

# Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen

## Literatur

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

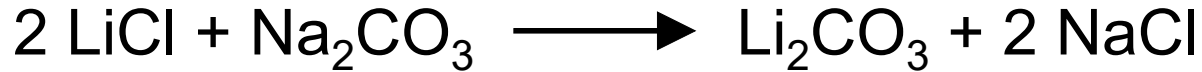
hgruetzmacher@ethz.ch

## Vorkommen und Darstellung von Alkalimetallen

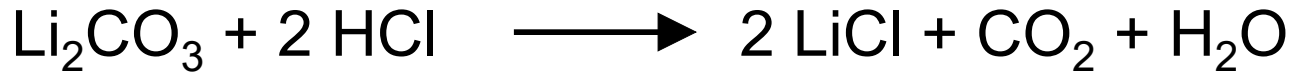
	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
<b>Li</b>	Phosphate: $\text{Li}(\text{M}^{2+})[\text{PO}_4]$ Silikate: $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$	Schmelzflusselektrolyse von $\text{LiCl}$
<b>Na</b>	Chlorid: $\text{NaCl}$ ( <i>Steinsalz</i> ) Alumosilikate: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Feldspat)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

## Gewinnung und Darstellung von Lithium

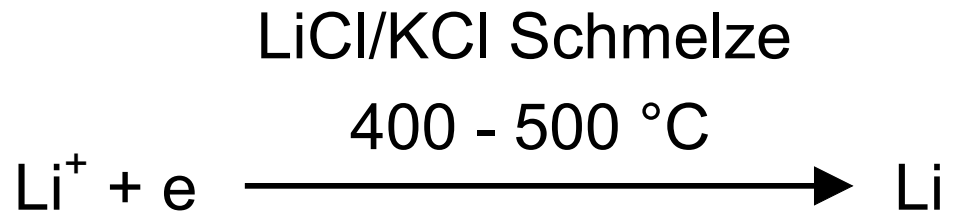
Eindampfen von Salzlösungen, die in hoher Verdünnung LiCl enthalten,  
dann Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



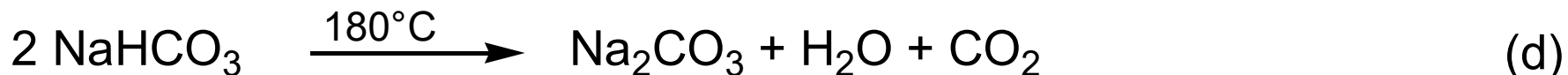
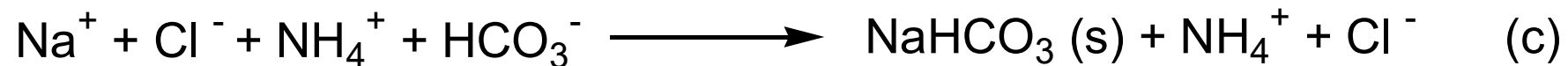
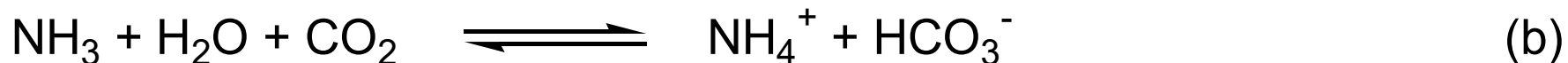
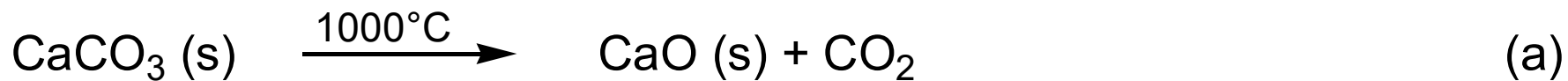
Umwandlung in konzentrierte Lösungen von LiCl; Kristallisation von reinem LiCl



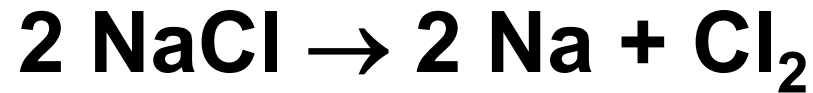
Elektrolyse in einer LiCl/KCl (52/48 w%) Schmelze:



# Solvay-Verfahren



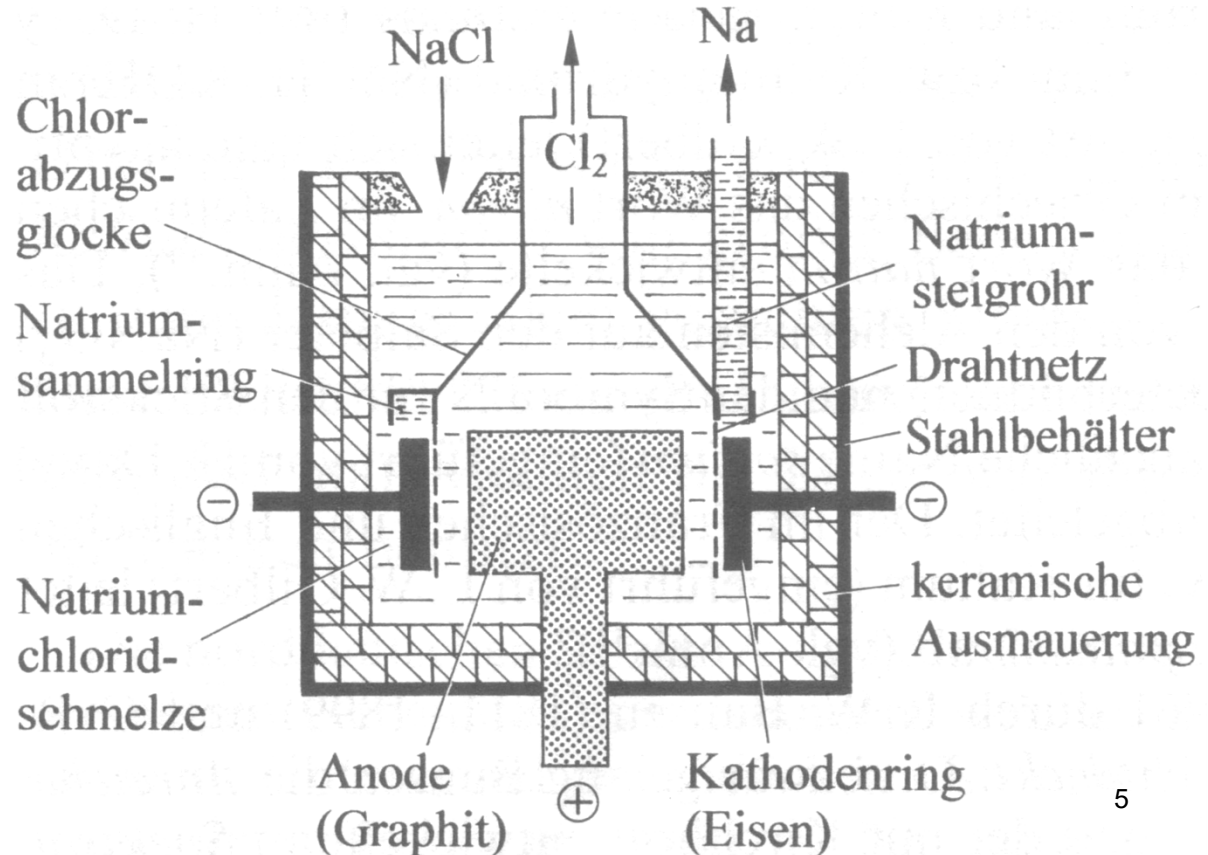
## Darstellung von Natrium



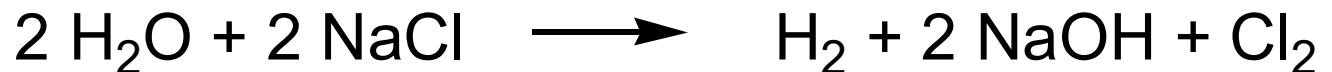
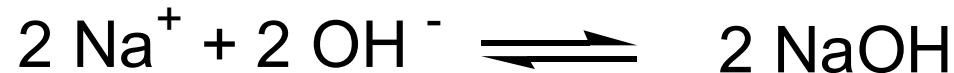
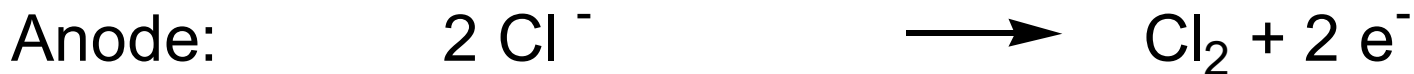
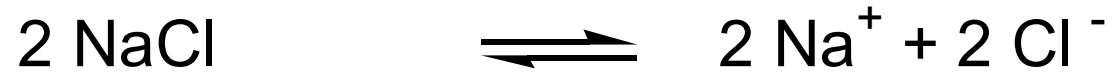
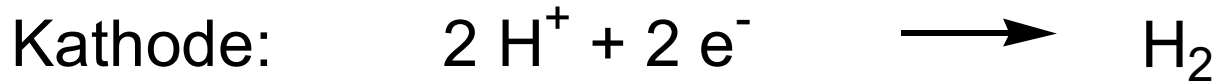
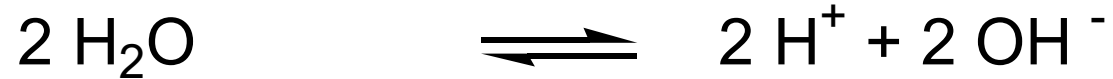
### Schmelzflusselektrolyse (Downszelle):



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: $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	a) Schmelzflusselektrolyse von $\text{MgCl}_2$ b) chemisch: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$  $2\text{MgO} + 2\text{CaO} + \text{Si} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ <b>silikothermisches Verfahren</b>
Ca	Carbonate: $\text{CaCO}_3$ ( <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: $\text{CaF}_2$ ( <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)	<b>aluminothermisches Verfahren</b>
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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  !



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

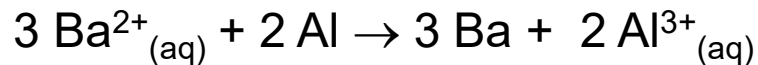
Achtung: Bei Abschätzungen der freien Reaktionsenthalpien mittels tabellierter Redoxpotentiale muss beachtet werden, in welchen Zuständen die beteiligten Redoxpartner vorliegen.

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

Teilreaktion	Reaktion	Redoxpotential* [V]	Enthalpie [kJ mol <sup>-1</sup> ] $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$
$Ba^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ba$	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:

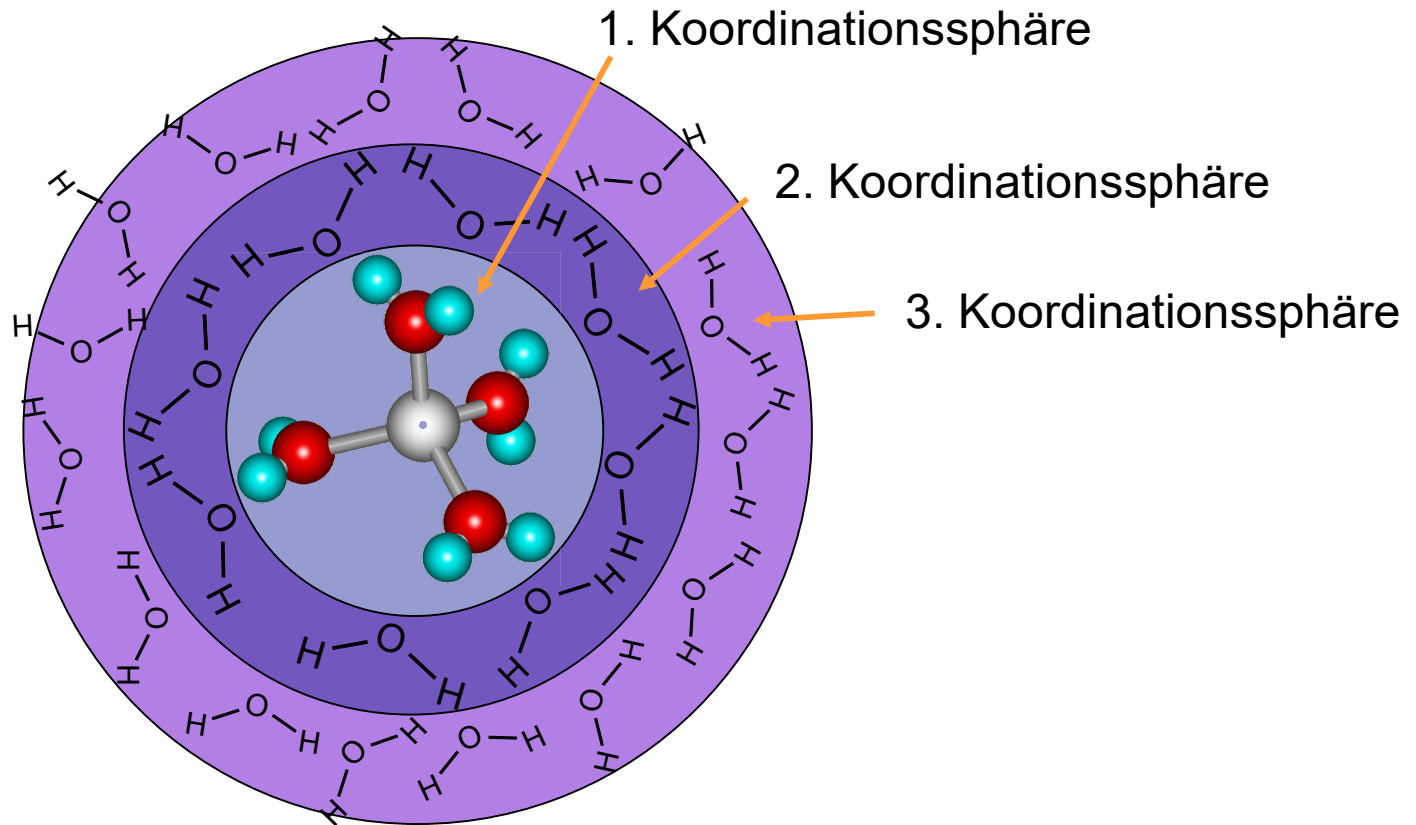


---

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

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

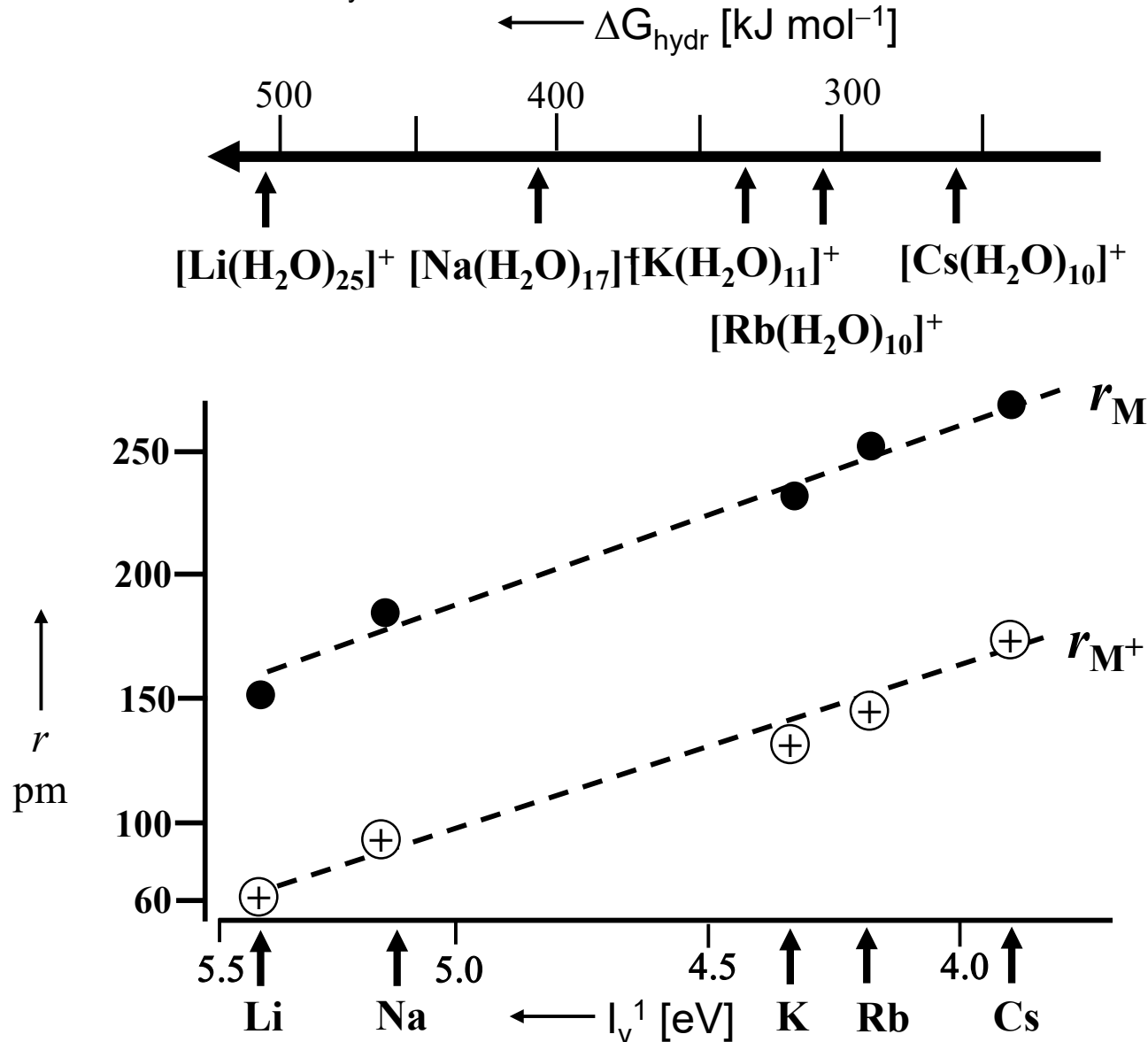
\* 1 eV = 96.5 kJ mol<sup>-1</sup> = 23.1 kcal mol<sup>-1</sup>

*Trend:* Je kleiner das Ionisationspotential (I<sub>v</sub>) desto negativer das Reduktionspotential.

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

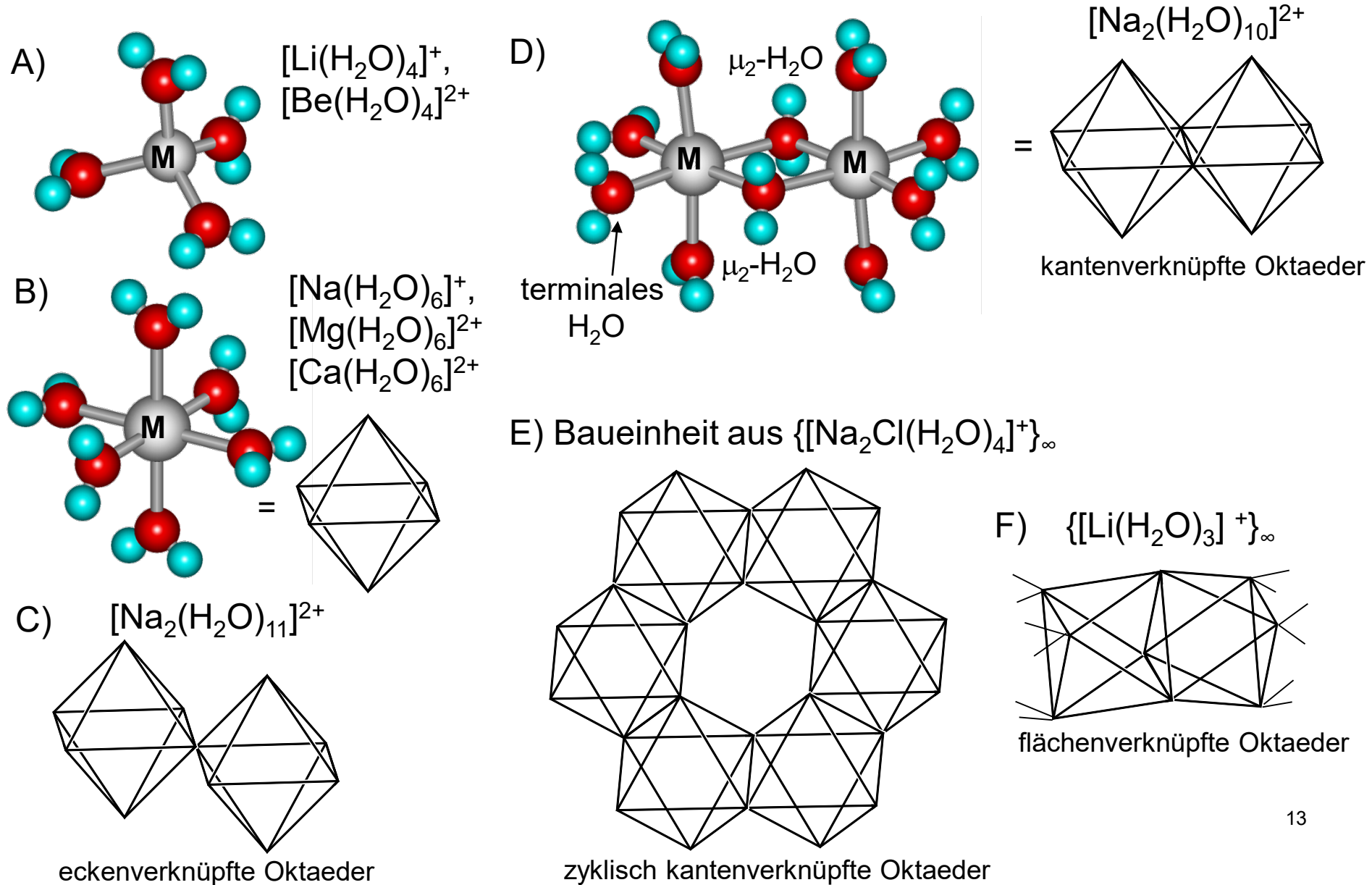
## Reduktionspotential und Solvation

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



# Kristallisation von ionischen Verbindungen aus wässrigen Lösungen: *Hydrate*

Kristallisation  $M_nX_m$  ( $M = \text{Alkali/Erdalkali-Metall}$ ,  $X = \text{Halogenid, CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \dots$ )  
aus wässrigen Lösungen ergibt *Hydrate*.



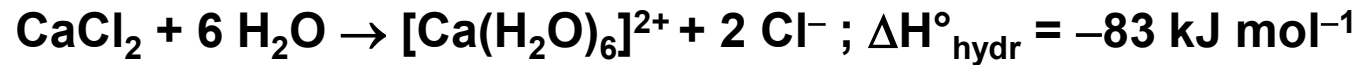
## Verwendung von Hydraten

Erhitzen ergibt unter H<sub>2</sub>O-Abgabe oft die wasserfreien Salze.

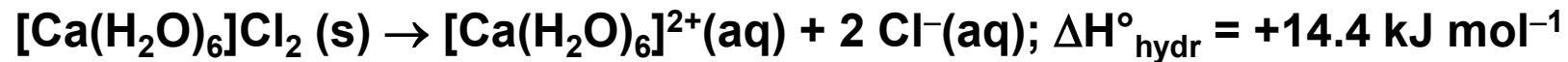
Aber: **[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sub>2</sub> → [MgCl(OH)] + HCl + 5 H<sub>2</sub>O** *Hydrolyse!*

Wasserfreie Salze – besonders von Mg und Ca - werden als **Trockenmittel** verwendet (z.B. MgSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>).

Die Reaktion von CaCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O ist stark exotherm:



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



Mischungen aus Eis und [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> (s) sind *Kältemischungen* (T = -55°C).

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

## Alkali/Erdalkalimetalllösungen

H<sup>+</sup> aus H<sub>2</sub>O Autodissoziation ist «edler» als M<sup>n+</sup> (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.

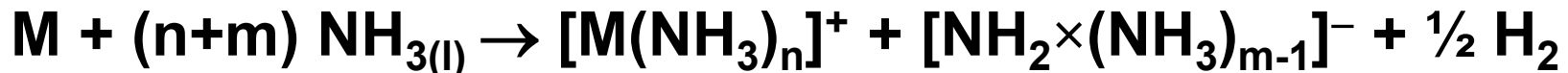
Gute Reduktionsmittel in der Synthesechemie:

- 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 :



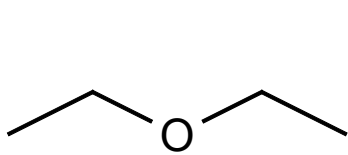


# Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

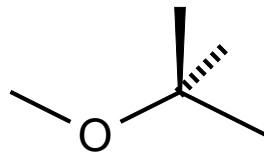
Verwendung von organischen Lösungsmitteln in Reduktionsreaktionen:  
Ether, Glykolether und Kronenether  $\Rightarrow$  Hohe Solvatationsenthalpien für  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ .

- *Je höher die (freie) Solvatationsenthalpie,  $\Delta H_{\text{hydr}}$  ( $\Delta G_{\text{hydr}}$ ), desto höher die Reduktionskraft.*

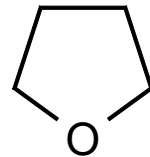
Die Reduktion,  $\text{M} + \text{Sub} \rightarrow [\text{M}^+\text{Sub}^-]$ , verläuft entweder über solvatisierte Elektronen,  $[\text{e}(\text{OR}_2)_m]^-$  oder an der Metalloberfläche nach Adsorption des Substrats (Sub).



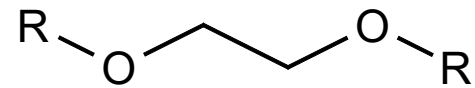
Diethylether



Methyl-tert.butylether

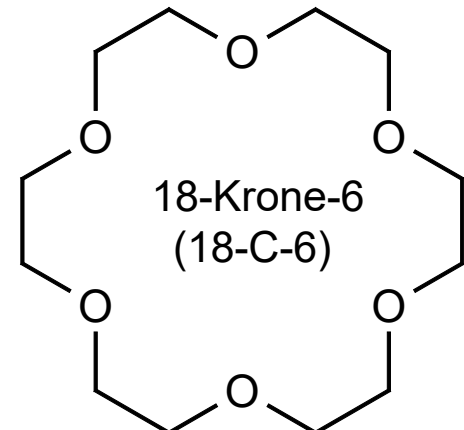
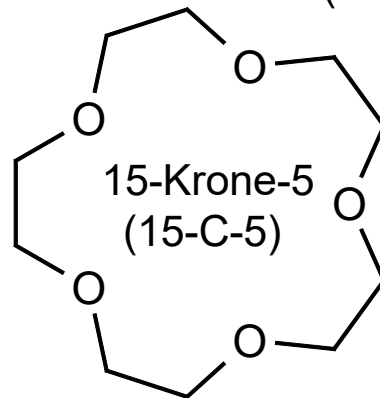
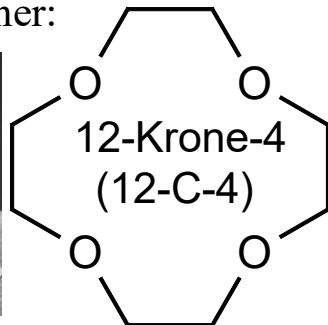
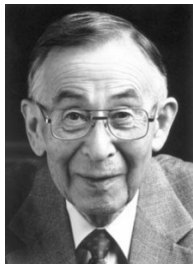


Tetrahydrofuran  
(THF)



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

Hohe Solvationsenthalpie 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.

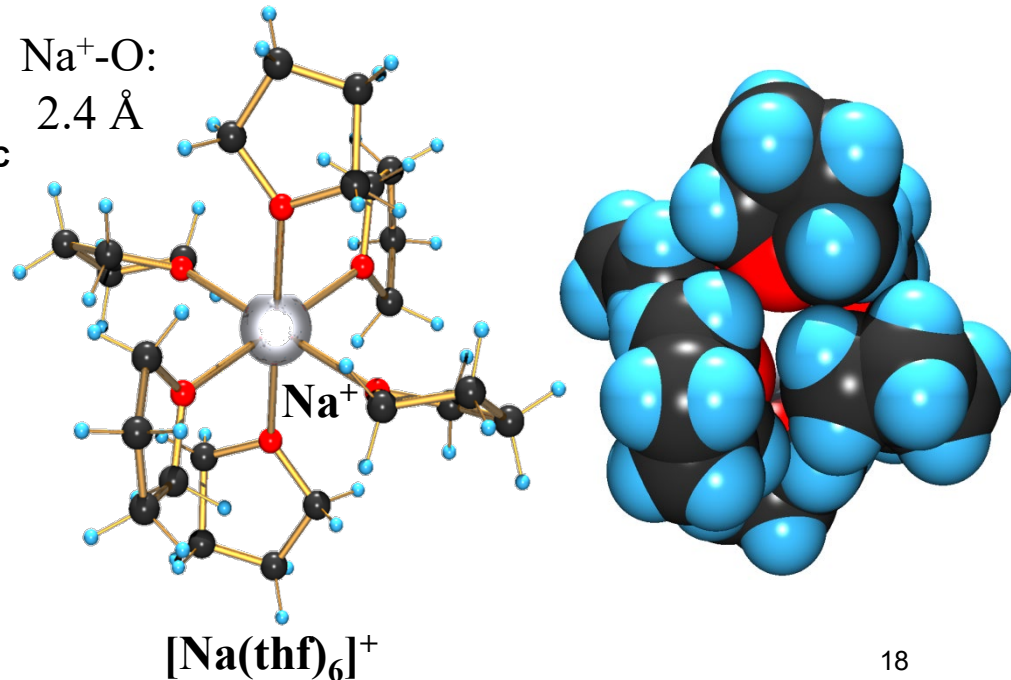
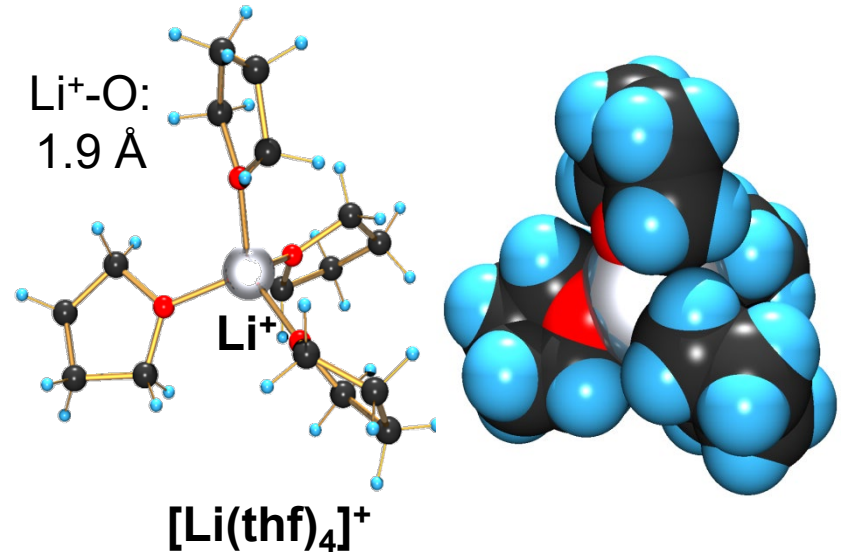
Gegenläufige Effekte:

- Je höhere Koordinationszahl, je höher  $E_{\text{C}}$

aber:

- M-O-Bindungslänge nimmt zu,
- Zunahme repulsiver Wechselwirkungen wegen sterischer Überfrachtung
- Die Solvationsentropie,  $\Delta S_{\text{solvr}}$ , wird stärker negativ.

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



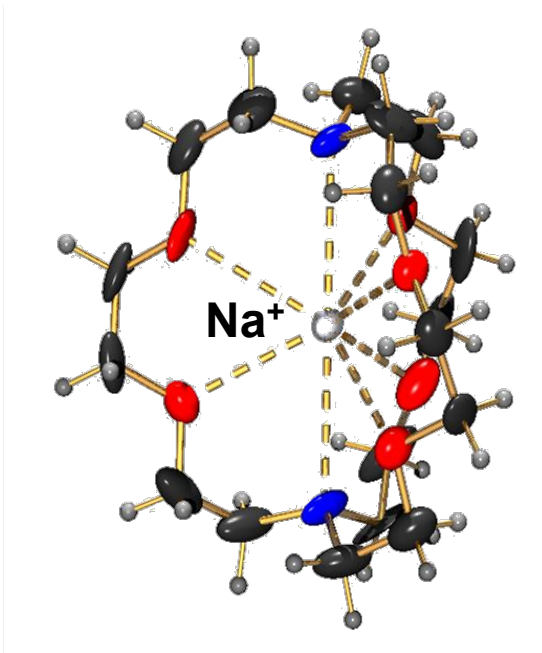
# Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

Strukturelle Präorganisation beeinflusst stark das Redoxpotential.

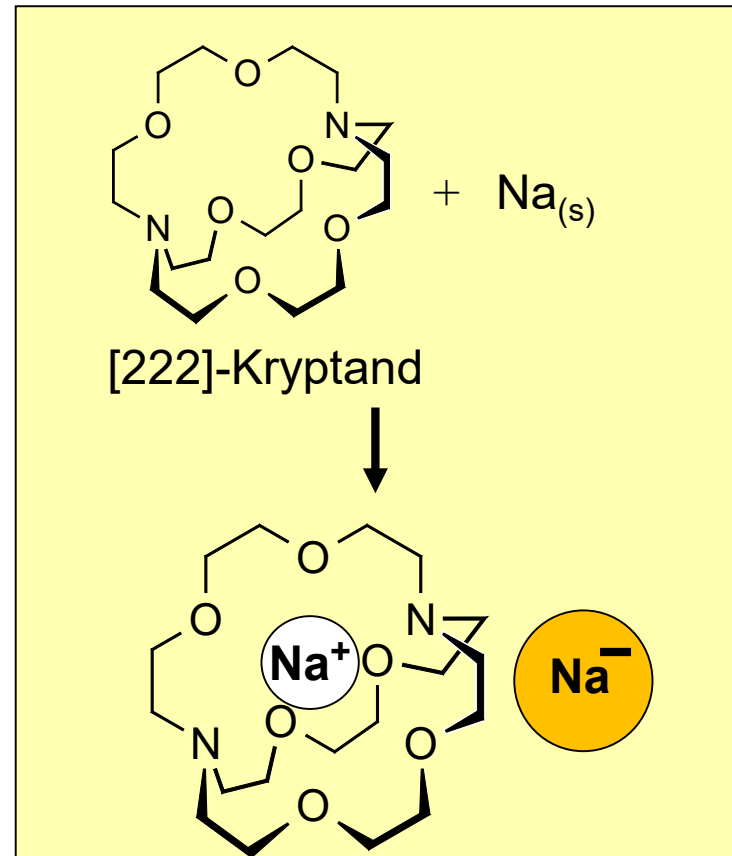
Kryptanden sind für die Komplexierung von Kationen „vorbereitet“:

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

222-Kryptand für  $\text{Na}^+$ -Kationen massgeschneidert;  
bewirkt „Dissoziation“ von Na in  $\text{Na}^+$  und  $\text{Na}^-$ !

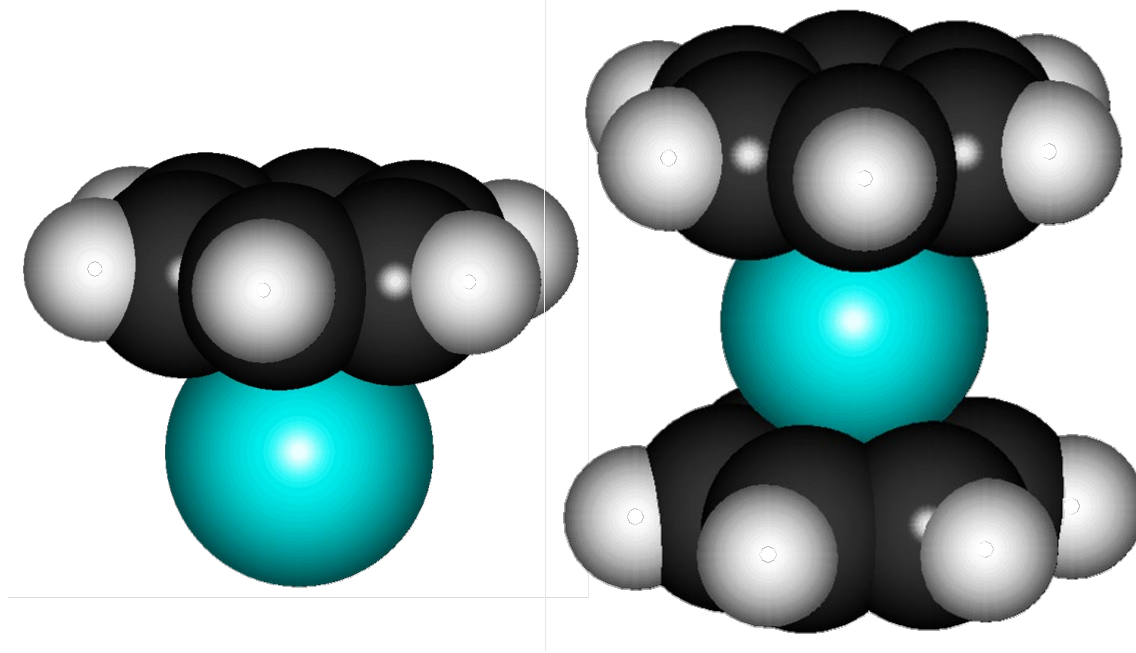


Experimentell bestimmte Struktur  
eines  $[\text{Na}(\text{222-Krypstand})]$ -Kations



# Alkalkationen-Solvatation durch Kohlenwasserstoffe: Aren-Komplexe

Alkalimetallkationen bilden beachtlich stabile *Solvatkomplexe mit Arenen*:



Ion	$r_{M^+}$ [pm]	1:1 Komplex M+-ring [pm]	$\Delta G_{solv}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	2:1 Komplex M+-ring [pm]	$\Delta G_{solv}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>Li<sup>+</sup></b>	60	196	165	212	271
<b>Na<sup>+</sup></b>	95	241	100	248	188
<b>K<sup>+</sup></b>	133	288	80	292	150
<b>Rb<sup>+</sup></b>	148	296	67	303	124

Zum Vergleich:  $\Delta G_{hydr}$  in Wasser [kJ mol<sup>-1</sup>]: Li<sup>+</sup> 510; Na<sup>+</sup> 410; K<sup>+</sup> 338, Rb<sup>+</sup> 313