Ionenkräfte. Darüber hinaus sind aufgrund des größenordnungsmäßigen Unterschieds zwischen der Ladung (e) und dem Dipolmoment (μ) eines Moleküls die Dipol-Dipol-Bindungen generell sehr viel schwächer als reine Ionenbindungen.

Eine Temperaturerhöhung führt zu einer verstärkten Molekülbewegung und damit zu größeren Abweichungen von einer optimalen räumlichen Orientierung der Moleküle, sodass Dipolkräfte mit steigender Temperatur rasch abnehmen.

Dipol-Dipol-Kräfte wirken in Flüssigkeiten und Feststoffen. Ihre Wirkung zeigt sich u. a. in der Erhöhung von Schmelz- und Siedepunkten. Ebenso spielen sie eine wichtige Rolle beim Lösen von Flüssigkeiten ineinander, wie z. B. bei der unbegrenzten Löslichkeit von Ethanol in Wasser (siehe auch **► Kap. 1.7.3**).

1.7.1.2 Van der Waals-Kräfte (Dispersionskräfte, London-Kräfte)

Auch zwischen einzelnen Molekülen einer unpolaren Substanz (ohne Dipolcharakter) oder Edelgasatomen wirken schwache Anziehungskräfte. Man bezeichnet sie als **van der Waals-** bzw. **London-Kräfte** oder als **Dispersionskräfte**. Solche Kräfte treten grundsätzlich zwischen Materieteilchen *immer* auf, auch zwischen polaren Molekülen. Bei unpolaren Molekülen sind sie die einzigen vorhandenen intermolekularen Bindungskräfte.

Dispersionskräfte sind dafür verantwortlich, dass inerte *Gase* (Edelgase, Halogene, niedere Alkane, O_2 , N_2) *verflüssigt* werden können. Folge der van der Waals-Kräfte ist

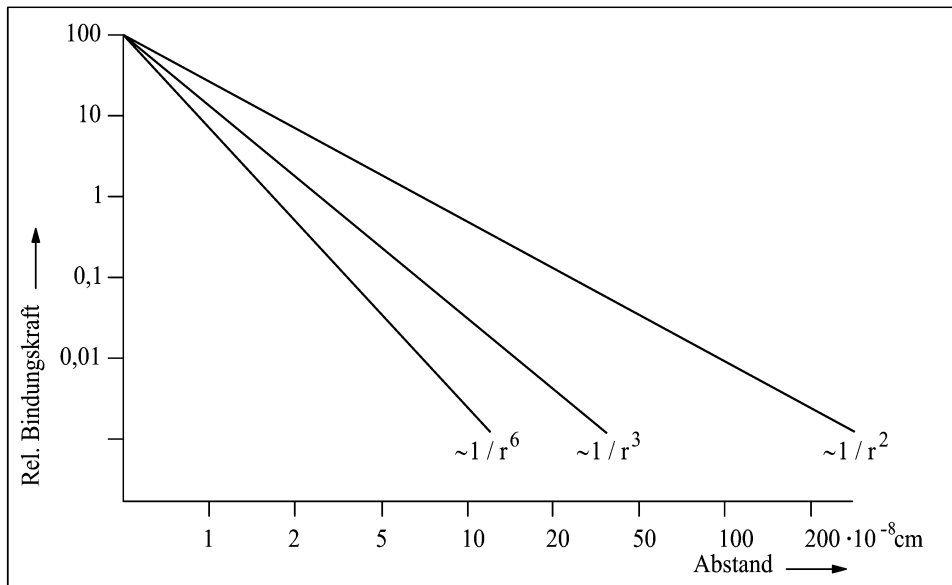


Abb. 1.97 Abhängigkeit elektrostatischer Bindungskräfte vom Abstand der Ladungen

▣ **Tab.1.51 Siedepunkte von Halogenen, Edelgasen und Alkanen [in °C]**

Fluor - 188	Helium - 269	Methan - 164
Chlor - 34	Neon - 246	Ethan - 89
Brom + 59	Argon - 186	Propan - 45
Iod + 184	Krypton - 153	Butan - 0,5
	Xenon - 108	Pentan + 36

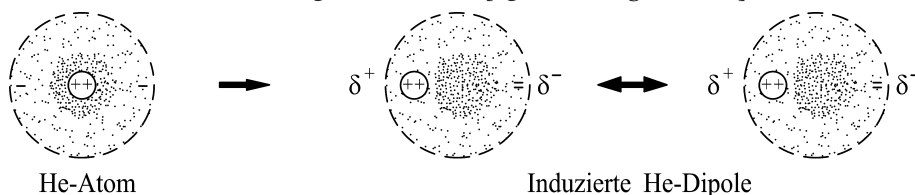
ferner die Zunahme der Schmelz- und Siedepunkte der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigender Molekülmasse. Auch der bei Raumtemperatur feste Aggregatzustand des **Iods** ist hauptsächlich auf hohe Dispersionskräfte zurückzuführen. In ▣Tab. 1.51 sind die Siedepunkte einiger flüchtiger Stoffe aufgelistet [vgl. **MC-Fragen Nr. 306, 598–601, 629**].

Auch van der Waals-Kräfte beruhen auf der Anziehung zwischen entgegengesetzten *elektrischen Ladungen*. Zum Beispiel bewegen sich die Elektronen eines Edelgasatoms innerhalb bestimmter Räume um den Atomkern. Dabei kann nun während einer ganz kurzen Zeit die Ladungsverteilung unsymmetrisch werden. Wie in ◉Abb. 1.98 dargestellt ist, weist dann eine Seite des Atoms eine negative, die andere eine positive Partialladung auf. In diesem Moment ist das Atom ein **Dipol** mit je einem positiven und negativen Pol. Die Größe der positiven Partialladung entspricht der der negativen.

Obwohl ein so entstandener Dipol nur während sehr kurzer Zeit existiert, beeinflusst er die in seiner nächsten Umgebung befindlichen Atome. In den Nachbaratomen werden genauso ausgerichtete *Dipole induziert*, sodass sich die polarisierende Wirkung fortpflanzt. Da der Dipolcharakter des Atoms (oder Moleküls) aber im nächsten Augenblick wieder verschwindet, weil die Elektronen ständig in Bewegung sind und somit die Ladungsdichteverteilung in Atomen oder Molekülen fluktuiert, ergeben sich – im zeitlichen Mittel – nur schwache Kräfte mit Bindungsenergien von etwa 0,08 bis 42 kJ mol⁻¹. Die zwischen *induzierten Dipolen* auftretenden Anziehungskräfte (K) können durch folgende Gleichung beschrieben werden [vgl. **MC-Frage Nr. 598**]:

$$K = \frac{\mu^+ \cdot \mu^-}{r^6} \quad \begin{array}{l} \mu^+ = \text{induziertes (positives) Dipolmoment} \\ \mu^- = \text{induziertes (negatives) Dipolmoment} \\ r = \text{Abstand der Pole} \end{array}$$

Die Abhängigkeit der van der Waals-Kräfte vom gegenseitigen *Abstand* der sich anziehenden Teilchen wurde proportional zu 1/r⁶ gefunden. Demzufolge ist ihre Reichweite äußerst gering. Jedoch ist anzumerken, dass van der Waals-Kräfte *ungerichtet* und räumlich allseitig wirksam sind [vgl. **MC-Frage Nr. 373**].



◉ **Abb.1.98 Van der Waals-Kräfte zwischen Heliumatomen**

Darüber hinaus hängen die Dispersionskräfte von der *Größe des Moleküls*, insbesondere seiner *Oberfläche* und seiner *Molekülmasse* ab. Die van der Waals-Kräfte sind umso stärker, je größer die Oberfläche der Partikel ist (die Möglichkeit einer Polarisierung wird dadurch erhöht) und je leichter die Ladungsverteilung in einem Molekül durch ein Nachbarteilchen polarisiert werden kann. Beide Faktoren zusammen erklären die Zunahme der Dispersionskräfte mit *steigender Atom- bzw. Molekülmasse* [vgl. **MC-Fragen Nr. 306, 598**].

So sind z. B. die van der Waals-Kräfte zwischen Xenonatomen größer als zwischen Neonatomen, weil bei Atomen mit zunehmendem Atomradius leichter ein Dipolmoment induziert werden kann. Desgleichen besitzt Helium einen tieferen Siedepunkt als Argon, weil bei Ar-Atomen leichter ein induziertes Dipolmoment auftreten kann als bei He-Atomen. Auch der Anstieg der Schmelz- und Siedepunkte der Halogene mit steigender Ordnungszahl ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Ordnungszahl die Polarisierbarkeit der Halogenmoleküle und damit die van der Waals-Kräfte zunehmen [vgl. **MC-Fragen Nr. 598, 1277, 1280**].

Die Dispersionskräfte oder van der Waals-Kräfte beruhen auf induzierten Dipolen. Sie nehmen zwischen zwei gleichen Molekülen mit steigender Polarisierbarkeit bzw. größerer Masse dieser Moleküle zu. Bei Atomen wachsen die van der Waals-Kräfte mit zunehmendem Atomradius.

1.7.2 Ionen-Dipol-Kräfte, ioneninduzierte Dipolkräfte

Ionen-Dipol-Kräfte sind relativ starke Anziehungskräfte. Die Bindungsenergien liegen in der Größenordnung von 40 – 680 kJ mol⁻¹. Ionen-Dipol-Kräfte wirken vor allem beim Lösen von Salzen in polaren Lösungsmitteln. Sie spielen eine bedeutende Rolle als **Solvatationskräfte** bzw. **Hydratationskräfte** (siehe ► Kap. 1.3.3.2 und ► Kap. 1.8.7.1).

1.7.2.1 Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen

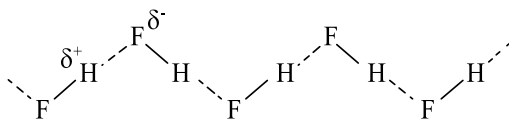
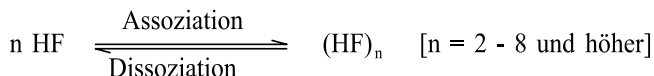
Solche Anziehungskräfte entstehen, wenn Molekülen ohne Dipolmoment [H₂, Cl₂, O₂, CH₄] durch Annäherung eines Dipols [H₂O, NH₃] eine Ladungsasymmetrie aufgezungen und somit ein Dipolmoment induziert wird. Die Größe des induzierten Dipols hängt von der Stärke der Anziehung durch das polare Teilchen und der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls ab.

Die resultierenden Bindungsenergien betragen etwa 0,8 bis 8,5 kJ mol⁻¹. Diese Kräfte spielen eine Rolle beim Lösen von unpolaren Gasen in polaren Lösungsmitteln. Auch die im Vergleich zu *n*-Hexan größere Löslichkeit von **Benzen** in Wasser ist darauf zurückzuführen, dass Wasser als Dipol die delokalisierten π -Elektronen des Benzens leichter polarisieren kann als die σ -Bindungen des *n*-Hexans.

1.7.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Dipolkräfte zwischen gleichen oder unterschiedlichen Molekülen sind dann besonders stark ausgeprägt, wenn in Verbindungen ein *Wasserstoffatom* an ein kleines, stark *elektronegatives Atom* [**Fluor, Sauerstoff, Stickstoff**] gebunden ist. Das positiv polarisierte H-Atom wirkt dann auf andere, negativ polarisierte Atome oder Molekülteile anziehend und führt, wie das Beispiel des **Fluorwasserstoffs** (HF) zeigt, zur Bildung

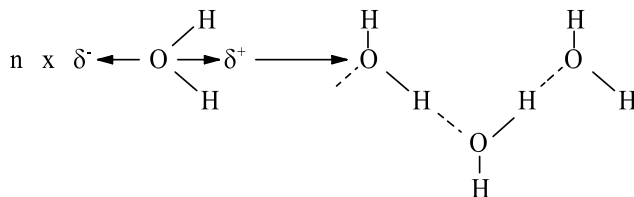
von größeren Molekülverbänden (**Assoziation**). Die Stärke der resultierenden Bindung geht parallel mit der Elektronegativität des Atoms, mit dem das Wasserstoffatom verknüpft ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 603–605, 1873**].



Man bezeichnet diesen Bindungstyp als **Wasserstoffbrücke** oder als **Wasserstoffbindung** und unterscheidet zwischen:

- **intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen** und
- **intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen**.

Im Falle des **Wassermoleküls** kommt die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelte Linie) dadurch zustande, dass bei der Assoziatbildung die HO-Gruppe des Wassers als Protonendonator und das Sauerstoffatom als Akzeptor fungieren [vgl. **MC-Fragen Nr. 605, 606, 1448, 1452, 1453**].

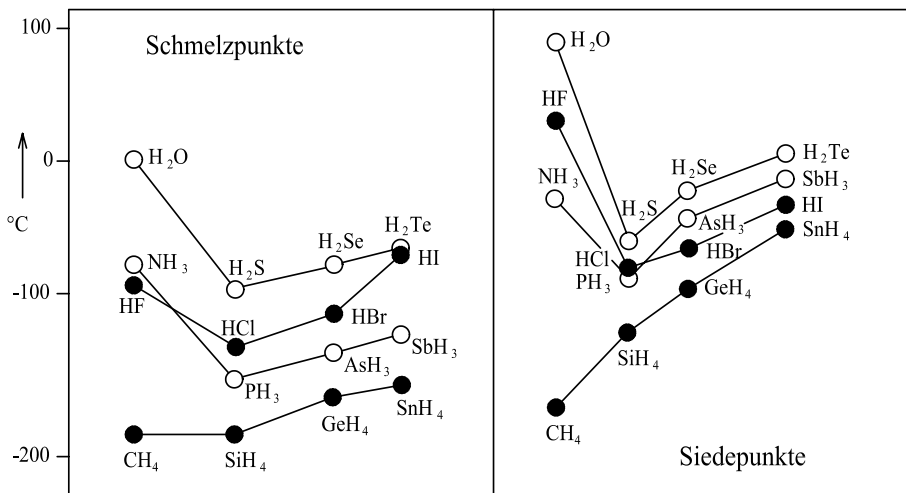


Bei der Wasserstoffbrückenbindung handelt es sich nicht um eine besondere Bindungsart, sondern lediglich um eine stark ausgeprägte Form der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In der H-Brückenbindung $[\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}-\text{E}]$ kann X,Y Stickstoff, Sauerstoff oder Fluor sein. E steht für Wasserstoff bzw. ein anderes Element geringer Elektronegativität. Ferner muss Y über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen. Die $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$ -Anordnung ist bevorzugt linear [vgl. **MC-Fragen Nr. 603, 604**].

Wasserstoffbrückenbindungen, zwar stärker als die schwachen van der Waals-Kräfte, sind nur als mäßig schwache Bindungen anzusehen. Ihre Bindungsenergien liegen zwischen 8 und 42 kJ mol^{-1} , d. h., sie besitzen nur etwa 5–10% der Bindungsstärke einer kovalenten Einfachbindung.

In **Abb. 1.99** sind die Schmelz- und Siedepunkte der Elementwasserstoffverbindungen der IV. bis VII. Hauptgruppe graphisch dargestellt.

Starke Wasserstoffbrückenbindungen sind die Ursache für die relativ hohen Schmelz- und Siedepunkte der jeweils ersten Glieder der Wasserstoffverbindungen



○ Abb.1.99 Schmelz- und Siedepunkte der Wasserstoffverbindungen der Elemente der IV. bis VII. Hauptgruppe

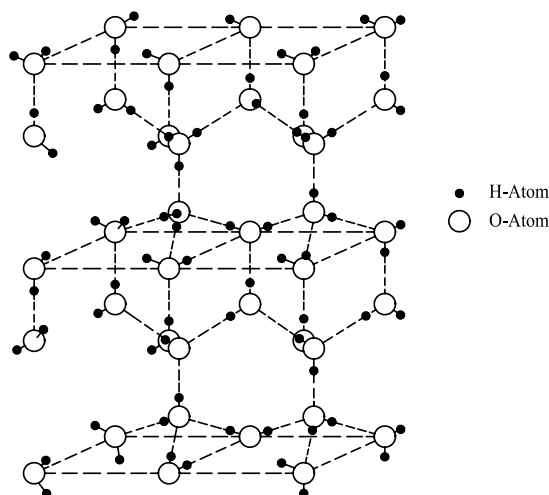
der V. bis VII. Hauptgruppe. Zum Beispiel sind die Siedepunkte von **Fluorwasserstoff** (HF) und **Wasser** (H₂O) als *assoziierte Verbindungen* beträchtlich höher als die der nächsthöheren Homologen Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefelwasserstoff (H₂S) [vgl. MC-Fragen Nr. 604, 605, 1350, 1476, 1480, 1481].

Chlorverbindungen ergeben im Allgemeinen nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen. Zwar hat das Chloratom etwa die gleiche Elektronegativität wie ein Stickstoffatom, jedoch ist es größer und seine freien Elektronenpaare sind diffuser (weniger kompakt) als das freie Elektronenpaar des N-Atoms.

Aufgrund des Fehlens von H-Brückenbindungen zeigen die unpolaren Elementwasserstoffverbindungen der IV. Hauptgruppe den erwarteten Anstieg der Schmelz- und Siedepunkte mit zunehmender Molekülmasse. Im Gegensatz zu HF, H₂O, CH₃COOH, H₂SO₄ oder NH₃ ist **Methan** (CH₄) eine nichtassoziierte Verbindung [vgl. MC-Fragen Nr. 611, 612, 1873].

Wasserstoffbrückenbindungen bedingen in Flüssigkeiten (z. B. Wasser) und Feststoffen (z. B. Eis, Cellulose) eine gewisse Fernordnung (Struktur). Dieser Bindungstyp ist auch verantwortlich für die **Dichteanomalie des Wassers**, d. h. der geringeren Dichte von Eis im Vergleich zu Wasser. Wie ○ Abb. 1.100 zeigt, werden im **Eis** die Wassermoleküle durch H-Brücken zusammengehalten, wobei jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier H-Atomen umgeben ist. Diese Anordnung führt im Eiskristall zu einer lockeren Struktur mit relativ großen Hohlräumen. Deshalb hat Eis eine niedrigere Dichte als Wasser. Beim Schmelzen des Eises fallen diese Hohlräume zusammen [siehe auch ► Kap. 2.4.3.1 und MC-Fragen Nr. 602, 635, 640, 733, 1451–1453].

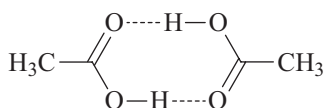
Von zentraler Bedeutung sind Wasserstoffbrückenbindungen für die Eigenschaften und die Molekülgestalt vieler, biochemisch wichtiger Moleküle (Proteine, Nucleinsäuren). Auch in der organischen Chemie begegnet man diesem Bindungstyp relativ häufig, vor allem in Verbindungen mit einer HO- oder NH-Gruppierung. Die bekanntes-



o Abb.1.100 Raumstruktur eines Eiskristalls

ten Auswirkungen sind hier die hohen Siedepunkte der **Carbonsäuren**, **Alkohole** und zahlreicher primärer und sekundärer **Amine**.

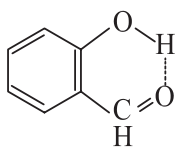
Zum Beispiel besitzen **Dimethylether** [CH₃OCH₃] (Sdp: -24 °C) und **Ethanol** [CH₃CH₂OH] (Sdp: 78,4 °C) die gleiche Molmasse (Summenformel), der Alkohol siedet aber um mehr als 100 °C höher als der Ether. Ebenso haben **Essigsäure** [CH₃COOH] (Sdp: 118 °C) und **Methylformiat** (Ameisensäuremethylester) [HCOOCH₃] (Sdp: 31 °C) gleiche Molmassen, unterscheiden sich aber stark in ihrer Flüchtigkeit. Ursache für den hohen Siedepunkt der Essigsäure ist ihre Fähigkeit, durch intermolekulare Wasserstoffbrücken *Dimere* zu bilden, die sich beim Verdampfen wie *ein* Molekül doppelter Masse verhalten [vgl. **MC-Frage Nr. 398**].



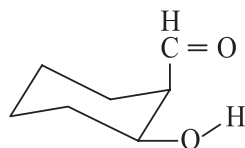
H-Brückenbindungen bedingen auch die gute Mischbarkeit der niederen Alkohole und Carbonsäuren mit Wasser, sofern lipophile Reste dies nicht kompensieren. Ähnlich wie bei Alkoholen wirkt die Hydroxylgruppe in Phenolen als H-Donator und führt durch Ausbildung intermolekularer H-Brückenbindungen zu einer Erhöhung von Schmelz- und Siedepunkten. Auch die Siedepunkte primärer und sekundärer Amine sind aufgrund von H-Brückenbindungen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen gleicher C-Zahl deutlich erhöht [siehe hierzu Ehlers, **Chemie II**, ► Kap. 3.9.2.3, 3.9.4.2, 3.10.2.2 und 3.13.2.4 sowie **MC-Fragen Nr. 602, 607–610**].

1.7.3.1 Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung

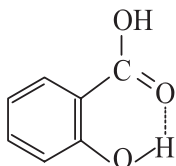
Interessante physikalische Effekte [unterschiedliche Dissoziationskonstanten, Flüchtigkeiten, Löslichkeiten] treten bei **intramolekularen H-Brücken** auf.



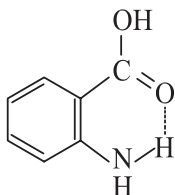
Salicylaldehyd
(2-Hydroxybenzaldehyd)



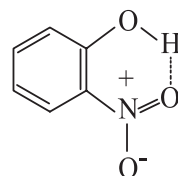
(keine intramolekulare H-Brückenbindung)



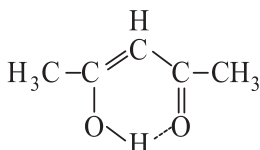
Salicylsäure
(2-Hydroxybenzoesäure)



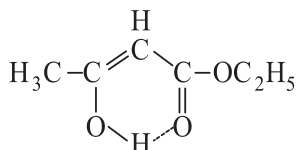
Anthranilsäure
(2-Aminobenzoessäure)



o-Nitrophenol



Acetylaceton
(Pentan-2,4-dion)



Acetessig(säureethyl)ester
[Enolform]

So sind beispielsweise **Salicylsäure** und **o-Nitrophenol** viel leichter *wasserdampf*flüchtig als 4-Hydroxybenzoesäure bzw. *p*-Nitrophenol, weil sie zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung befähigt sind [siehe auch Ehlers, **Chemie II**, ►Kap. 3.6.4 und ►Kap. 3.19.2.3 sowie **MC-Fragen Nr. 613–615**].

In der Mehrzahl der Fälle, in denen im chemischen oder physikalischen Verhalten einer Substanz eine intramolekulare Wasserstoffbrücke eine Rolle spielt, ist das Wasserstoffatom in einen *ebenen sechsgliedrigen Ring* eingebaut, und jedes der übrigen fünf Ringglieder besitzt ein π Elektron. Die voranstehend aufgeführten Beispiele sollen dies belegen.

Zum Beispiel fehlt im alicyclischen Analogon des **Salicylaldehyds** die intramolekulare H-Brückenbindung, weil in dieser Verbindung das System H-O-C-C-C=O *nicht* in eine *ebene Konfiguration* hineingedreht werden kann.

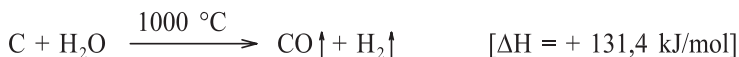
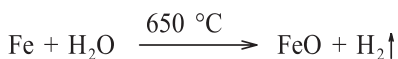
2.2 Wasserstoff

Wasserstoff ist das im Weltall am häufigsten vorkommende Element. Das Wasserstoffatom und die Atome seiner Isotope besitzen im Kern ein Proton und in der Hülle ein Elektron, welches das kugelförmige $1s$ -Orbital besetzt (Elektronenkonfiguration: $1s^1$). Durch Aufnahme eines weiteren Elektrons bildet sich ein *Hydrid-Ion* (H^-) mit der Elektronenkonfiguration des Heliums ($1s^2$), durch Abgabe des Elektrons wird das Wasserstoffatom zum *Proton* (H^+) [vgl. **MC-Fragen Nr. 1302, 1304, 1309–1311**].

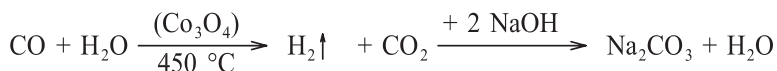
2.2.1 Gewinnung und Bildung von Wasserstoff

2.2.1.1 Technische Herstellungsverfahren

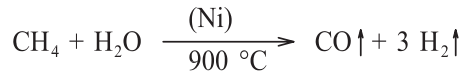
- In der Technik stellt man Wasserstoff (H_2) meistens aus **Wasser** durch Elektrolyse (*kathodische Reduktion*) bzw. durch Reduktion mit einem unedlen Metall oder Kohle her [vgl. **MC-Fragen Nr. 1286, 1287, 1290, 1292, 1296, 1308, 1310**].



Das aus der Reduktion von Wasser mit Kohle in endothermer Reaktion ($\Delta H > 0$) entstehende Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) wird **Wassergas** genannt. Eine Trennung der beiden Komponenten erfolgt dadurch, dass Kohlenmonoxid mit weiterem Wasserdampf zu Kohlendioxid (CO_2) oxidiert (**Kohlenoxid-Konvertierung**) und dieses mit kaltem Wasser unter Druck oder mit einer Natriumhydroxid-Lösung als Natriumcarbonat (Na_2CO_3) aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst wird [vgl. **MC-Fragen Nr. 1289, 1290, 1296, 1313, 1647, 1652**].



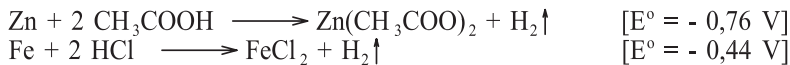
- Größere Mengen an Wasserstoff entstehen auch bei der **Chloralkalielektrolyse** (siehe ► Kap. 2.3.1.3) sowie beim **Steam-Reforming**, der H₂-Darstellung aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus dem im Erdgas enthaltenen **Methan** (CH₄).



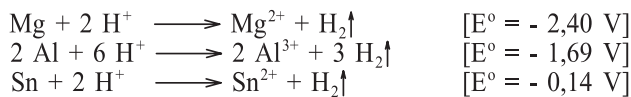
Darüber hinaus wird Wasserstoff auch beim *Cracken* von im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffen zu kleineren Molekülen gebildet.

2.2.1.2 Darstellung im Laboratorium

- **Metall + Säure:** Auch die H₂-Darstellung im Labor geht von Wasser aus, indem man z. B. im Kippchen Apparat eine salzsaure bzw. essigsäure Lösung mit Zink oder Eisen reduziert [vgl. **MC-Fragen Nr. 1286, 1287, 1291–1294, 1309**].



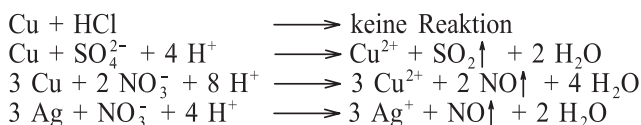
Generell sollten alle *unedlen* Metalle, die bei pH = 0, d. h. [H₃O⁺] = 1 mol/l, ein *negatives Normalpotential* (E° < 0) besitzen aus einer *Säure* Wasserstoff in Freiheit setzen [siehe auch ► Kap. 1.12.2.1, □ Tab. 1.73 und **MC-Fragen Nr. 1293, 1294**].

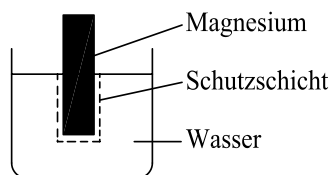


Allerdings reagieren einige Metalle [Ni, Cr, Pb, Al] infolge von Hemmscheinungen (**Passivierung**) nur sehr langsam. Eventuell auftretende **Wasserstoffüberspannungen** lassen sich häufig durch Kontakt mit *Platin* beseitigen (siehe ► Kap. 1.12.3.1).

Bei manchen Metallen kann die H₂-Entwicklung durch Ausbildung einer unlöslichen Schutzschicht ausbleiben. So löst sich z. B. **Blei** *nicht* in verdünnter Schwefelsäure (H₂SO₄), weil das gebildete Bleisulfat [Pb + H₂SO₄ → PbSO₄ + H₂] als schützende Deckschicht den weiteren Angriff der Schwefelsäure unterbindet. **Eisen** und **Chrom** bilden mit konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) eine oxidische Schutzschicht (Fe₂O₃, Cr₂O₃) [vgl. **MC-Fragen Nr. 1291, 1293**].

Edlere Metalle [Sb, Cu, Hg, Ag] vermögen aus Säuren *keinen* Wasserstoff zu entwickeln, sind also in *nichtoxierenden* Säuren unlöslich; sie lösen sich z.T. aber in *oxidierenden* Säuren wie H₂SO₄ oder HNO₃ [vgl. **MC-Fragen Nr. 1286, 1287, 1291, 1292, 1295**].





○ **Abb.2.1** Passivierung des Magnesiums

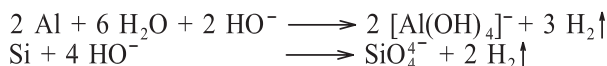
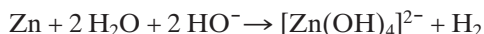
- **Metall + Wasser:** In neutralem Wasser beträgt das Redoxpotential der Wasserstoffelektrode [$E = -0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V}$] (siehe ▶ Kap. 1.12.2.4). Metalle mit negativem Potential wie Alkali- und einige Erdalkalielemente reagieren daher mit Wasser unter H_2 -Bildung [vgl. **MC-Fragen Nr. 1290, 1442**].



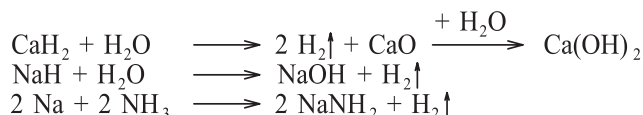
Allerdings entwickeln manche unedlen Metalle [Mg, Fe, Al, Zn] mit Wasser entgegen ihrer Stellung in der Spannungsreihe *keinen* Wasserstoff, weil das entstehende Hydroxid, wie ○Abb. 2.1 illustriert, eine unlösliche Schutzschicht um das Metall bildet, wodurch der weitere Auflösungsprozess zum Erliegen kommt. Durch Zusatz einer schwachen Säure löst sich hingegen die Schutzschicht aus Magnesiumhydroxid [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] auf und das unedle Magnesium reagiert vollständig in wässriger Lösung unter Wasserstoffentwicklung [vgl. **MC-Frage Nr. 1291**].



- **Metall + Lauge:** In starken Laugen lösen sich die primär entstehenden Hydroxide des **Aluminiums** und **Zinks** unter Bildung von Hydroxokomplexen wieder auf, sodass diese Metalle aus alkalischen Lösungen H_2 freisetzen können. Dies gilt auch für eine Ni-Al-Legierung (**Raney-Legierung**) und **Silicium** [vgl. **MC-Fragen Nr. 1288, 1289, 1296, 1674**].



Wasserstoff kann auch durch Hydrolyse von *salzartigen Hydriden* oder durch Zersetzung von Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak dargestellt werden [siehe auch ▶ Kap. 2.9.1.5 und **MC-Fragen Nr. 1286–1290, 1292**].



2.2.1.3 Atomarer Wasserstoff

Wasserstoff, der bei den o.a. Reaktionen der Metalle oder bei der Elektrolyse von Wasser gebildet wird, besteht zunächst aus paramagnetischen H-Atomen und ist deshalb wesentlich reaktionsfähiger. Beispielsweise reagiert er mit Arsen- oder Antimon-

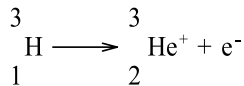
Verbindungen zu AsH_3 bzw. SbH_3 . **Atomarer (nascierender) Wasserstoff** kann aus molekularem H_2 auch bei hohen Temperaturen und Bestrahlung mit kurzwelligem Licht oder an der Oberfläche fein verteilter Platinmetalle erzeugt werden.

Allerdings existieren freie H-Atome bei Raumtemperatur nur für eine kurze Zeit (0,3–0,5 s). Die exotherm verlaufende Rekombination der H-Atome zu diamagnetischen H_2 -Molekülen – mit antiparallelem Spin der Bindungselektronen – tritt jedoch nicht sofort ein, weil die bei der Rekombination freiwerdende in Schwingungsenergie umgewandelte Bindungsenergie zum erneuten Zerfall des H_2 -Moleküls führt. Atomarer Wasserstoff ist ein *starkes* Reduktionsmittel [vgl. **MC-Fragen Nr. 1297–1299, 1301**].

2.2.2 Wasserstoffisotope

Natürlicher Wasserstoff ist ein *Mischelement* und besteht aus den Isotopen: ^1H (**Wasserstoff**, Symbol: **H**), ^2H (**Deuterium**, Symbol: **D**) und ^3H (**Tritium**, Symbol **T**) im Mengenverhältnis $\text{H} : \text{D} : \text{T} = 1 : 1,1 \cdot 10^{-4} : 10^{-18}$ [vgl. **MC-Fragen Nr. 1301, 1302, 1308, 1311**].

Das Deuteriumnuclid ist stabil, Tritium hingegen ist radioaktiv und wandelt sich mit einer Halbwertszeit von ca. 12,3 Jahren unter β -Strahlung in Helium um [vgl. **MC-Fragen Nr. 82, 84, 356, 1301, 1305**].



Tritium wird wegen seiner Radioaktivität häufig zur Isotopenmarkierung von Wasserstoffverbindungen verwendet.

Bei keinem anderen Element ist der relative Massenunterschied zwischen den einzelnen Isotopen so groß wie beim Wasserstoff. Daher unterscheiden sich die Wasserstoffisotope hinsichtlich ihren Reaktionsgeschwindigkeiten und ihren Gleichgewichtskonstanten relativ stark voneinander. Wasserstoff ist deutlich reaktionsfähiger als Deuterium [siehe auch ► Kap. 1.1.2.2 „*Isotopieeffekte*“ und **MC-Fragen Nr. 1302, 1309, 1310**].

In □Tab. 2.2 und □Tab. 2.3 sind einige physikalische Daten von Wasserstoffisotopen und ihren Verbindungen aufgelistet. Diese Daten belegen das unterschiedliche physikalische Verhalten von **Wasserstoff** (H_2) und **Deuterium** (D_2) bzw. von **Wasser** (H_2O) und **Deuteriumoxid** (D_2O) [„*schweres Wasser*“]. Auch Verbindungen wie **Hydrodeuteriumoxid** (HDO) [„*halbschweres Wasser*“] und **Tritiumoxid** (T_2O) sind bekannt.

Deuteriumoxid kann durch Elektrolyse von destilliertem Wasser gewonnen werden, weil bei der Elektrolyse von destilliertem Wasser H_2O an der Kathode schneller zu H_2 reduziert wird als D_2O zu D_2 , sodass sich D_2O im Rückstand anreichert [vgl. **MC-Fragen Nr. 1303, 1304**].

Deuteriumoxid ist eine deutlich schwächere Säure als Wasser. Das Ionenprodukt von schwerem Wasser ist bei Raumtemperatur etwa fünfmal kleiner als das von Wasser [siehe ► Kap. 1.11.2.1 und **MC-Frage Nr. 1301**].

Darüber hinaus sind die *Bindungsenergien* von Bindungen mit Deuterium in der Regel höher als die Bindungsenergien entsprechender Wasserstoffbindungen. Hingegen ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* von Deuterium anderen Elementen oder Verbindungen

▣ **Tab.2.2 Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium**

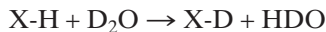
	H ₂	D ₂
Schmelzpunkt (°C)	-259,3	-254,4
Siedepunkt (°C)	-252,9	-249,6
Verdampfungsenthalpie (J/mol)	903,7	225,9
Bindungsenergie (kJ/mol)	436,0	443,3

▣ **Tab.2.3 Physikalische Eigenschaften von Wasser und Deuteriumoxid**

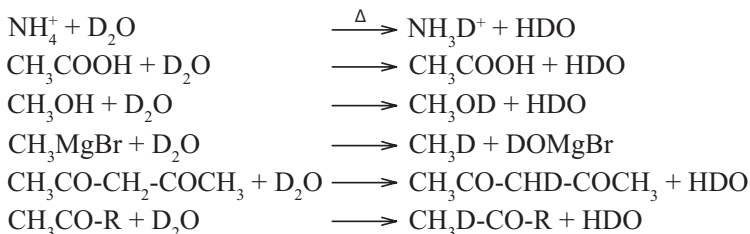
	H ₂ O	D ₂ O
Siedepunkt (°C)	100	101,4
Gefrierpunkt (°C)	0	3,8
Temperatur des Dichtemaximums (°C)	3,96	11,6
Ionenprodukt bei 25 °C (mol ² l ⁻²)	1,01 · 10 ⁻¹⁴	0,195 · 10 ⁻¹⁴

dungen gegenüber meistens geringer als die von Wasserstoff (**kinetischer Isotopeneffekt**) [vgl. **MC-Frage Nr. 1310**].

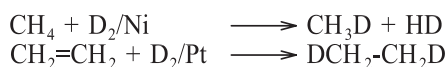
Diese erhöhte Stabilität von Bindungen des Deuteriums an andere Elemente nutzt man in **Isotopenaustauschreaktionen** mit Verbindungen, die einen beweglichen Wasserstoff enthalten [vgl. **MC-Fragen Nr. 1303, 1306, 1307**].



Auf diese Weise lässt sich z. B. ein acides H-Atom im Ammoniak, in Aminen, Ammoniumsalzen, Alkoholen, Carbonsäuren oder in der α -Position von Carbonylverbindungen relativ leicht gegen Deuterium austauschen.



H-Atome in Alkylgruppen sind dagegen kinetisch inert und werden nicht gegen D-Atome ausgetauscht. Dies gelingt erst, wenn man die Verbindung mit D₂ in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators umsetzt.



2.2.3 Eigenschaften und Reaktionen von Wasserstoff

Wasserstoff, ein unpolares diamagnetisches Molekül, ist das leichteste aller Gase. Aufgrund seiner geringen Masse besitzt H_2 von allen Gasen die *größte Diffusionsgeschwindigkeit* und *Wärmeleitfähigkeit*.

Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das in Wasser praktisch unlöslich ist. Aus chemischer Sicht ist H_2 ein typisches Nichtmetall; sein Ionisierungspotential ist mehr als doppelt so groß wie das der Alkalimetalle; auch seine Elektronegativität [EN: 2,1] ist deutlich höher als die der Elemente der I. Hauptgruppe. Als Folge seiner relativ hohen Bindungsenergie ist molekularer Wasserstoff ziemlich reaktionsträge. Viele Reaktionen des Wasserstoffs laufen deshalb erst bei höheren Temperaturen ab [vgl. **MC-Frage Nr. 1310**].

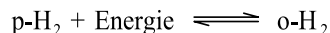
Wasserstoff kann in seinen Verbindungen in den Oxidationszahlen **+1** (Proton, H^+) und **-1** (Hydrid-Ion, H^-) auftreten. Elementarer Wasserstoff (H_2) besitzt definitionsgemäß die Oxidationszahl **0**. Molekularer Wasserstoff (H_2) kann als Reduktions- und Oxidationsmittel wirken und ist eine extrem schwache Säure ($pK_s = 38,6$) [vgl. **MC-Fragen Nr. 1114, 1115, 1308–1310**].

Über die Bindungsverhältnisse von molekularem Wasserstoff informiert bereits die ►Kap. 1.4.2.2 und 1.4.4.2 [vgl. **MC-Fragen Nr. 449, 458**].

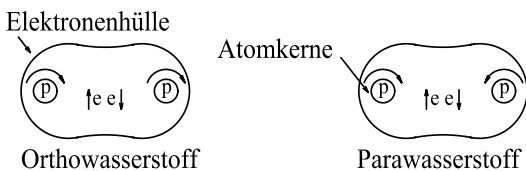
2.2.3.1 Orthowasserstoff, Parawasserstoff

Das Kernproton eines H-Atoms besitzt ebenso wie das Elektron einen Spin; als Folge des **Kernspins** existieren, wie **o** Abb. 2.2 veranschaulicht, zwei Formen von H_2 -Molekülen: der **Orthowasserstoff** (o- H_2) mit parallelen Kernspins und der **Parawasserstoff** (p- H_2) mit antiparallelen Kernspins [vgl. **MC-Frage Nr. 1312**].

Die beiden Formen stehen miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht. Die gegenseitige Umwandlung geschieht durch Dissoziation des Moleküls und anschließende Rekombination.



Ortho- und Parawasserstoff haben verschiedene Energieinhalte, wobei die ortho-Form die energiereichere ist. Beim absoluten Nullpunkt liegt demzufolge reiner Parawasserstoff vor. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von o- H_2 . Bei Raumtemperatur besteht Wasserstoff zu 75% aus o- H_2 und zu 25% aus p- H_2 .



o Abb.2.2 Kernspins in Wasserstoffmolekülen [p=Proton; e=Elektron]

2.2.3.2 Knallgasreaktion

Bei Raumtemperatur reagieren Wasserstoff und Sauerstoff mit unmessbar geringer Geschwindigkeit miteinander, weil die Reaktion von H_2 mit O_2 eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordert. Das System H_2/O_2 ist *metastabil* [siehe ►Kap. 1.13.1 und MC-Fragen Nr. 1313, 1314, 1424].



Hält man dagegen ein angewärmtes Pt-Blech in ein Gemisch von H_2 und O_2 , so erfolgt eine spontane, explosionsartige Verbrennung. Durch Adsorption der H_2 -Moleküle an der Oberfläche des Metalls wird die H-H-Bindung so stark gelockert, dass die Umsetzung mit O_2 -Molekülen zu Wasser unmittelbar ablaufen kann. Die über Radikale (atomarer Wasserstoff) verlaufende Reaktion kann auch durch energiereiche UV-Strahlung ausgelöst werden. Bei etwa 600°C erfolgt die Wasserbildung aus O_2 und H_2 auch in Abwesenheit eines Katalysators mit messbarer Geschwindigkeit [vgl. MC-Fragen Nr. 1313, 1425].

Der laute Knall kommt dadurch zustande, dass der gebildete Wasserdampf infolge der freiwerdenden Reaktionswärme plötzlich ein viel größeres Volumen erlangt als das ursprüngliche H_2/O_2 -Gemisch, sodass die Luft mit großer Wucht weggestoßen wird.

2.2.4 Wasserstoffverbindungen (Hydride)

Mit Ausnahme der Edelgase sind Wasserstoffverbindungen von allen Elementen bekannt. Sie werden **Hydride** genannt. Man unterscheidet gasförmige bzw. leichtflüchtige Hydride, polymere Hydride, die weder Salz- noch Metallcharakter besitzen, sowie salzartige und legierungsartige Hydride.

Innerhalb einer Periode der Hauptgruppenelemente des PSE beobachtet man im Allgemeinen von links nach rechts folgenden Trend [vgl. MC-Fragen Nr. 1323–1325]:

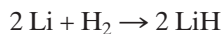
Salzartig	Hochpolymer	Gasförmig
NaH	$(\text{MgH}_2)_x, (\text{AlH}_3)_x$	$\text{SiH}_4, \text{PH}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{HCl}$

Aufgrund der Bindungsverhältnisse lassen sich die Element-Wasserstoff-Verbindungen auch einteilen in:

- **Salzartige Hydride** (der I. und II. Hauptgruppe des PSE),
- **Metallische Hydride** (der Nebengruppenelemente),
- **Kovalente Hydride** (der III. bis VII. Hauptgruppe des PSE),
- **Komplexe Hydride.**

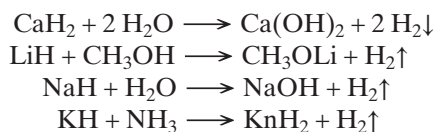
2.2.4.1 Salzartige Hydride

Als Folge seiner geringen Elektronenaffinität (-73 kJ/mol) bildet Wasserstoff bei mäßig hohen Temperaturen salzartige Hydride nur mit den elektropositiven Metallen der I. und II. Hauptgruppe, ausgenommen Beryllium [vgl. MC-Fragen Nr. 1311, 1313, 1315, 1317, 1318, 1322–1324].



Diese Verbindungen sind typische *Salze*, die in Ionengittern kristallisieren und deren Bildung durch die dabei freiwerdende Gitterenergie ermöglicht wird. In den salzartigen Hydriden ist der Wasserstoff elektronegativer als sein Bindungspartner und besitzt die Oxidationszahl -1 . Diese Salze enthalten daher neben dem jeweiligen Metallkation das negativ geladene Hydrid-Ion (H^-) und liefern bei der *Elektrolyse* ihrer Schmelze Wasserstoff an der Anode [vgl. **MC-Frage Nr. 1328**].

Das Hydrid-Ion ist isoster zum Heliumatom oder Li^+ -Ion und von ähnlicher Größe wie das Fluorid-Ion. Hydrid-Ionen sind extrem starke Basen und reagieren heftig mit Wasser oder anderen prototropen Lösungsmitteln unter Bildung von Wasserstoff [vgl. **MC-Fragen Nr. 1315, 1326, 1328, 1888**]:



Die angeführten Reaktionen stellen zugleich auch Redoxreaktionen dar (Oxidation von H^- zu H_2). Das Normalpotential des H^-/H_2 -Systems beträgt $E^\circ = -2,22\text{V}$. Hydrid-Ionen sind deshalb starke *Reduktionsmittel*, die z. B. elementare Halogene zu den entsprechenden Halogeniden reduzieren können [vgl. **MC-Frage Nr. 1326**].



2.2.4.2 Metallische Hydride (legierungsartige Hydride)

Einige Übergangsmetalle absorbieren bei höheren Temperaturen in *nichtstöchiometrischen* Mengen Wasserstoff und bilden spröde, aber elektrisch leitende Festkörper, in denen Wasserstoff unter Spaltung der H-H-Bindung eingelagert wird.

Die Gitterstruktur des Metalls bleibt erhalten. Die Bindungsverhältnisse sind weitgehend als metallisch anzusehen. Allerdings beweist der im Vergleich zu den reinen Metallen verringerte Paramagnetismus der **Einlagerungshydride**, dass in gewissem Umfang auch eine Elektronenpaarung erfolgt.

Durch eine besondere Fähigkeit zur Einlagerung von Wasserstoff zeichnet sich **Palladium** aus; es absorbiert ungefähr das Tausendfache seines eigenen Volumens an H_2 , was wegen seiner hohen Atommasse für das Hydrid eine Zusammensetzung von etwa $\text{PdH}_{0,8}$ ergibt [vgl. **MC-Frage Nr. 1313**].

2.2.4.3 Kovalente Hydride

Zu dieser Gruppe gehören die Hydride der Elemente der III.–VII. Hauptgruppe des PSE. Die meisten kovalenten Hydride sind *flüchtige* Stoffe; viele von ihnen sind bei Raumtemperatur gasförmig.

Die E-H-Bindung ist in allen kovalenten Hydriden mehr oder weniger stark *polar*. Entsprechend der Elektronegativität des Elements E ist dabei entweder das H- oder das E-Atom positiv polarisiert. Ersteres gilt für die Hydride der V.–VII. Hauptgruppe, letzteres für die Wasserstoffverbindungen von Silicium, Bor, Aluminium und Beryllium [vgl. **MC-Fragen Nr. 1308, 1315, 1317**].

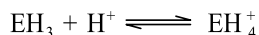
▣ **Tab.2.4 Bindungsenergien (in kJ/mol) und thermische Beständigkeit einiger kovalenter Hydride**

Bindungsenergie							
HF	565	HCl	431	HBr	364	HI	297
H ₂ O	429	H ₂ S	345	H ₂ Se	306	H ₂ Te	268
Thermische Beständigkeit							
HF > HCl > HBr > HI							
H ₂ O > H ₂ S > H ₂ Se > H ₂ Te							
NH ₃ > PH ₃ > AsH ₃ > SbH ₃ > BiH ₃							

Die Richtung des Bindungsdipols bestimmt somit auch den sauren oder basischen Charakter dieser Verbindungen. Im Allgemeinen nimmt die *Säurestärke* innerhalb einer Periode von links nach rechts und innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl von oben nach unten zu (siehe auch ►Kap. 1.11.3.6).



Einige Element-Wasserstoff-Verbindungen der V. Hauptgruppe sind *schwache Basen*. Die Veränderung ihrer basischen Eigenschaften erkennt man an der Lage des Gleichgewichts:



Beim **Ammoniak** (NH₃) liegt es auf der Seite des Ammonium-Ions. Beim **Phosphin** (PH₃) ist es weitgehend nach links verschoben; so zerfallen **Phosphoniumsalze** (PH₄⁺X⁻) in wässriger Lösung in PH₃ und HX. Vom **Arsin** (AsH₃) sind *keine* Arsoniumverbindungen bekannt.

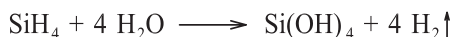
Die *Bindungsenergie* der E-H-Bindung wird vor allem von der *Polarität der Bindung* und der *Größe des E-Atoms* bestimmt. Wie ▣Tab. 2.4 belegt, nimmt die Bindungsenergie innerhalb einer Periode des PSE von links nach rechts zu und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten ab. Deshalb nimmt auch die *Thermstabilität* der Hydride im PSE nach rechts zu und nach unten ab [vgl. **MC-Frage Nr. 1316**].

Die *direkten Synthesen* der Nichtmetallhydride aus den Elementen sind alle *reversibel*. Wegen der hohen Bindungsenergie der H-F- und der H-O-Bindung zerfallen **Fluorwasserstoff** (HF) und **Wasser** (H₂O) erst bei sehr hohen Temperaturen. Die Hydride des Tellurs, Antimons oder Arsens zersetzen sich dagegen schon bei Raumtemperatur. Auf der Thermolabilität des **Arsins** (AsH₃) bzw. **Stibins** (SbH₃) beruht die **Marshsche Probe** zum Nachweis dieser Elemente.

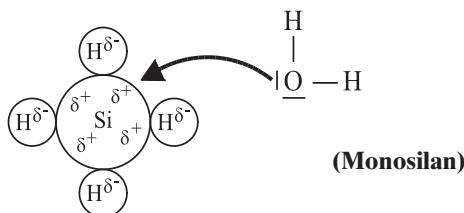
Eine besondere Stellung unter den kovalenten Hydriden nehmen die **Kohlenwasserstoffe** ein (siehe auch Ehlers, **Chemie II**, ►Kap. 3.4). Obwohl es sich um thermodynamisch metastabile Verbindungen handelt, sind sie bei Raumtemperatur aufgrund des kinetisch inerten Charakters der C-H-Bindung beständig (siehe ►Kap. 1.13.1).

Silicium, Bor, Aluminium und **Beryllium** bilden Wasserstoffverbindungen, in denen das H-Atom die Rolle des negativ polarisierten Bindungspartners übernimmt. Diese

Hydride reagieren ähnlich wie ionische Hydride; sie haben reduzierende Eigenschaften und reagieren mit prototropen Lösungsmitteln unter Bildung von H_2 . Zum Beispiel sind **Siliciumwasserstoffe (Silane)** selbstentzündliche, an der Luft explosive Verbindungen, die in Wasser (pH >7) leicht zu Kieselsäure hydrolysieren [vgl. **MC-Frage Nr. 1319**].



Gründe dafür sind, dass in den kinetisch labilen Silanen die negativ polarisierten H-Atome das relativ große Si-Atom gegenüber dem Angriff eines Nucleophils nur schlecht abzuschirmen vermögen (siehe auch ►Kap. 2.6.4.2).



Zu den kovalenten Hydriden zählen auch die **Borwasserstoffe (Borane)**, deren einfachster Vertreter **Diboran** [$B_2H_6 \equiv (BH_3)_2$] genannt wird. Die in diesen Boranen auftretende *Zweielektronen-Dreizentren-Bindung* wird im ►Kap. 2.7.2.2 ausführlich beschrieben [vgl. **MC-Fragen Nr. 1317, 1320**].

2.2.4.4 Komplexe Hydride

Bor, Aluminium und Gallium bilden auch Metallhydride von teilweise *salzartigem* Charakter, in denen vier tetraedrisch angeordnete Hydrid-Ionen als Liganden das metallische Zentralion umgeben [vgl. **MC-Fragen Nr. 329, 332, 431, 432, 1321, 1327, 1329, 1330, 1859**]:

- **NaBH₄ (Natriumborhydrid, Natriumboranat)**,
- **LiAlH₄ (Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumalanat)**,
- **LiGaH₄ (Lithiumgalliumhydrid, Lithiumgallanat)**.

LiAlH₄ ist eine weiße, in Diethylether lösliche Substanz; sie kann durch Umsetzung von Aluminiumchlorid (AlCl₃) oder Aluminiumbromid (AlBr₃) mit Lithiumhydrid (LiH) dargestellt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 1327, 1328, 1790**].



Die Umsetzung von Alkalimetallhydriden mit den Halogeniden der Elemente der III. Hauptgruppe kann generell zur Herstellung von Verbindungen dieses Typs herangezogen werden.

Die thermische Beständigkeit der komplexen Hydride nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab. Umgekehrt wächst ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber Wasser oder anderen prototropen Lösungsmitteln wie Methanol (CH₃OH)

unter Bildung stark alkalischer Lösungen und Freisetzung von Wasserstoff [vgl. **MC-Fragen Nr. 1315, 1327, 1328, 1888**].



NaBH_4 löst sich als salzartiger Stoff in Wasser und ist relativ stabil. Demgegenüber hydrolysiert LiAlH_4 sehr rasch, z.T. explosionsartig in wässrigen Lösungen. Die große Bedeutung der komplexen Hydride liegt in ihrer Verwendung als **Reduktionsmittel** in der organischen Chemie [siehe Ehlers, **Chemie II**, ► Kap. 3.2.19.4 und **MC-Fragen Nr. 1315, 1327**].

2.11 Elemente der ersten und zweiten Nebengruppe

2.11.1 Kupfergruppe

Die drei Elemente **Kupfer** (Cu), **Silber** (Ag) und **Gold** (Au) kommen in der Natur *elementar* (gediegen) vor. Zu den wichtigsten Erzen zählen Sulfide und Oxide. Technisch genutzte Silberminerale sind **Silberglanz** (Ag₂S) und **Hornsilber** (AgCl). Silber ist zudem Bestandteil vieler Blei- und Kupfererze. **Malachit** ist ein Doppelsalz [Cu(OH)₂ · CuCO₃] aus Kupfer(II)-hydroxid und Kupfer(II)-carbonat [vgl. **MC-Fragen Nr. 1462, 1851**].

2.11.1.1 Kupfer

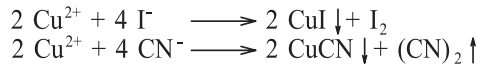
Metallisches **Kupfer** ist leicht verformbar und zeigt nach Silber die beste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle. Aus der großen Zahl an Kupferlegierungen sollen nur **Messing** (Cu/Zn) und **Bronze** (Cu/Sn) erwähnt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 595, 596, 1811**].

In seinen Verbindungen tritt Kupfer in den Oxidationsstufen **+1** und **+2** auf. Cu(I) besitzt die Elektronenkonfiguration [Ar]3d¹⁰ und ist isoelektronisch mit dem Ni-Atom. Kupfer(I)-Verbindungen sind *diamagnetisch* und meistens *farblos*.

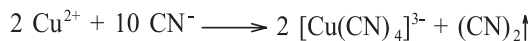
Bekannte **Kupfer(I)-Derivate** sind das *farblose*, schwer lösliche Chlorid (CuCl), Bromid (CuBr) und Iodid (CuI). **Kupfer(I)-fluorid** (CuF) entsteht als Zwischenprodukt bei manchen Synthesen, existiert aber im festen Zustand nicht als reine Verbindung. Schwer löslich sind auch das *grünlichweiße* **Kupfer(I)-cyanid** (CuCN) sowie das – je nach Herstellung – *gelbe* oder *rote* **Kupfer(I)-oxid** (Cu₂O). Cu(I)-oxid ist neben dem schwarzen **Cu(I)-sulfid** (Cu₂S) die bei höheren Temperaturen stabilste Kupfer(I)-Verbindung. Eine ammoniakalische Kupfer(I)-chlorid-Lösung besitzt die Eigenschaft Kohlenmonoxid (CO) unter Komplexbildung [CuCl(CO)₄] zu absorbieren [vgl. **MC-Fragen Nr. 1838, 1839**].

Das Cu⁺-Ion ist eine weiche Lewis-Säure und koordiniert daher bevorzugt mit weichen Basen (I⁻, CN⁻, S²⁻, SCN⁻). Cu(I)-Salze wie das *grauweiße* **Kupfer(I)-sulfat** (Cu₂SO₄) können nur bei Ausschluss von Wasser erhalten werden; in Wasser disproportionieren sie zu metallischem Cu und Cu(II)-Salzen. Nur die *schwer löslichen* **Cu(I)-Halogenide** sind gegenüber Wasser beständig. Infolge ihrer geringen Löslich-

keit wird das Normalpotential ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) positiver, so dass Cu(II) durch Iodid- oder Cyanid-Ionen zu Cu(I) reduziert werden kann.



Durch **Komplexbildung** kann die +1-Stufe erheblich stabilisiert werden. Zum Beispiel erhält man aus Cu(II)-Salzlösungen mit einem Überschuss an CN^- -Ionen den tetraedrischen Cu(I)-tetracyano-Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$ neben Dicyan $[(\text{CN})_2]$. Der farblose Tetracyanokomplex ist so beständig, dass sich metallisches Kupfer in einer KCN-Lösung unter H_2 -Entwicklung auflöst [vgl. **MC-Frage Nr. 1903**].

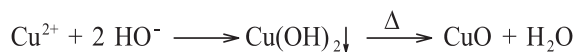


Auch in der Oxidationsstufe +2 bildet Kupfer zahlreiche Komplexe und Salze. Das Cu^{2+} -Ion enthält ein einzelnes, ungepaartes Elektron und ist daher *paramagnetisch*.

Mit Ausnahme der *weißen* Derivate CuF_2 und CuSO_4 sind *wasserfreie Cu(II)-Verbindungen schwarz* oder *gelbbraun* gefärbt. Die meisten Komplexe des Cu(II)-Ions sind kinetisch labil und von *blauer* oder *grüner Farbe*. Besonders bekannt ist der *tiefblaue Tetramminkomplex* $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, der zum analytischen Nachweis des Elements herangezogen wird. Die Liganden in Cu(II)-Komplexen sind entweder quadratisch-eben angeordnet oder sie bilden wie im $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion ein verzerktes Oktaeder [vgl. **MC-Fragen Nr. 1811, 1903**].

Cu^{2+} -Ionen sind in wässriger Lösung beständiger als Cu^+ -Ionen, da sie eine wesentlich größere Hydratationsenthalpie besitzen.

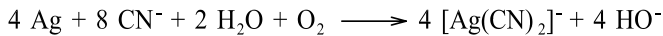
Das hydratisierte Cu^{2+} -Ion ist nur eine mäßig starke Kationsäure. Beim Versetzen von Cu^{2+} -Salzlösungen mit einer Alkalihydroxid-Lösung fällt *blaues, gallertartiges Kupfer(II)-hydroxid* $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ aus, das sich im Überschuss von Alkalihydroxid nur sehr wenig löst. Beim Erhitzen geht das Hydroxid in *schwarzes Cu(II)-oxid* (CuO) über.



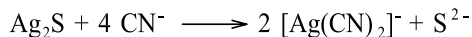
In Gegenwart von Kaliumnatriumtartrat („*Seignette-Salz*“) wird $\text{Cu}(\text{OH})_2$ durch Alkalilauge nicht gefällt; es entstehen vielmehr *blaue* Lösungen eines Kupfertartrat-Chelatkomplexes, der als **Fehlings Reagenz** zum Nachweis reduzierender Stoffe dient; der Kupfer(II)-Tartratkomplex ist planar-quadratisch gebaut [vgl. **MC-Fragen Nr. 1840–1842**].

2.11.1.2 Silber

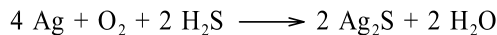
Zur Darstellung von metallischem **Silber** bläst man Luft in eine Suspension von Silbererzen in einer wässrigen NaCN-Lösung. Da sich hierbei der lösliche, stabile $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Komplex bildet, ist das Normalpotential (Ag/Ag^+) so stark herabgesetzt, dass die Oxidation zu Ag^+ bereits mit Luftsauerstoff möglich ist [$E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,81 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = -0,31 \text{ V}$] [vgl. **MC-Frage Nr. 1903**].



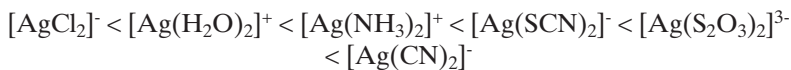
Aus dem Silberdicyano-Komplex wird das Metall mit starken Reduktionsmitteln (Zn, Al) gewonnen. Die Stabilität des Dicyanokomplexes ist so groß, dass auch das schwer lösliche **Silbersulfid** (Ag_2S) [$K_L = 10^{-49}$] durch genügend hohe Cyanid-Konzentrationen in diesen löslichen Komplex übergeführt wird [vgl. **MC-Frage Nr. 1904**].



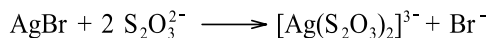
Metallisches Silber ist ein weiches Metall mit der höchsten thermischen und elektrischen Leitfähigkeit. Es ist weniger reaktionsfähig als Kupfer, außer gegenüber H_2S (aus der Luft) und S^{2-} -Ionen, die das Metall oberflächlich in *schwarzes* Ag_2S umwandeln.



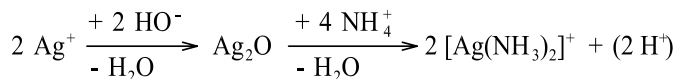
In **Verbindungen** tritt Silber vor allem in der Oxidationsstufe **+1** auf, seltener in der Stufe +2 oder +3. Das hydratisierte Ag^+ -Ion ist *farblos* und nur eine schwache Kationsäure; es bildet mit vielen Anionen *lineare* Komplexe der Koordinationszahl 2, wie z. B. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, wobei die Stabilität solcher Silberkomplexe in folgender Reihe zunimmt [siehe Ehlers, **Analytik I**, ► Kap. 2.3.2.1 und **MC-Fragen Nr. 1843, 1844**]:



Auf der Bildung des Komplexes mit Thiosulfat-Ionen als Liganden beruht die Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als *Fixiersalz* in der Photographie zum Herauslösen von unbelichtetem **Silberbromid** (AgBr) [vgl. **MC-Frage Nr. 1513**].

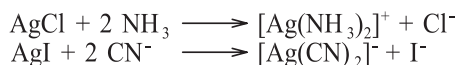


Aus wässrigen $\text{Ag}(\text{I})$ -Salzlösungen fällt bei Erhöhung des pH-Wertes *dunkelbraunes Silberoxid* (Ag_2O) aus, das in Wasser kaum löslich ist, sich dagegen gut in verdünnter Ammoniak-Lösung unter Bildung des Diamminsilber-Komplexes auflöst.



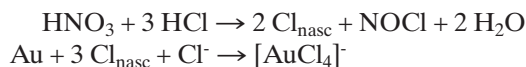
Infolge der stark polarisierenden Wirkung des relativ kleinen Ag^+ -Ions und dem partiell kovalenten Charakter der Bindungen sind die meisten Silbersalze in Wasser *schwer löslich*. Leicht löslich ist das Fluorid ($\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$), das Nitrat (AgNO_3), das Chlorat (AgClO_3) und das Perchlorat (AgClO_4). **Silbersulfat** (Ag_2SO_4) ist in Wasser nur wenig löslich [vgl. **MC-Fragen Nr. 1344, 1847**].

Die Löslichkeit der **Silberhalogenide** nimmt vom **Silberchlorid** (AgCl) zum **Silberiodid** (AgI) hin ab. Allerdings lösen sich die Silberhalogenide in gewissem Umfang in konzentrierten Halogenid-Lösungen unter Bildung von Dihalogenokomplexen (z. B. $[\text{AgCl}_2]^-$). AgCl ist unter Komplexbildung in Ammoniak löslich. AgI löst sich dagegen nicht in wässrigem Ammoniak, wohl aber in einer wässrigen Cyanid-Lösung **MC-Fragen Nr. 302, 1344, 1845, 1846, 1848, 1849, 1903**].

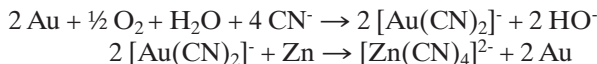


2.11.1.3 Gold

Die wichtigsten Oxidationsstufen von **Gold** sind **+1** und **+3**. Au^+ -Ionen wirken stark oxidierend, können aber durch Komplexbildung, z. B. mit CN^- -Ionen, stabilisiert werden. In wässriger Lösung disproportionieren Au(I) -Salze zu Au und Au(III) . Auch Au(III) -Verbindungen wirken stark oxidierend. AuCl_3 und AuBr_3 können durch direkte Reaktion der Elemente erhalten werden; auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren gehen sie in die sehr stabilen $[\text{AuCl}_4]^-$ - bzw. $[\text{AuBr}_4]^-$ -Komplexe über. Auf der Bildung des Tetrachlorokomplexes beruht die Löslichkeit von elementarem Gold in *Königswasser* [vgl. **MC-Frage Nr. 1850**].



Generell kann ausgeführt werden, dass als Lösungsmittel für Gold, das von Luft und Säuren nicht angegriffen wird, nur starke Oxidationsmittel wie Chlorwasser und Königswasser oder Komplexbildner wie eine Alkalicyanid-Lösung (NaCN , KCN) geeignet sind. In Gegenwart von Luftsauerstoff wird in der Cyanid-Lösung der sehr stabile Au(I) -dicyano-Komplex gebildet. Aus diesem Komplex kann das Edelmetall durch Behandeln mit Zinkstaub wieder zurückgewonnen werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 1850, 1903**].



2.11.2 Zinkgruppe

Zur II. Nebengruppe des PSE gehören die Elemente **Zink** (Zn), **Cadmium** (Cd) und **Quecksilber** (Hg).

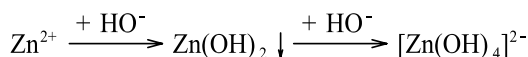
Zink kommt in der Natur nur selten *elementar* vor. Die wichtigsten Erze sind **Zinkblende** [*Zinksulfid*] (ZnS) und **Zinkspat** [*Zinkcarbonat*] (ZnCO_3). Daraus gewinnt man das Metall durch Überführen der Erze in **Zinkoxid** (ZnO) und dessen anschließende Reduktion mit Kohle. Zink ist ein sprödes Metall und wirkt stark reduzierend [$E^\circ = -0,76 \text{ V}$]. In seinen Verbindungen tritt Zink vor allem *zweiwertig* auf [vgl. **MC-Frage Nr. 1852**].

Cadmium wird als Nebenprodukt bei der Reduktion von Zinkerzen erhalten. Es tritt in der Natur mit diesen vergesellschaftet als Sulfid (CdS) und Carbonat (CdCO₃) auf. In seinen Verbindungen hat Cadmium vor allem die Oxidationsstufe **+2**.

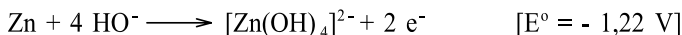
Das wichtigste Quecksilbererz ist **Zinnober** [*Quecksilber(II)-sulfid*] (HgS). **Quecksilber** ist im Gegensatz zu allen anderen Metallen bei Raumtemperatur *flüssig* [Schmp. -38,8 °C] und infolge seines relativ niedrigen Siedepunktes [Sdp. +356,8 °C] flüchtig und ziemlich *giftig*. Aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung benetzt Quecksilber eine inerte Unterlage *nicht* und bildet infolge starker Kohäsionskräfte linsenförmige Tropfen. Quecksilber hat ein positives Normalpotential [E° = +0,85 V]. In seinen Verbindungen besitzt Quecksilber die Oxidationszahlen **+1** und **+2** [vgl. **MC-Fragen Nr. 1484, 1691, 1768, 1856, 1857**].

2.11.2.1 Zink

Das zum Cu⁺-Ion isoelektronische Zn²⁺-Ion ([Ar]3d¹⁰) ist *farblos* und aufgrund doppelt besetzter Orbitale auch *diamagnetisch*. Es tritt in wässriger Lösung als schwach saurer Aquakomplex [Zn(H₂O)₆]²⁺ (pK_s = 8,96) auf. Bei Erhöhung des pH-Wertes wässriger Zn(II)-Salzlösungen fällt *weißes Zinkhydroxid* [Zn(OH)₂] aus, das im Überschuss von Hydroxid-Ionen als Tetrahydroxo-Komplex wieder in Lösung geht [vgl. **MC-Fragen Nr. 1831, 1852**].



Aufgrund der Bildung dieses Komplexes wirkt Zink in alkalischer Lösung viel stärker reduzierend als in saurer.



Von den **Komplexen** des Zinks sind der Tetrammin- und der Tetracyanokomplex zu erwähnen, die beide thermodynamisch stabil, jedoch kinetisch labil sind.

Zinkoxid (ZnO), ein *weißer* Feststoff, wird aufgrund verschiedenartiger Gitterstörungen beim Erhitzen *gelb*; ZnO sublimiert bei höheren Temperaturen unzersetzt und ist in Säuren und Alkalihydroxid-Lösungen löslich. In Zinksalben führt ZnO zu einer Austrocknung der Hautoberfläche. Zinkoxid bildet mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) einen grünlichschwarzen bis schwarzen *Zinkspinell* (ZnAl₂O₄), beim Zusammenschmelzen mit Kobalt(II)-oxid entsteht „*Rinmans Grün*“ (ZnCo₂O₄) [vgl. **MC-Fragen Nr. 1750, 1852**].

Zinkchlorid (ZnCl₂), eine stark *hygroscopische*, in der organischen Chemie häufig als Katalysator eingesetzte Lewis-Säure, kann durch Erhitzen von Zink im Chlor-Strom oder durch Auflösen von Zn in Salzsäure hergestellt werden. Beim Lösen in Wasser bilden sich verschiedene Chlorokomplexe; beim Stehenlassen solcher Lösungen scheiden sich gewöhnlich basische Salze wie Zn(OH)Cl ab [vgl. **MC-Frage Nr. 1852**].

Zinkfluorid (ZnF₂) ist in Wasser schwer löslich und bildet mit überschüssigen F⁻-Ionen *keinen* Fluorokomplex.

2.11.2.2 Cadmium

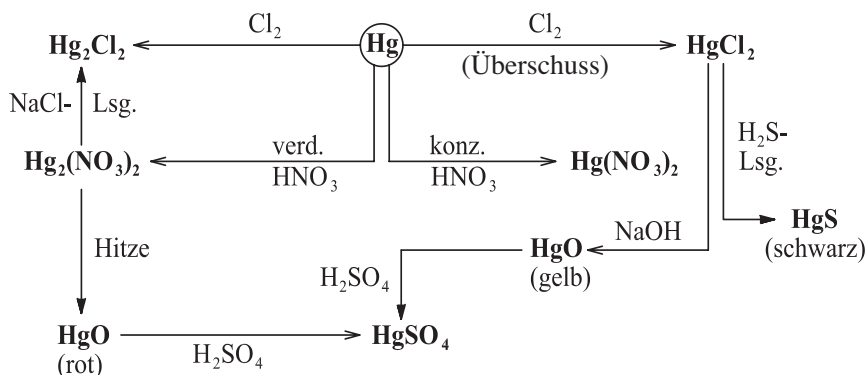
Cadmium gleicht in seinen Eigenschaften stark dem Zink. In seinen Komplexen zeigt Cadmium die Koordinationszahl 4 und 6. Die meisten Komplexe entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Zinkkomplexen, sie sind jedoch wesentlich stabiler als diese.

Cadmiumhydroxid $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$ ist im Gegensatz zu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ *nicht amphoter*. In der Hitze geht es in das *gelbbraune Cadmiumoxid* (CdO) über. Einige Cadmiumsalze wie Cadmiumchlorid (CdCl_2) oder Cadmiumbromid (CdBr_2) sind in wässriger Lösung nur schwach dissoziiert.

2.11.2.3 Quecksilber

Quecksilber löst viele Metalle (Cu , Ag , Au , Alkalimetalle) zu *Amalgamen*. Einige dieser Legierungen wie **Silberamalgam** sind weich, plastisch verformbar und erhärten nach einiger Zeit; in den Alkali amalgamen ist die Reaktionsfähigkeit des Alkalimetalls so stark abgeschwächt, dass z. B. **Natriumamalgam** mit Wasser nur langsam Wasserstoff entwickelt [vgl. **MC-Fragen Nr. 595–597**].

Über die wichtigsten *chemischen Eigenschaften* des Quecksilbers informiert das nachfolgende Schema:

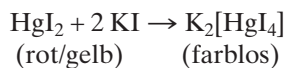


In **Hg(I)-Verbindungen** sind jeweils zwei „ Hg^+ “-Ionen *kovalent* miteinander verknüpft. Dafür spricht der *Diamagnetismus* des Hg_2^{2+} -Ions. Ein Hg^+ -Ion besäße ein ungepaartes Elektron und wäre paramagnetisch. Das *bimolekulare* Hg_2^{2+} -Ion tritt auch in wässriger Lösung auf und ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften dem Ag^+ -Ion; so bildet es gleichfalls schwer lösliche Halogenide, deren Löslichkeit vom Fluorid zum Iodid hin stark abnimmt. Hg(I)-Verbindungen sind u. a. aus Hg(II)-Salzen und elementarem Quecksilber darstellbar [vgl. **MC-Fragen Nr. 1853, 1854**].

Hg(I)-chlorid [*Kalomel*] (Hg_2Cl_2) färbt sich infolge Disproportionierung zu Hg(II) und Hg an der Luft allmählich schwarz. Aus Hg_2Cl_2 und Ammoniak entsteht das „*schwarze Präzipitat*“, ein Gemisch von Quecksilber und „*weißem, schmelzbaren Präzipitat*“ ($[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$) [vgl. **MC-Frage Nr. 1173**].

In der **zweiwertigen** Stufe tritt Hg häufig in Form von Komplexen auf, in denen es die Koordinationszahl 4 zeigt. Eine Lösung von **Kaliumtetraiodomercurat(II)** ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) dient als *Neblers Reagenz* zum Nachweis von Ammoniak und Ammonium-Ionen. Das farblose $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ wird aus **Quecksilber(II)-iodid** (HgI_2) und überschüssi-

gem KI hergestellt. HgI_2 tritt in einer *roten* und einer *gelben* Modifikation auf [vgl. **MC-Fragen Nr. 487, 1860**].



Hg(II)-chlorid [*Sublimat*] (HgCl_2) ist *linear* gebaut und existiert im Gitter in *undissoziierten, kovalent* gebundenen HgCl_2 -Molekülen, die auch in Lösung weitgehend erhalten bleiben. Im Gegensatz dazu ist **Hg(II)-fluorid** (HgF_2) eine Ionenverbindung. Aufgrund der minimalen Dissoziation des *farblosen* HgCl_2 -Moleküls in wässriger Lösung weisen solche Lösungen nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf [vgl. **MC-Fragen Nr. 329, 332, 384, 418, 419, 442, 808, 1858-1860**].

Auch Quecksilberorganyle wie z.B. **Diphenylquecksilber** [$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$] besitzen einen weitgehend kovalenten Molekülbau [vgl. **MC-Frage Nr. 376**].

Aus Hg(II) -chlorid und NH_3 -Gas erhält man das „*weiße, schmelzbare Präzipitat*“ ($[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$), mit Ammoniak-Lösung entsteht demgegenüber das „*weiße, unschmelzbare Präzipitat*“, das ein Kettengitter bildet, wobei die Ketten untereinander durch Chlorid-Ionen zusammengehalten werden.



Beim Versetzen einer Hg(II) -Salzlösung mit HO^- -Ionen fällt *rotes* oder *gelbes Hg(II)-oxid* (HgO) aus. Hydroxide des Quecksilbers sind nicht bekannt. Erwärmt man HgO in einer wässrigen NH_3 -Lösung, so entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die sog. *Millonsche Base*, die definierte Hg_2N^+ -Gruppen in ihrem Gitter enthält [vgl. **MC-Frage Nr. 1860**].

Auch **Quecksilber(II)-sulfid** (HgS) tritt in zwei – einer *roten* und einer *schwarzen* – Modifikationen auf, die sich in ihrer Kristallstruktur unterscheiden. Die rote Form ist thermodynamisch stabiler. Schwarzes HgS bildet sich beim Einleiten von H_2S in eine Hg(II) -Salzlösung [vgl. **MC-Fragen Nr. 1484, 1860**].

Auf die *Giftigkeit* von Quecksilberdämpfen und von *löslichen* Hg -Verbindungen wie HgCl_2 wird nochmals explicit hingewiesen.