

Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen

Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 21.11 – 21.13, Seiten 724 – 738.

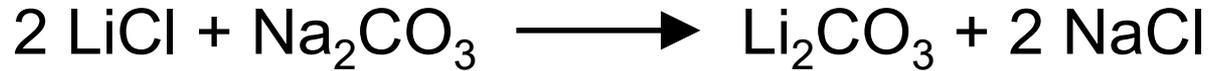
hgruetzmacher@ethz.ch

Vorkommen und Darstellung von Alkalimetallen

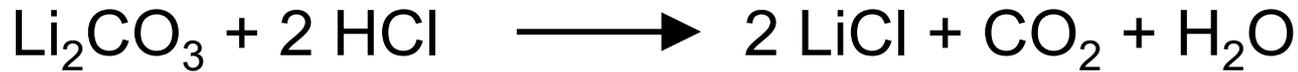
	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Li	Phosphate: $\text{Li}(\text{M}^{2+})[\text{PO}_4]$ Silikate: $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$	Schmelzflusselektrolyse von LiCl
Na	Chlorid: NaCl (<i>Steinsalz</i>) Alumosilikate: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Feldspat)	Schmelzflusselektrolyse von NaCl
K	Alumosilikate: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	a) Schmelzflusselektrolyse von KOH b) $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{K} + \text{NaCl}$
Rb	Selten, als Begleitelement in Na,K-Mineralien	chemisch nach einem <i>metallothermischen</i> Verfahren: $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{Zr} \rightarrow 2 \text{M} + 2 \text{ZrO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
Cs		

Gewinnung und Darstellung von Lithium

Eindampfen von Salzlösungen, die in hoher Verdünnung LiCl enthalten, dann Zugabe von Na_2CO_3



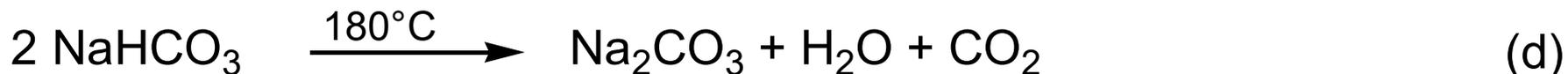
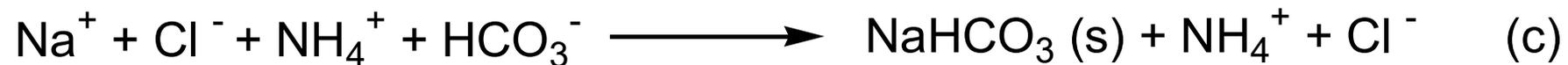
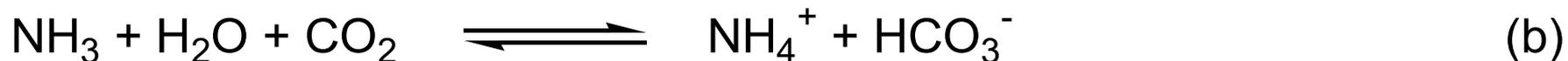
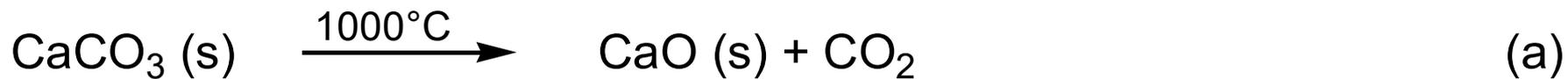
Umwandlung in konzentrierte Lösungen von LiCl; Kristallisation von reinem LiCl



Elektrolyse in einer LiCl/KCl (52/48 w%) Schmelze:



Solvay-Verfahren



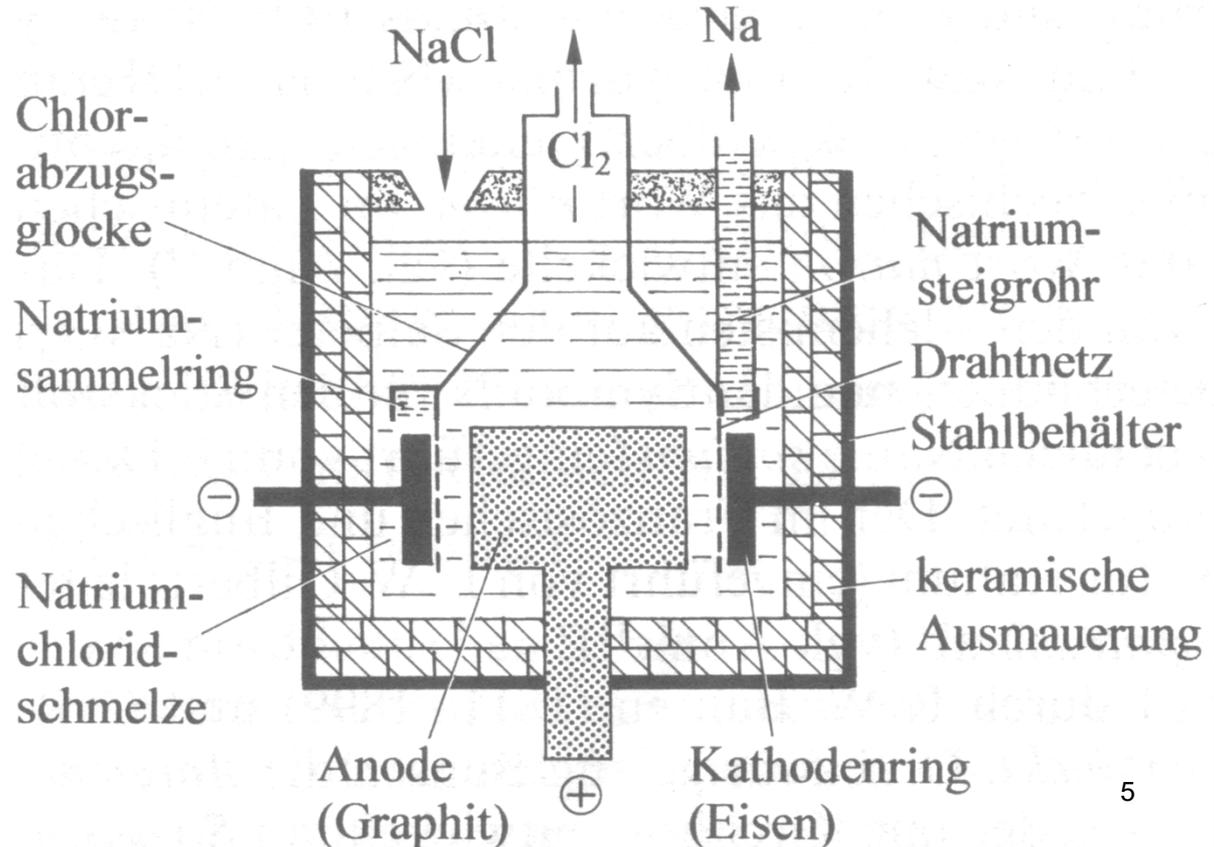
Darstellung von Natrium



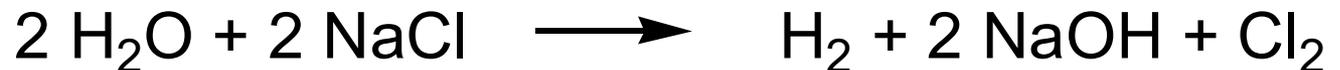
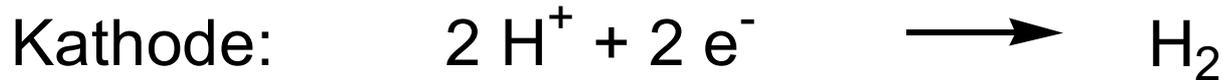
Schmelzflusselektrolyse (Downszelle):



Salzwüste, Bonneville, Utah



Chloralkali-Elektrolyse: Darstellung von Natronlauge



Vorkommen und Darstellung von Erdalkalimetallen

	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Be	selten; Silikate: $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (<i>Beryll</i>); <i>Edelsteine</i> : Smaragd (Cr-haltig) Aquamarin (Fe-haltig)	chemisch: $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2$
Mg	Carbonate: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (<i>Dolomit</i>); Silikate: $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (<i>Talk</i>); Sulfate: $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; Chlorid: $\text{KMgCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$; Oxid: MgAl_2O_4	a) Schmelzflusselektrolyse von MgCl_2 b) chemisch: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$ $2\text{MgO} + 2\text{CaO} + \text{Si} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ silikothermisches Verfahren
Ca	Carbonate: CaCO_3 (<i>Kalk</i>); Silikate; Sulfate: $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (<i>Gips</i>); Phosphat: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$ (X=OH, F, Cl) (<i>Apatite</i>) Fluorid: CaF_2 (<i>Flussspat</i>)	chemisch nach: $4\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ca} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$ $3 \text{MO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{M} + \text{Al}_2\text{O}_3$ M = Sr, Ba
Sr	Seltener; Sulfate, Carbonate $\text{MSO}_4, \text{MCO}_3$ (M = Sr, Ba)	aluminothermisches Verfahren
Ba		

Aluminothermisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen



Berechnung der Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$:

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 3 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Ba}) + \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{BaO}) - 2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Al})$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{BaO}) = -553.5 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Ba}) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675.7 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Al}) = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die hohe Effizienz des aluminothermischen Verfahrens beruht auf der sehr hohen Bildungsenthalpie des Al_2O_3 !

Kann man Ba durch Reduktion mit Al auch in wässriger Lösung herstellen?

Achtung: Bei Abschätzungen der freien Reaktionsenthalpien mittels tabellierter Redoxpotentiale muss beachtet werden, in welchen Zuständen die beteiligten Redoxpartner vorliegen.

ΔE° sind für wässrige Lösungen tabelliert, i.e. $M^{n+} = [M(H_2O)_m]^{n+} = M^{n+}(aq)$

Teilreaktion	Reaktion	Redoxpotential* [V]	Enthalpie [kJ mol ⁻¹] $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$
$Ba^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ba$	Red.	-2.91	1683
$Al^0 \rightarrow Al^{3+} + 3 e^-$	Ox.	-1.68	-971
$Al^0 + 3 (OH)^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3 e^-$	Ox.	-2.31	-1336

* *Beachte:* $\Delta E^\circ_{ox} = -\Delta E^\circ_{red}$

Reaktion 1:



$$\Delta(\Delta G^\circ) = \Delta G_{red}^\circ + \Delta G_{ox}^\circ = +712 \text{ kJ mol}^{-1}$$

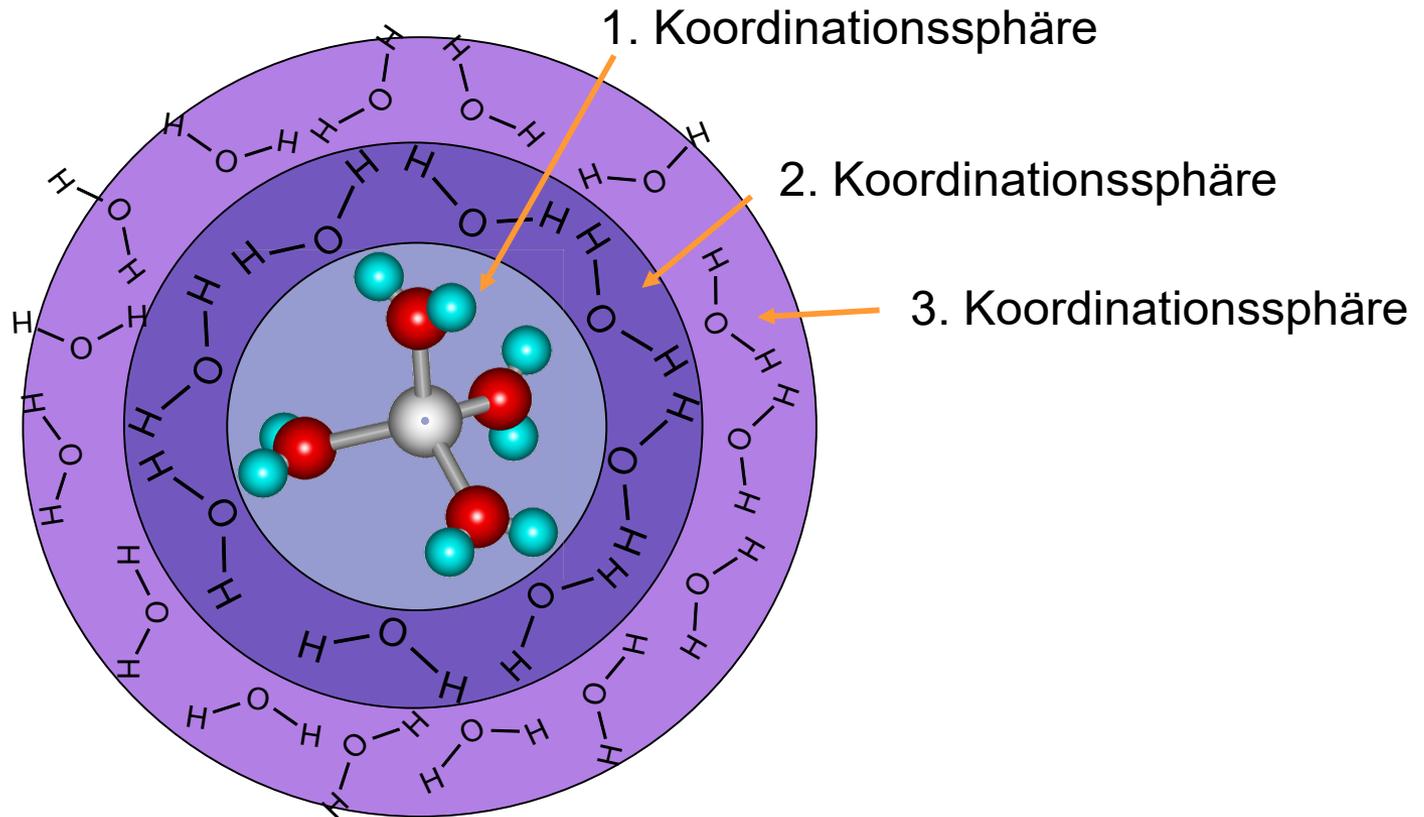
Reaktion 2:



Die Reduktion von $Ba^{2+}_{(aq)}$ mit Al in wässrigem Milieu ist stark *endotherm!*

Lösungen von ionischen Verbindungen

- Meist gut in polaren Lösungsmitteln löslich.
- Solvationsenergie > Gitterenergie.
- Die Solvation von Kationen ist komplex:



Koordinationszahlen in der **1. Koordinationssphäre** nehmen mit zunehmendem Kationenradius zu: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \Rightarrow [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \Rightarrow [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$.

Reduktionspotentiale der Alkalimetalle

wässrige Lösung bei pH = 1

Ox + e ⁻	→ Red	ΔE° [v]	I _v [eV*]
Li ⁺ + e ⁻	→ Li	-3.04	5.4
Na ⁺ + e ⁻	→ Na	-2.71	5.1
K ⁺ + e ⁻	→ K	-2.93	4.3
Mg ²⁺ + 2e ⁻	→ Mg	-2.36	7.6
Ca ²⁺ + 2e ⁻	→ Ca	-2.87	6.1
Sr ²⁺ + 2e ⁻	→ Sr	-2.90	5.7
Ba ²⁺ + 2e ⁻	→ Ba	-2.91	
2 H ⁺ + 2e ⁻	→ H ₂	0.00	13.6

Alkali-, Erdalkalimetalle
sind **unedle Metalle**,
stark reduzierend.

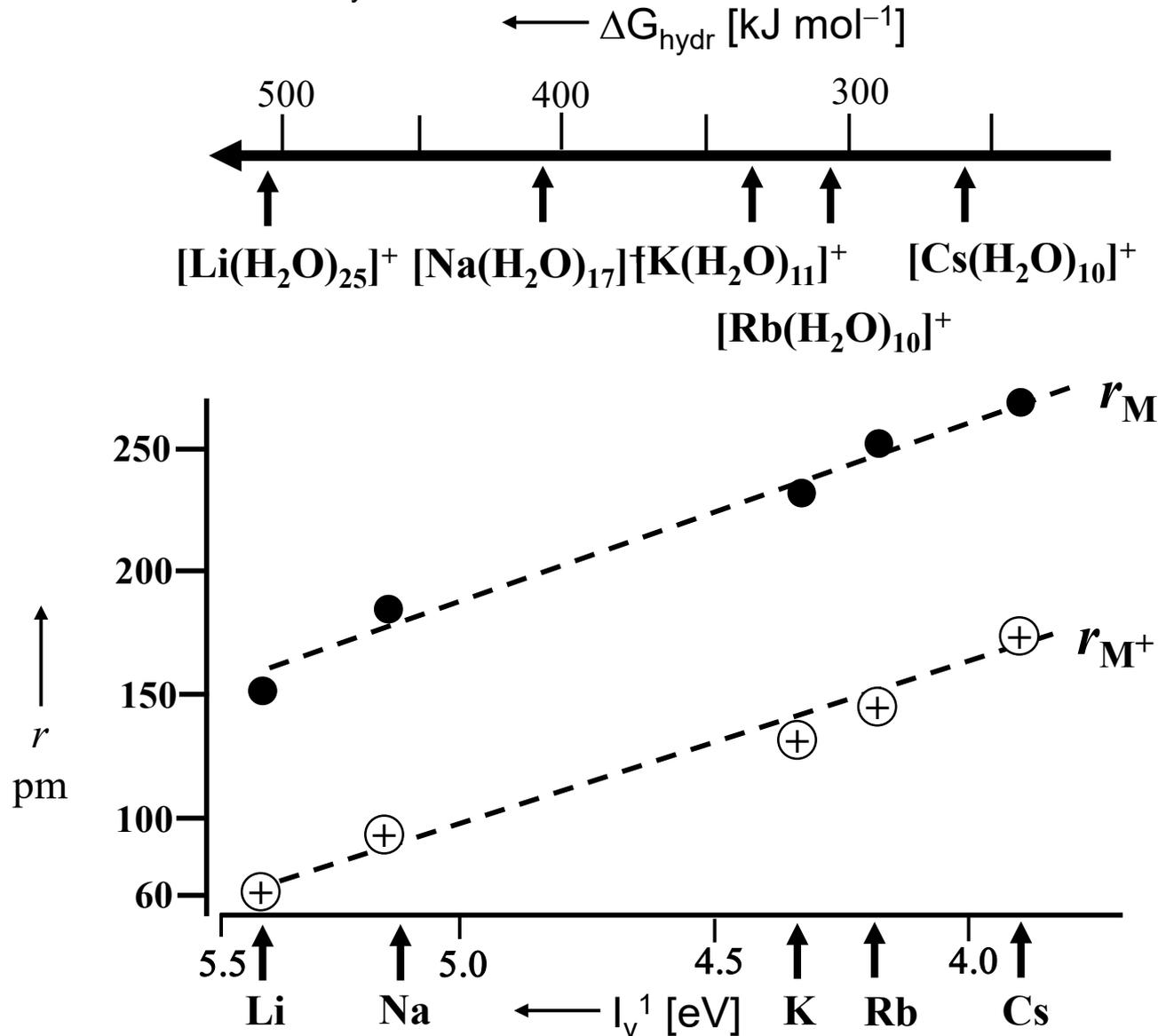
* 1 eV = 96.5 kJ mol⁻¹ = 23.1 kcal mol⁻¹

Trend: Je kleiner das Ionisationspotential (I_v) desto negativer das Reduktionspotential.

Wichtige Ausnahme: *Lithium* ! Viel stärker reduzierend als erwartet.

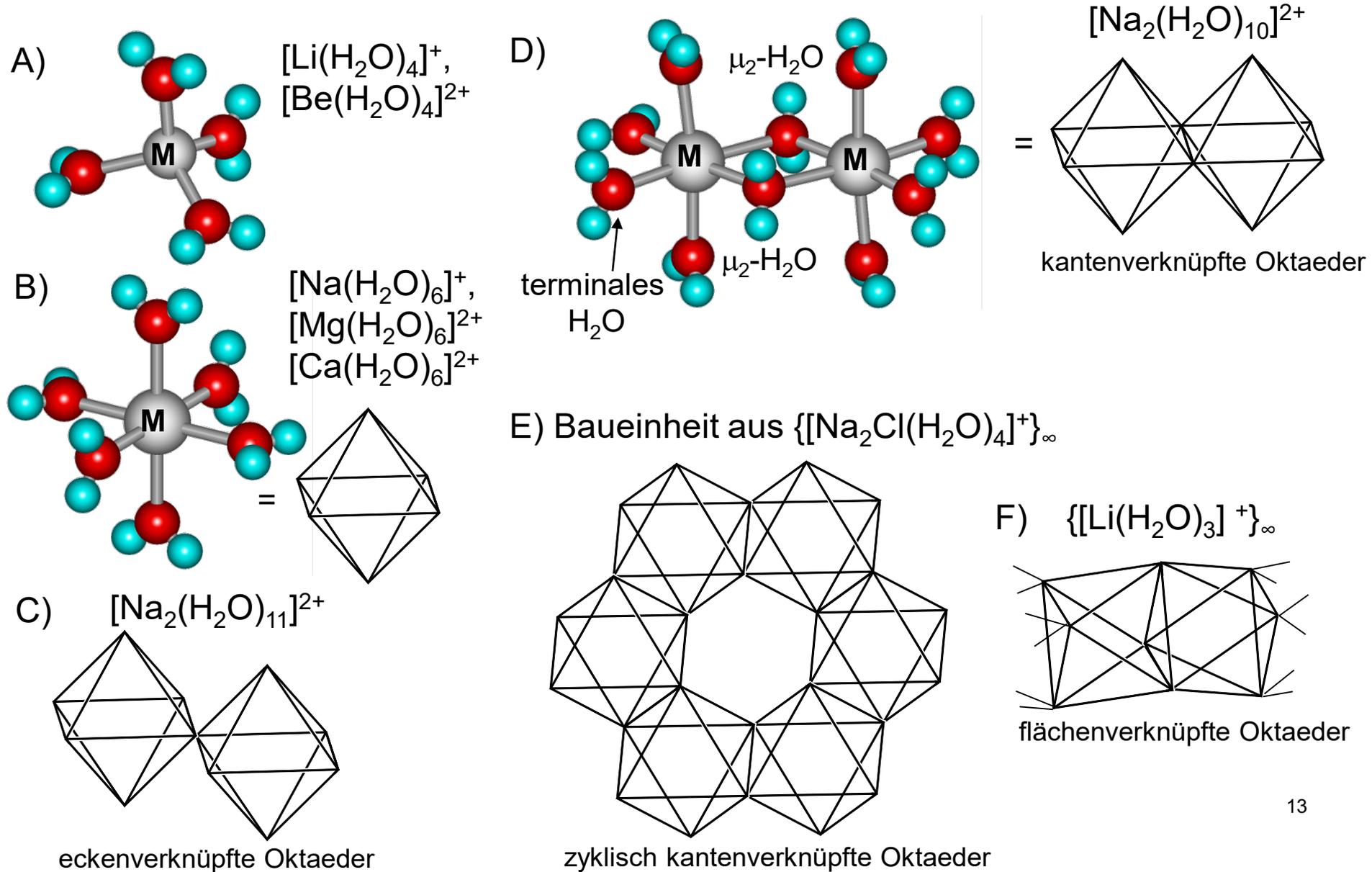
Reduktionspotential und Solvation

- Redoxpotentiale = thermodynamische Größen ($\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$)
- Energieunterschied zwischen End- und Ausgangszustand.
- Solvationsenergien, ΔG_{hydr} , der an Redoxreaktionen beteiligten Ionen beachten!



Kristallisation von ionischen Verbindungen aus wässrigen Lösungen: *Hydrate*

Kristallisation M_nX_m (M = Alkali/Erdalkali-Metall, X = Halogenid, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...) aus wässrigen Lösungen ergibt *Hydrate*.



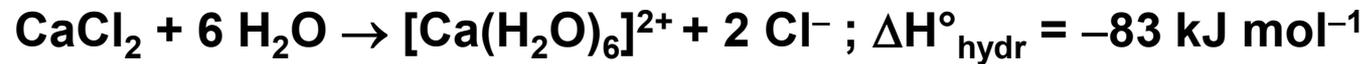
Verwendung von Hydraten

Erhitzen ergibt unter H₂O-Abgabe oft die wasserfreien Salze.

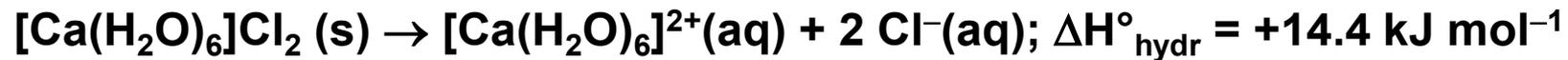
Aber: **[Mg(H₂O)₆]²⁺Cl₂ → [MgCl(OH)] + HCl + 5 H₂O** *Hydrolyse!*

Wasserfreie Salze – besonders von Mg und Ca - werden als **Trockenmittel** verwendet (z.B. MgSO₄, CaCO₃, CaCl₂).

Die Reaktion von CaCl₂ mit H₂O ist stark exotherm:



Dagegen ist das Lösen des Hexahydrats endotherm (Verlust der Gitterenergie):



Mischungen aus Eis und [Ca(H₂O)₆]Cl₂ (s) sind *Kältemischungen* (T = -55°C).

Verwendung als Frostschutzmittel wenn NaCl nicht mehr wirksam ist (T < -10°C).

Alkali/Erdalkalimetalllösungen

H⁺ aus H₂O Autodissoziation ist «edler» als Mⁿ⁺ (n = 1: M = Li – Cs; n= 2: M = Be – Ba)
Alkali- bzw. Erdalkalimetallen können nicht in Wasser gelöst werden.

Alkali/Erdalkalimetalle können in flüssigem Ammoniak (Sdp. –33 °C) unter Entstehung von **Ammoniakaten** gelöst werden.

Als Gegenanionen entstehen **solvatisierte Elektronen**:



solvatisierte Elektronen:

grosse Radien: 300 – 340 pm

⇒ geringe Dichte der Lösungen

leichte Anregbarkeit (λ ≈ 1500 nm)

⇒ leuchtend blaue Farbe

hohe Beweglichkeit

⇒ elektrische Leitfähigkeit

ungepaarter Elektronenspin

⇒ Paramagnetismus

Alkali/Erdalkalimetall-Lösungen in Ammoniak

Solvatisierte Elektronen treten nur in verdünnten Lösungen auf.

Bei höheren Konzentrationen komplizierte Gleichgewichte mit *engen Ionenpaaren*:

$\{[M(NH_3)_n]^+ [e(NH_3)_m]^{-}\}$ und $\{[M(NH_3)_k]_2^+ [e_2(NH_3)_l]^{-}\}$ *solvatisierte Elektronenpaare*.

konzentrierte Lösungen sind metallisch-bronzefarben.

Gute Reduktionsmittel in der Synthesechemie:

- hohe Reduktionskraft der solvatisierten Elektronen.
- Syntheseprozesse in flüssiger und homogener Phase möglich.

Statt Ammoniak können auch einige Amine, NR_3 , verwendet werden.

Metastabile Lösungen; Zersetzung *kinetisch gehemmt* (hohe N-H-Bindungsenergie).

Höhere Temperaturen oder Zusatz eines Katalysators (Übergangsmetallsalze) führt zur Zersetzung :

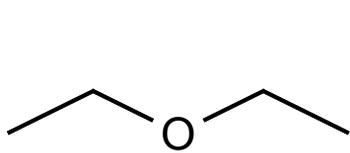


Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

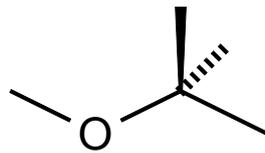
Verwendung von organischen Lösungsmitteln in Reduktionsreaktionen:
Ether, Glykolether und Kronenether \Rightarrow Hohe Solvationsenthalpien für Li^+ , Na^+ .

- *Je höher die (freie) Solvationsenthalpie, ΔH_{hydr} (ΔG_{hydr}), desto höher die Reduktionskraft.*

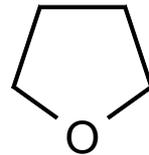
Die Reduktion, $\text{M} + \text{Sub} \rightarrow [\text{M}^+\text{Sub}^-]$, verläuft entweder über solvatisierte Elektronen, $[\text{e}(\text{OR}_2)_m]^-$ oder an der Metalloberfläche nach Adsorption des Substrats (Sub).



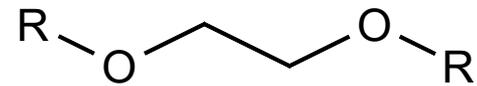
Diethylether



Methyl-tert.butylether

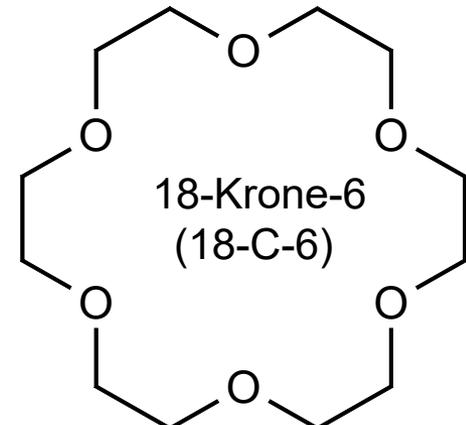
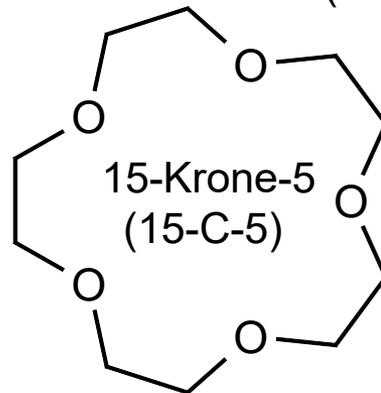
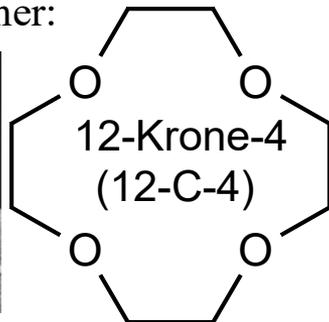


Tetrahydrofuran
(THF)



Oligo(glykol)ether

Kronenether:



Charles Pedersen Noble Price in Chemistry 1987 (jointly with D. Cram and J.M. Lehn)

Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

Hochpolare (ionisch) M-O-Bindung

Kleines Li^+ -Ion ($r_{\text{M}^+} = 76 \text{ pm}$) wird von vier Ethermolekülen (z.B. THF) solvatisiert.

Hohe Solvatationsenthalpie wegen kurzer Li-O-Bindung hoch, $E_{\text{C}} \sim 1/r$.

Grössere Alkationen, ($r_{\text{Na}^+} = 102 \text{ pm}$) werden von sechs THF-Molekülen solvatisiert.

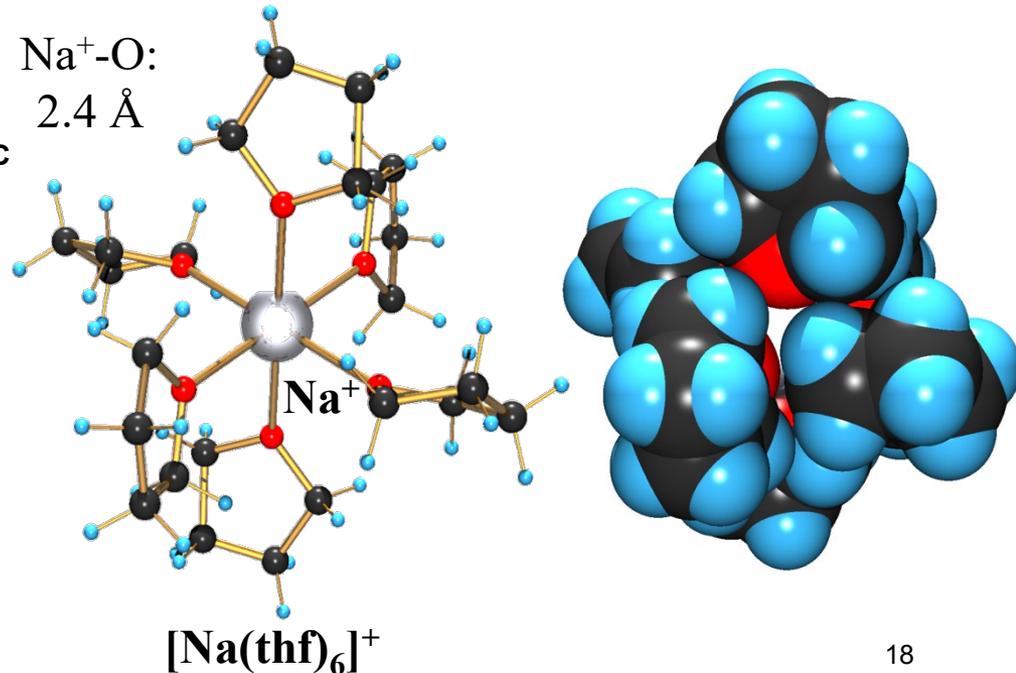
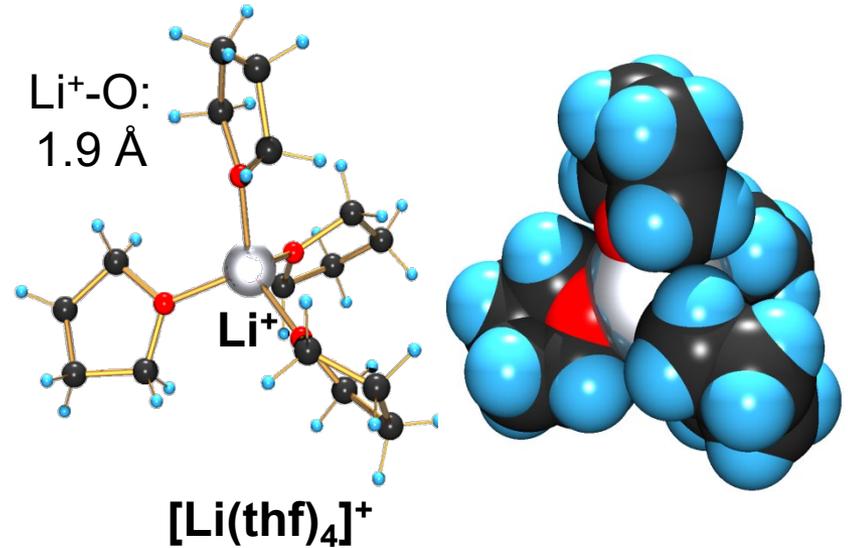
Gegenläufige Effekte:

- Je höhere Koordinationszahl, je höher E_{C}

aber:

- M-O-Bindungslänge nimmt zu,
- Zunahme repulsiver Wechselwirkungen wegen sterischer Überfrachtung
- Die Solvatationsentropie, ΔS_{solvr} , wird stärker negativ.

$\Rightarrow \Delta G_{\text{hydr}} [\text{kJ mol}^{-1}]$ weniger negativ
kleinere Reduktionskraft von Na.



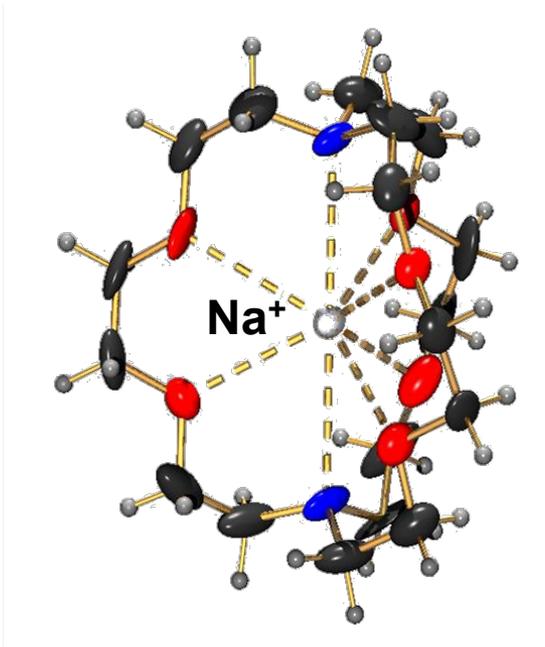
Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

Strukturelle Präorganisation beeinflusst stark das Redoxpotential.

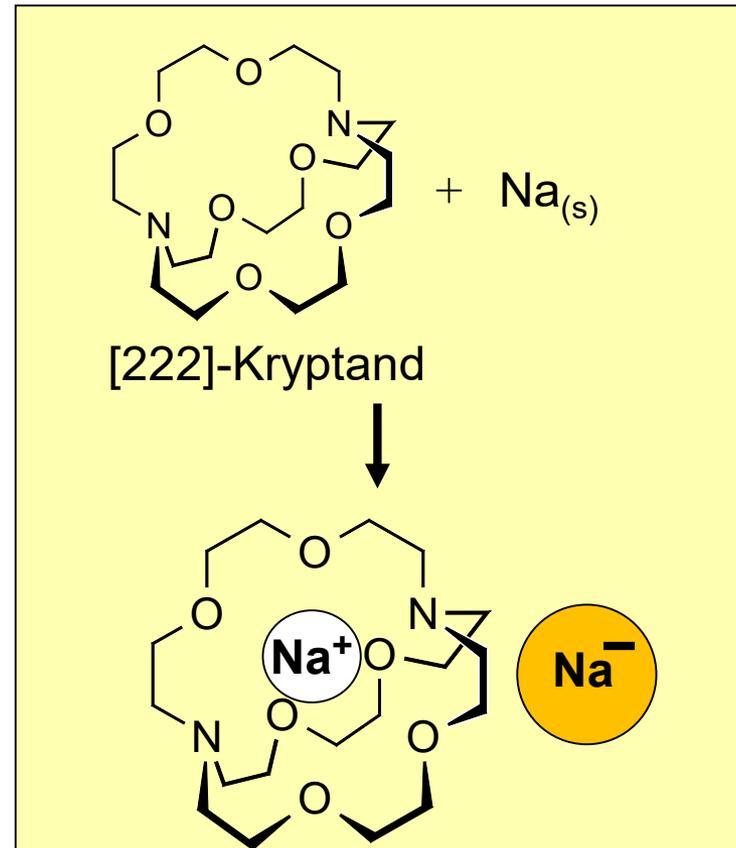
Kryptanden sind für die Komplexierung von Kationen „vorbereitet“:

Die Solvatationsentropie, ΔS_{solv} , ist klein $\Rightarrow \Delta G_{\text{hydr}}$ ist gross \Rightarrow Reduktionskraft hoch.

222-Kryptand für Na^+ -Kationen massgeschneidert;
bewirkt „Dissoziation“ von Na in Na^+ und Na^- !

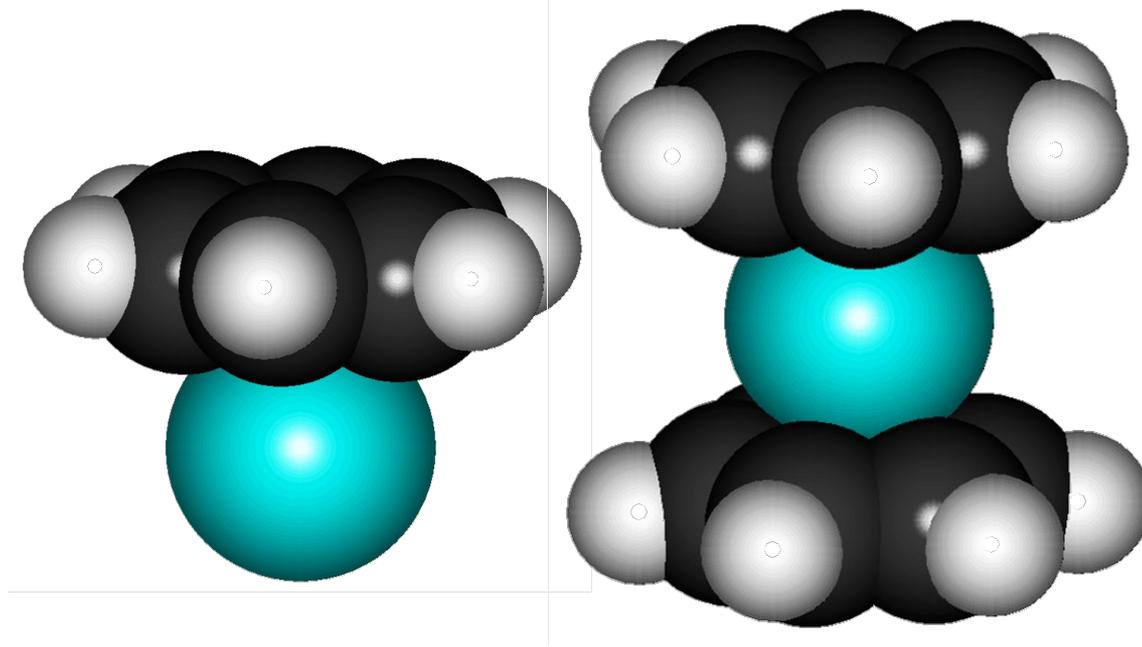


Experimentell bestimmte Struktur
eines $[\text{Na}(\text{222-Krypstand})]$ -Kations



Alkalkationen-Solvatation durch Kohlenwasserstoffe: Aren-Komplexe

Alkalimetallkationen bilden beachtlich stabile *Solvatkomplexe mit Arenen*:



Ion	r_{M^+} [pm]	1:1 Komplex M+-ring [pm]	ΔG_{solv} [kJ mol ⁻¹]	2:1 Komplex M+-ring [pm]	ΔG_{solv} [kJ mol ⁻¹]
Li⁺	60	196	165	212	271
Na⁺	95	241	100	248	188
K⁺	133	288	80	292	150
Rb⁺	148	296	67	303	124

Zum Vergleich: ΔG_{hydr} in Wasser [kJ mol⁻¹]: Li⁺ 510; Na⁺ 410; K⁺ 338, Rb⁺ 313