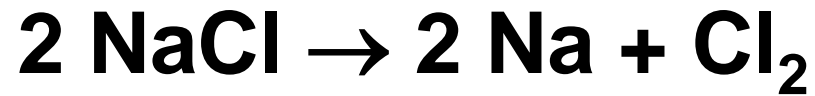
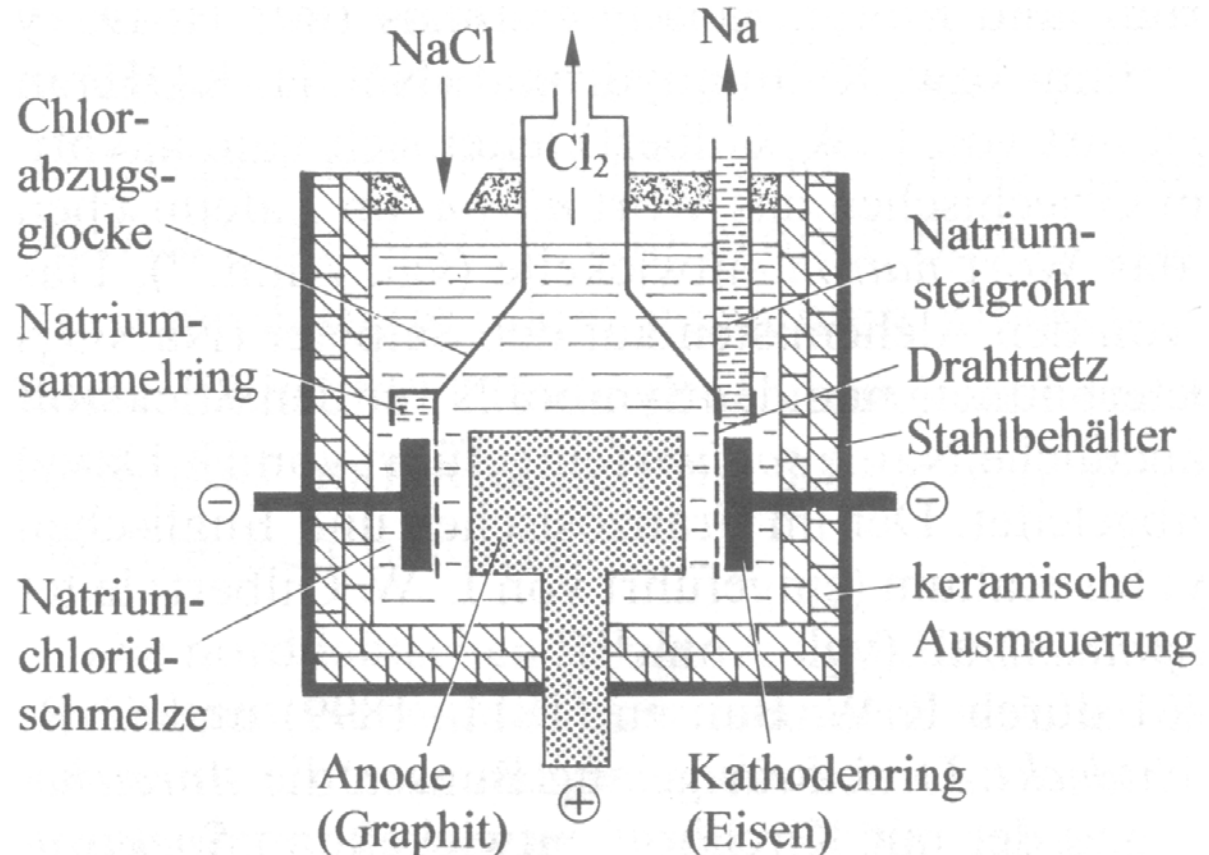


Metalle: Vorkommen und Darstellung von Alkalimetallen

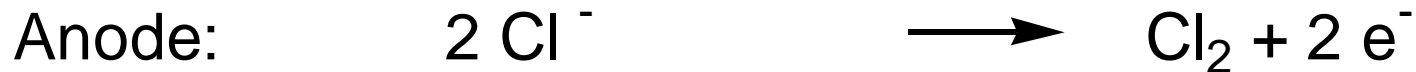
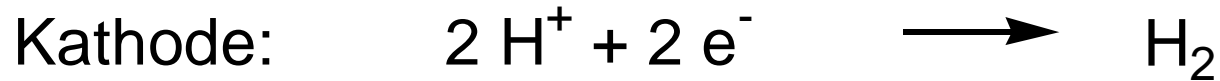
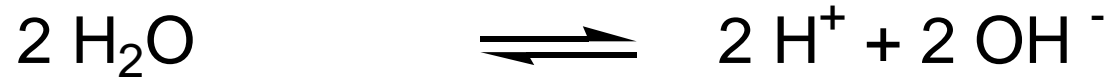
	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Li	Phosphate: $\text{Li}(\text{M}^{2+})[\text{PO}_4]$ Silikate: $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$	Schmelzflusselektrolyse von LiCl
Na	Chlorid: NaCl (<i>Steinsalz</i>) Alumosilikate: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Feldspat)	Schmelzflusselektrolyse von NaCl
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		



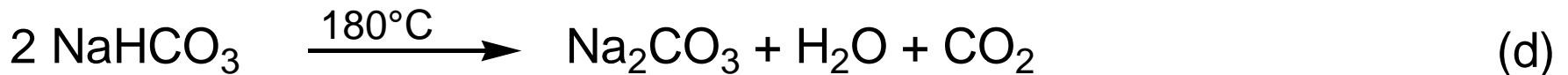
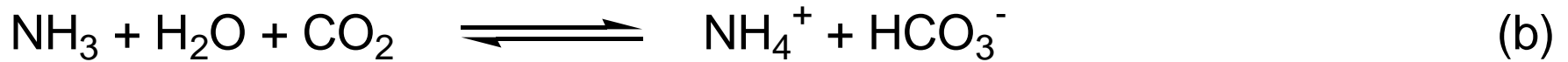
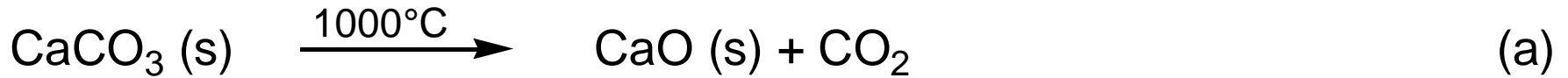
**Schmelzflusselektrolyse
(Downszelle):**



Chloralkali-Elektrolyse



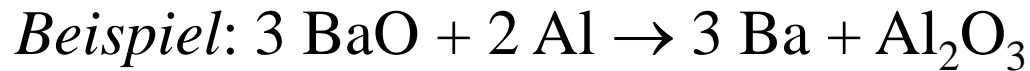
Solvay-Verfahren



Metalle: 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: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$ $2\text{MgO} + 2\text{CaO} + \text{Si} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ <i>silikothermisches</i> 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)	<i>aluminothermisches</i> Verfahren
Ba		

Aluminothermisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen



Berechnung der Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H^\circ$:

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

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

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

$$\Delta_{\text{R}}H^\circ = \mathbf{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

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

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

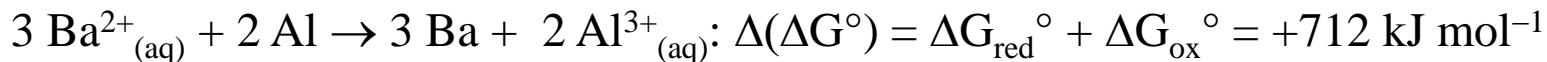
In der Regel sind ΔE° für wässrige Lösungen tabelliert sind, i.e. $M^{n+} = [M(H_2O)_m]^{n+} = M^{n+}(aq)$

Beispiel: Lässt sich Ba durch Al auch in wässriger Lösung reduzieren?

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:



Reaktion 2:



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

Synthese und Reaktionen von Salzen (ionischen Verbindungen)

A) Salzartige Hydride

Direktsynthese aus den Elementen: $M + n/2 H_2 \rightarrow MH_n$

$M = \text{Li} - \text{Cs}; \text{Mg} - \text{Ba}$

Bei der Synthese von LiH und MgH₂ müssen erhöhte Temperaturen und H₂-Drücke angewandt werden bzw. es wird ein Katalysator zugesetzt (z.B. MgI₂ für MgH₂-Synthese).

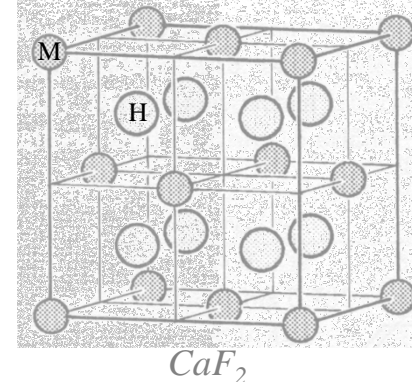
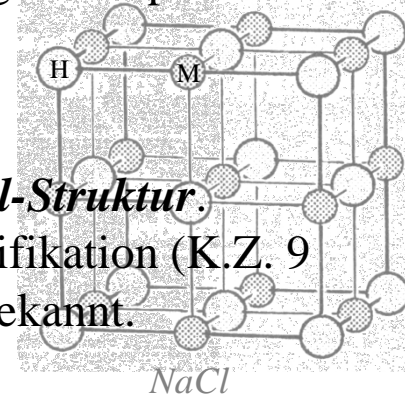
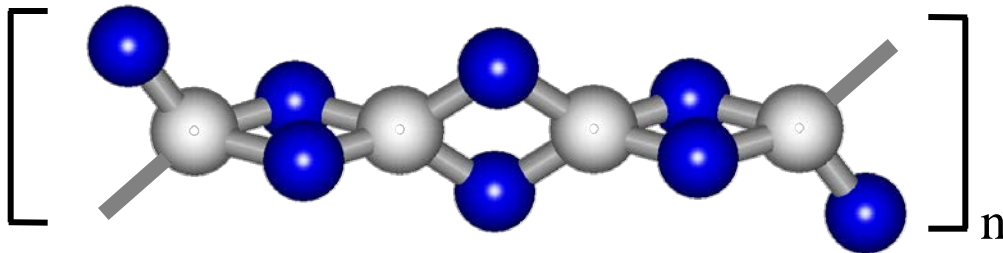
Alle Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle haben relativ kleine Bildungsenthalpien:

$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol⁻¹] : LiH 91, NaH 57, KH 56, RbH 55, CsH 50

Die **Alkalimetallhydride**, MH (M = Li – Cs), kristallisieren mit einer **NaCl-Struktur**.

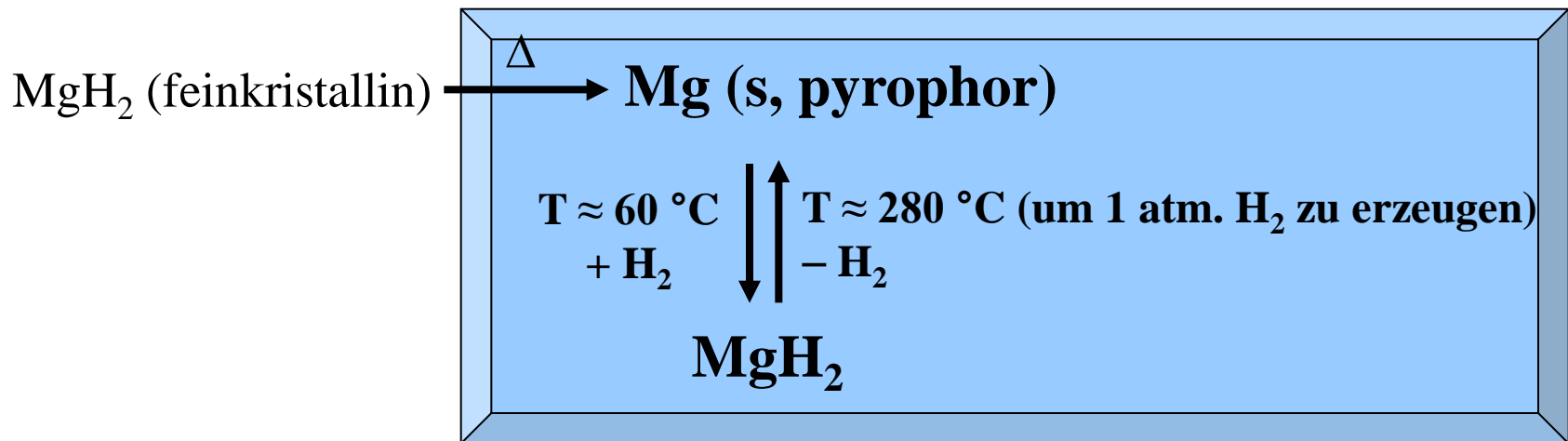
Von den **Erdalkalimetallhydriden** MH₂ (M = Mg – Ba) sind eine α -Modifikation (K.Z. 9 an M²⁺ und 4/5 an H⁻) und β -Modifikation mit **Fluorit (CaF₂)-Struktur** bekannt.

Ausnahme: BeH₂ ($\Delta_f H^\circ \approx 0$ kJ mol⁻¹) hat eine **Kettenstruktur** in der alle Be- und H-Atome über **3-Zentren-2-Elektronenbindungen** verknüpft sind (siehe \Rightarrow Borane).



Salzartige Hydride: MgH₂ als H₂-Speichermaterial

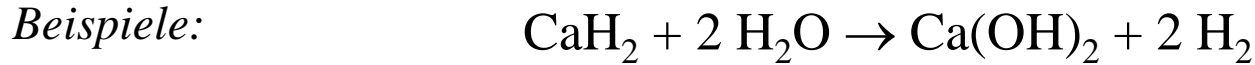
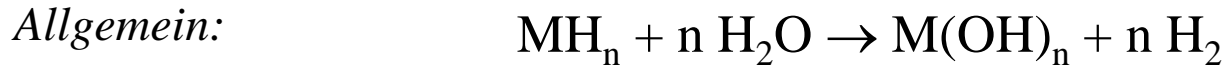
Wegen ihrer kleinen Bildungsenthalpien zersetzen sich Alkali/Erdalkalihydride leicht. Diese Eigenschaft ist interessant für die H₂-Speicherung.



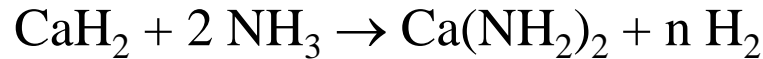
7.7 Gewichts% H₂ \Leftrightarrow 9'000 kJ kg⁻¹

Salzartige Hydride: Reaktivität

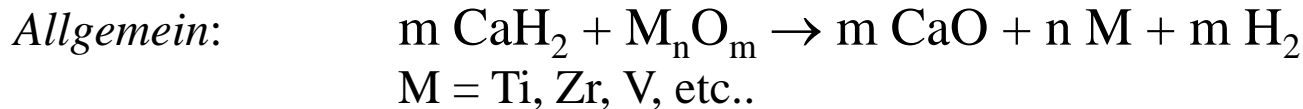
Salzartige Hydride reagieren exotherm mit protischen Verbindungen unter H₂-Entwicklung:



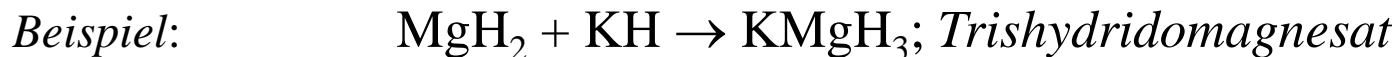
1 kg CaH₂ liefert 1 m³ H₂. CaH₂ dient als Trockenmittel für Gase und organische Lösungsmittel.



Hydride werden auch als Reduktionsmittel in der Metallurgie (*Hydrimet-Verfahren*) eingesetzt:

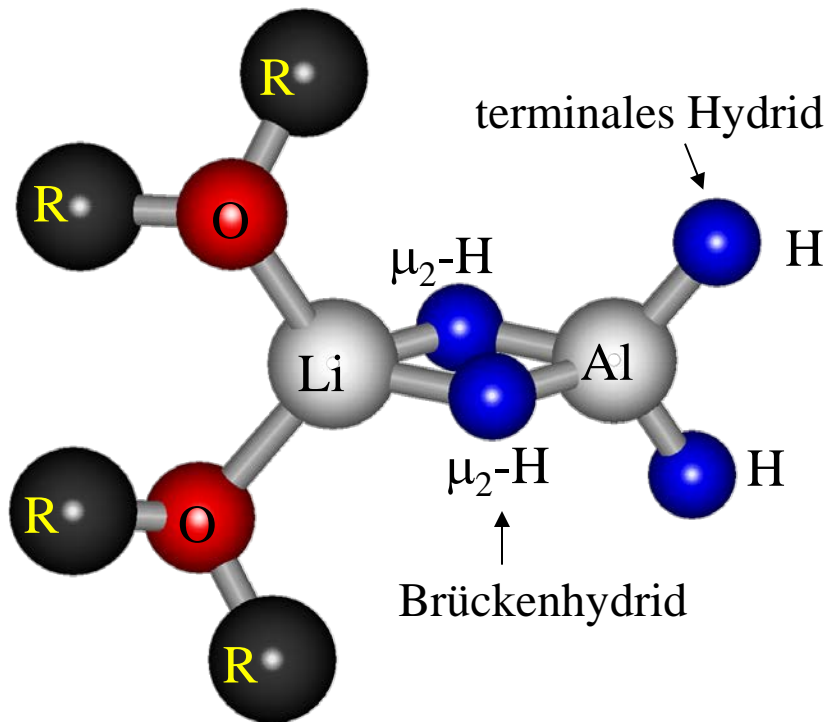


Ternäre (allgemein: multinäre) Hydride sind leicht durch Reaktion verschiedener Hydride zugänglich, die oft verbesserte Löslichkeitseigenschaften und höhere Reaktivität aufweisen:



Salzartige Hydride: $\text{Li}(\text{AlH}_4)$

LiAlH_4 ist extrem reaktiv und in Diethylether als *Kontaktionenpaar* $\{ (\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}[\text{AlH}_4] \}$ löslich:

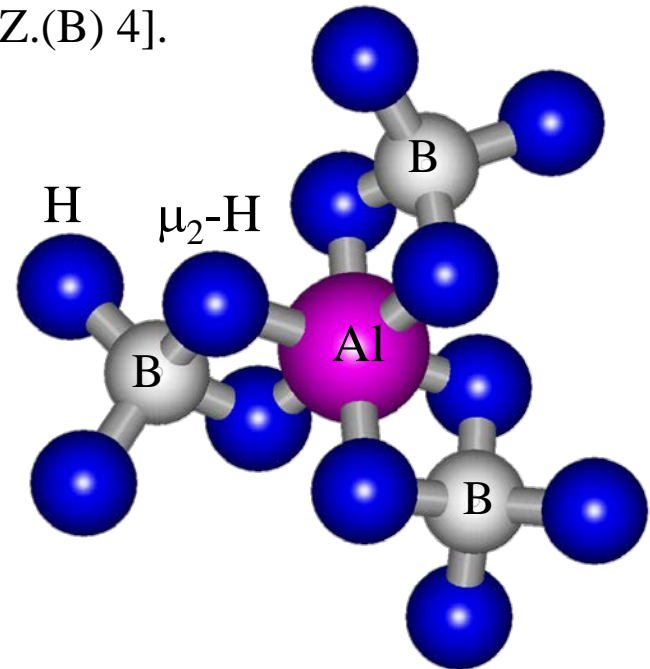


R = Alkylgruppe wie Et, Pr, Bu, etc

Bemerkungen:

Die Bindung zwischen dem *Brücken-Hydrid* $\mu_2\text{-H}$ und Li^+ ist am besten als ionische Wechselwirkung, $\text{Li}^+\text{-H}^-$, zu beschreiben (vgl. dazu echte $3\text{Z-}2\text{e}$ -Bindungen in Boranen B-H-B).

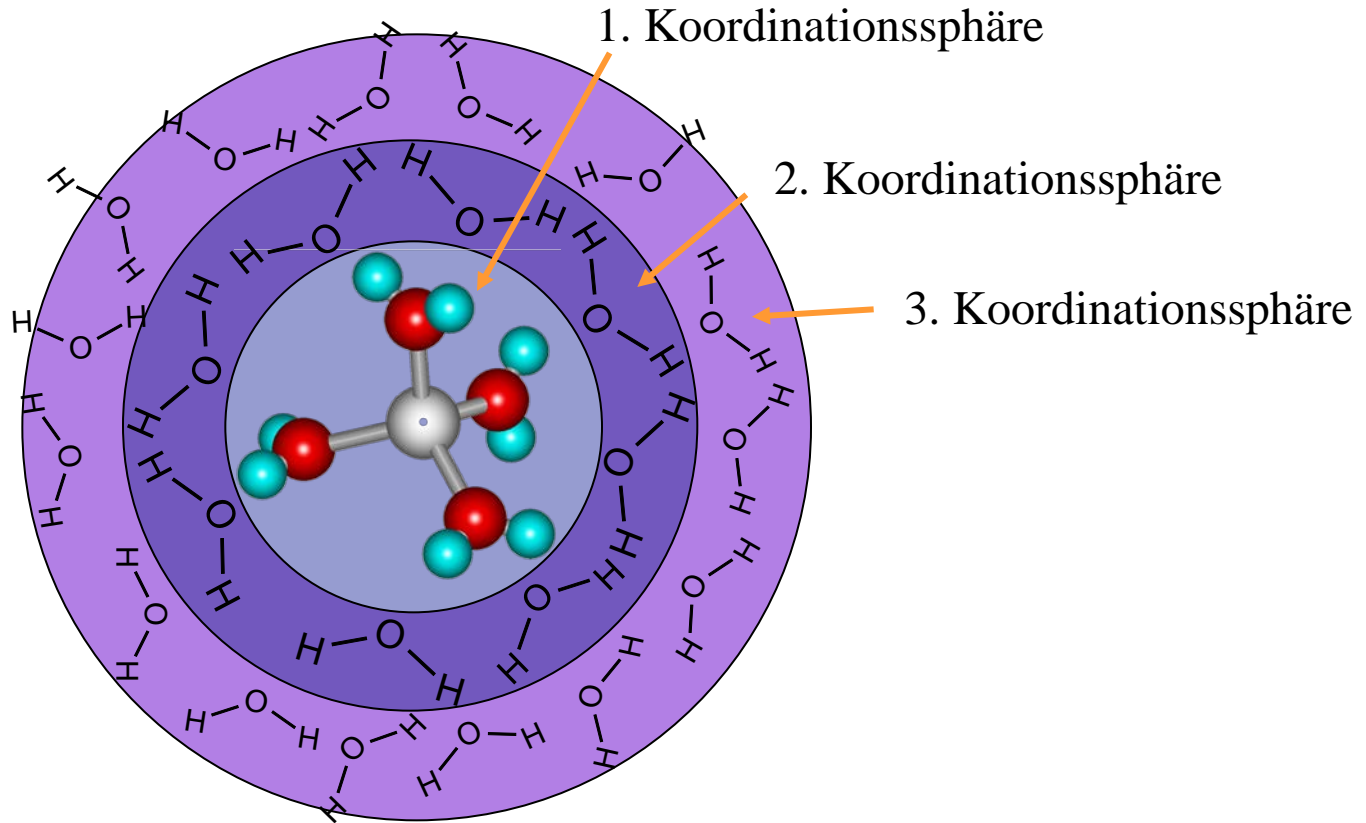
Dieser Koordinationstyp von $(\text{AlH}_4)^-$ und $(\text{BH}_4)^-$ Ionen an Metallkationen wird häufig beobachtet; z.B. in $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, das als $\text{Al}^{3+} \times 3 \text{BH}_4^-$ beschrieben werden kann [K.Z.(Al) 6, K.Z.(B) 4].



Lösungen von ionischen Verbindungen

Ionische Verbindungen lösen sich meist gut in polaren Lösungsmitteln. Dazu muss die Solvationsenergie ausreichend hoch sein, um die Gitterenergie zu kompensieren.

Die Solvation von Kationen ist ein komplexes Phänomen:



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

(Näheres wird in der Vorlesung Anorganische Chemie II (W. Koppenol besprochen).

Reduktionspotentiale der Alkalimetalle

Reduktionspotentiale einiger Alkali- und Erdalkalimetalle in wässriger Lösung bei pH = 1

Ox + e ⁻	→ Red	ΔE° [v]	Iv [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- und Erdalkalimetalle sind *unedele Metalle*, d.h sie sind *stark reduzierend*.

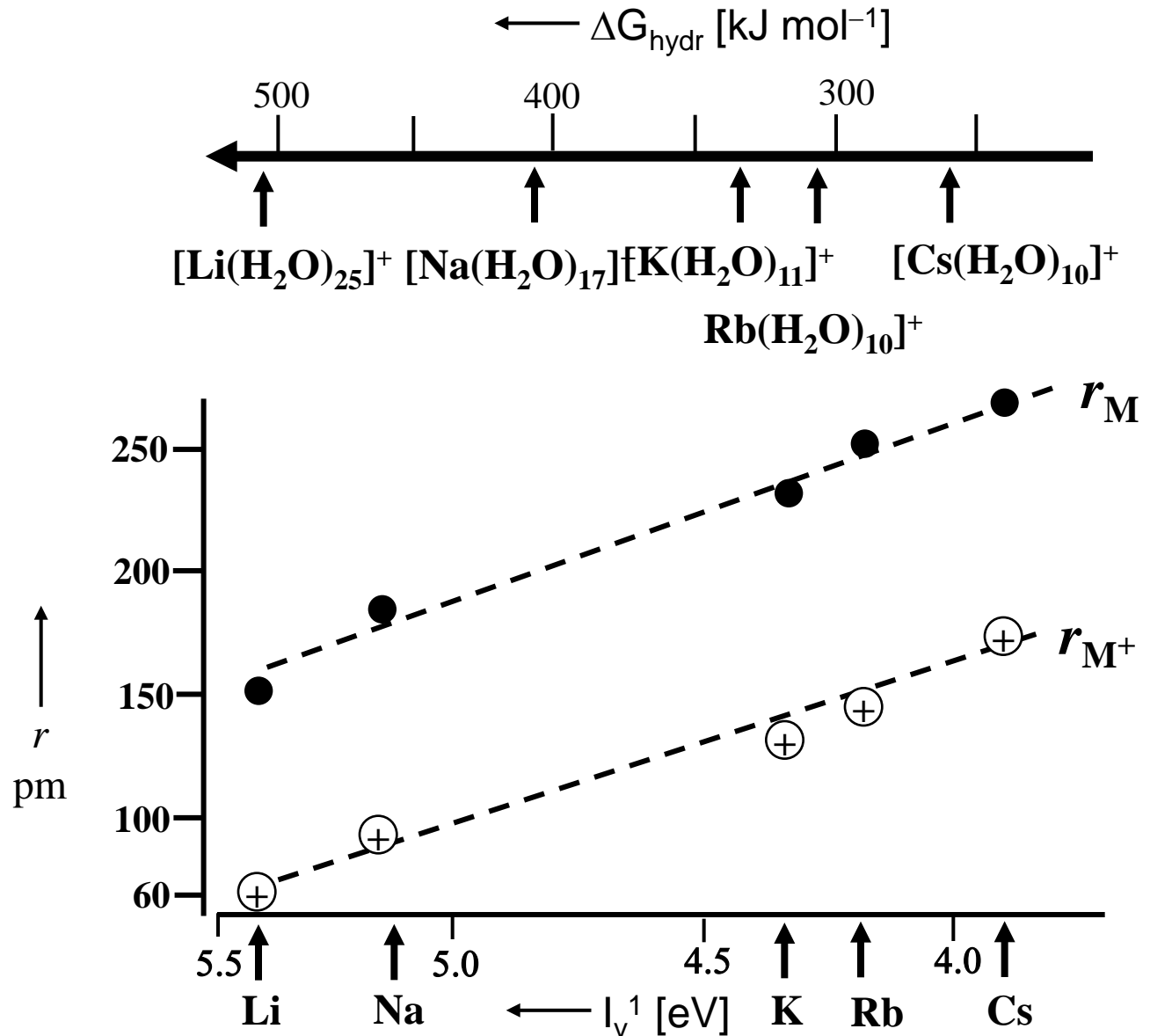
* 1 eV = 96.5 kJ mol⁻¹ = 23.1 kcal mol⁻¹

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

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

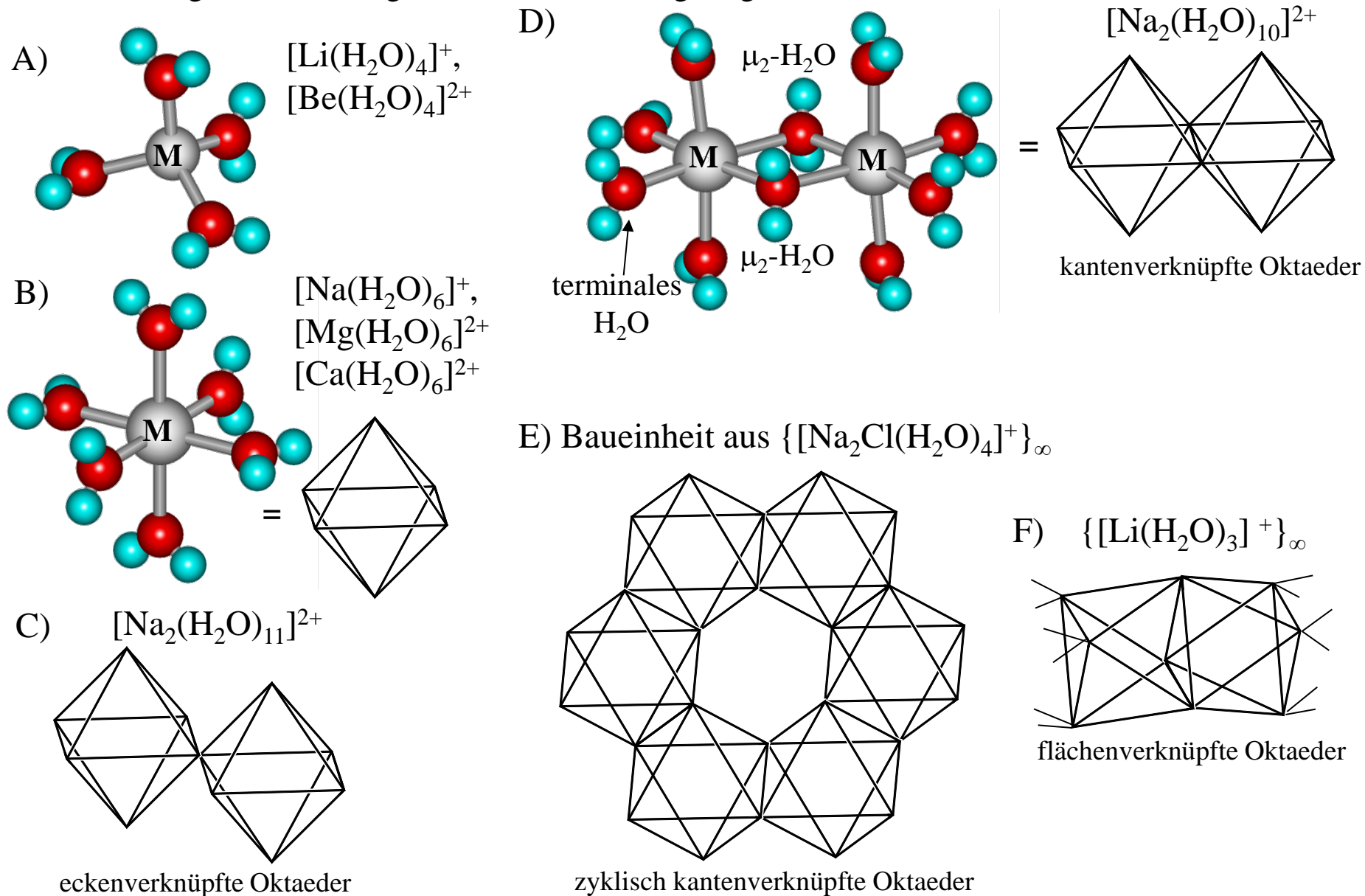
Reduktionspotential und Solvation

Redoxpotentiale sind *thermodynamische Grössen* ($\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$) und bestimmen den *Energieunterschied* zwischen *End- und Ausgangszustand*. Die *Solvationsenergien*, ΔG_{hydr} , der an Redoxreaktionen beteiligten Ionen sind von fundamentaler Bedeutung.



Kristallisation von ionischen Verbindungen aus wässrigen Lösungen: Hydrate

Bei der Kristallisation von Alkali/Erdalkalisalzen M_nA_m (M = Metall, A = Halogenid, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...) aus wässrigen Lösungen werden *Hydrate* erhalten, die je nach Kristallisationsbedingungen verschiedene Zusammensetzungen haben. Einige Bausteine sind hier gezeigt:

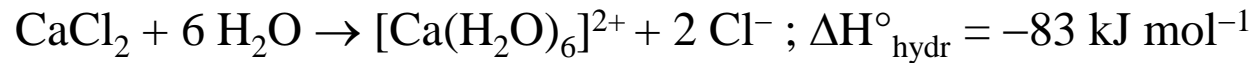


Verwendung von Hydraten

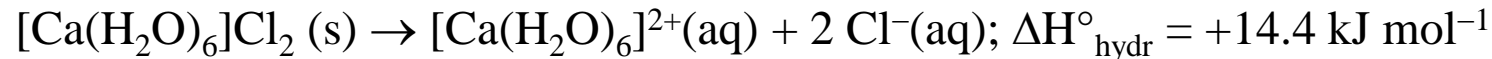
Beim Erhitzen lassen sich die Hydrate der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle unter H_2O -Abgabe z.T. in die wasserfreien Salze überführen. Bei $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\text{Cl}_2$ tritt beim Erwärmen *Hydrolyse* auf: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{MgCl}(\text{OH})] + \text{HCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$

Wasserfreie Salze – insbesondere von Mg und Ca- werden als *Trockenmittel* verwendet (z.B. MgSO_4 , CaCO_3 , CaCl_2).

Die Reaktion von CaCl_2 mit H_2O ist stark exotherm:



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



Daher verwendet man Mischungen aus Eis und $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 (\text{s})$ als *Kältemischungen* ($T = -55^\circ\text{C}$).

Ausserdem wird es als Frostschutzmittel in Bereichen eingesetzt, in denen NaCl nicht mehr wirksam ist ($T < -10^\circ\text{C}$).

Alkali/Erdalkalimetalllösungen

Wasser eignet sich nicht als Lösungsmittel für Reduktionsreaktionen mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen, da die H^+ -Protonen aus der Autodissoziation des H_2O sofort zu H_2 reduziert werden würden und Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide entstehen.

Dagegen lassen sich Alkali/Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak (Sdp. $-33\text{ }^\circ\text{C}$) unter Entstehung von *Ammoniakaten* auflösen. Als Gegenanionen entstehen *solvatisierte Elektronen*:



solvatisierte Elektronen:

grosse Radien: 300 – 340 pm

⇒ geringe Dichte der Lösungen

leichte Anregbarkeit ($\lambda \approx 1500\text{ nm}$)

⇒ leuchtend blaue Farbe

hohe Beweglichkeit

⇒ elektrische Leitfähigkeit

ungepaarter Elektronenspin

⇒ Paramagnetismus

Alkali/Erdalkalimetalllösungen in Ammoniak

Solvatisierte Elektronen treten nur in verdünnten Lösungen auf.

Bei höheren Konzentrationen liegen komplizierte Gleichgewichte vor zwischen

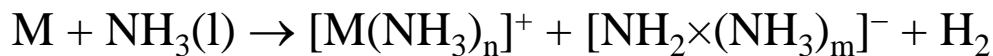
engen Ionenpaaren: $\{[M(NH_3)_n]^+ [e(NH_3)_m]^- \}$,

und Aggregaten:

$\{[M(NH_3)_k]^+ [e(NH_3)_l]^- \}$, $\{[M(NH_3)_k]_2^+ [e_2(NH_3)_l]^- \}$ mit *solvatisierten Elektronenpaaren*.

Diese konzentrierten Lösungen sind metallisch-bronzefarben.

Bei höheren Temperaturen oder Zusatz eines Katalysators (Übergangsmetallsalze) erfolgt eine exotherme Zersetzung zu solvatisierten Metallamiden, $[M(sol)]^+[NH_2(sol)]^-$:



Der Zustand der gelösten Elektronen $\{[M(NH_3)_n]^+ + [e(NH_3)_m]^- \}$ ist also *metastabil* und die Zersetzung zu Amiden ist *kinetisch gehemmt* (wegen der hohen N-H-Bindungsenergie).

Die Lösungen von Alkali/Erdalkalimetallen in Ammoniak sind geeignete Reduktionsmittel in der Synthesechemie, da die Reduktionskraft der solvatisierten Elektronen hoch ist und in flüssiger Phase gearbeitet werden kann, in der die Reaktionspartner homogen verteilt sind.

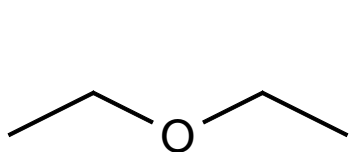
Statt Ammoniak können auch einige Amine, NR_3 , verwendet werden.

Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

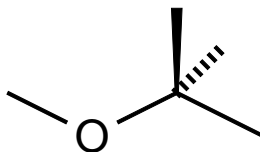
Aus praktischen Gründen wird in vielen Reduktionsreaktionen mit Alkalimetallen (besonders Li, Na) ein organisches Lösungsmittel verwendet. Geeignet sind besonders Ether, Glykolether und Kronenether, in denen Li^+ , Na^+ hohe Solvationsenthalpien haben.

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

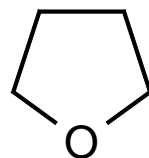
Die Reduktion, $\text{M} + \text{Sub} \rightarrow [\text{M}^+\text{Sub}^-]$, verläuft entweder über solvatisierte Elektronen, $[\text{e}(\text{OR}_2)_m]^-$ oder an der Metalloberfläche nach Absorption des Substrats (Sub).



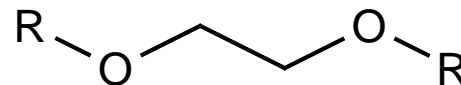
Diethylether



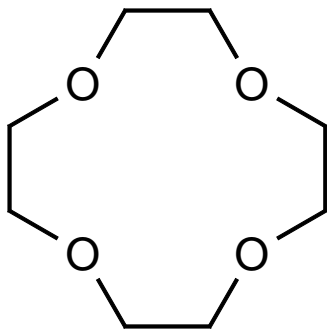
Methyl-tert.butyllether



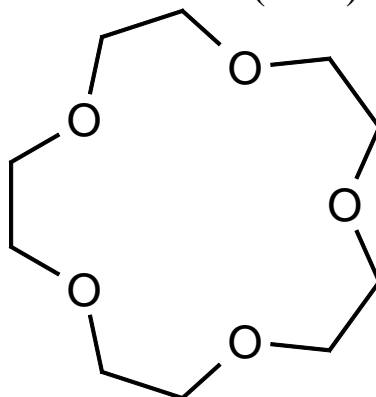
Tetrahydrofuran
(THF)



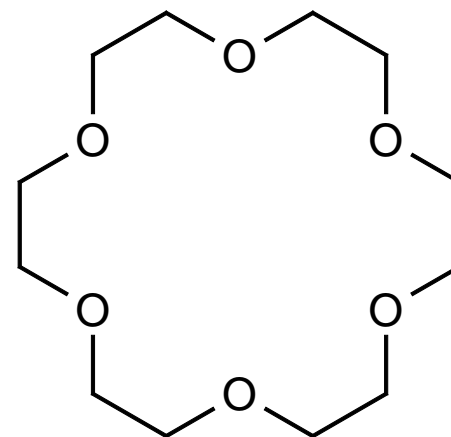
Oligo(glykol)ether



12-Krone-4
(12-C-4)



15-Krone-5
(15-C-5)



18-Krone-6
(18-C-6)

Kronenether:

Alkalimetalle als Reduktionsmittel: Ether-Komplexe

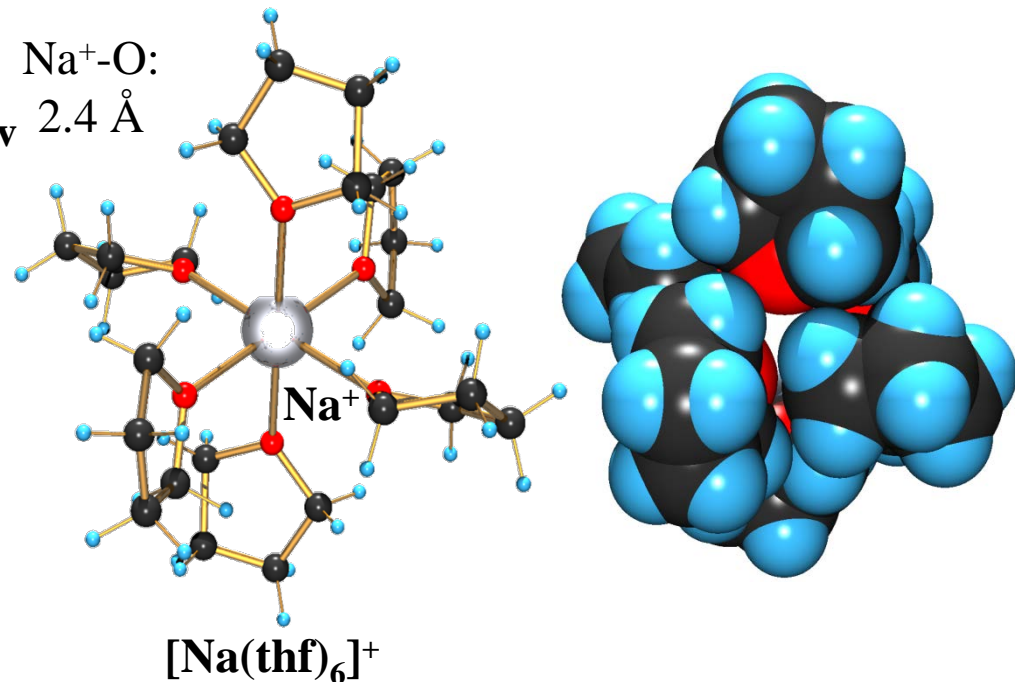
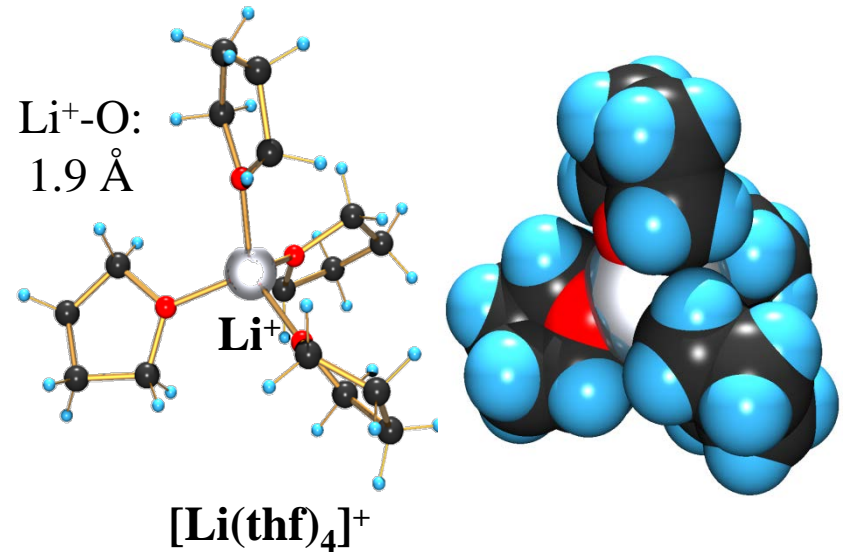
Die M-O-Bindung in $[M(OR_2)_m]^+$ ist hochpolar (ionisch) und beruht auf der Coulomb-Energie, $E_C \sim 1/r$. Das kleine Li^+ -Ion ($r_{M^+} = 76 \text{ pm}$) wird von vier Ethermolekülen (z.B. THF) solvatisiert. Die Solvationsenthalpie ist wegen der kurzen Li-O-Bindung hoch.

Die grösseren Alkalikationen (z.B. Na^+ : ($r_{M^+} = 102 \text{ pm}$)) werden von sechs THF-Molekülen solvatisiert.

Aber:

- Die M-O-Bindungslänge nimmt zu,
- Die repulsiven Wechselwirkungen nehmen wegen sterischer Überfrachtung zu
- Die Solvationsentropie, ΔS_{solv} , wird stärker negativ.

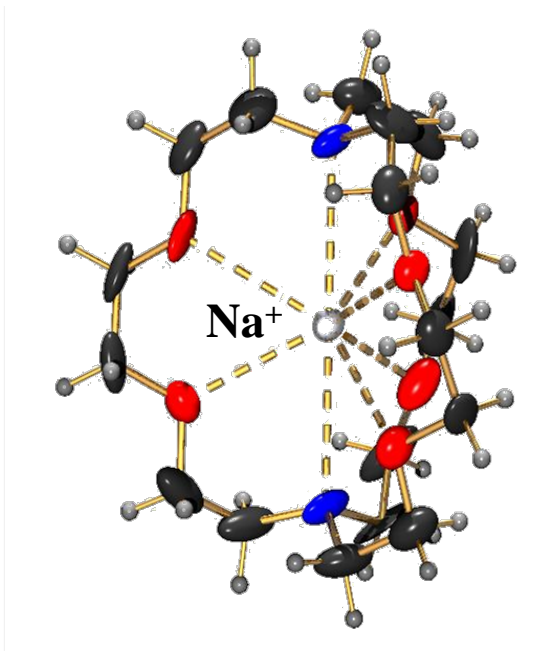
⇒ Daher wird ΔG_{hydr} [kJ mol^{-1}] weniger negativ und die Reduktionskraft von Na sinkt.



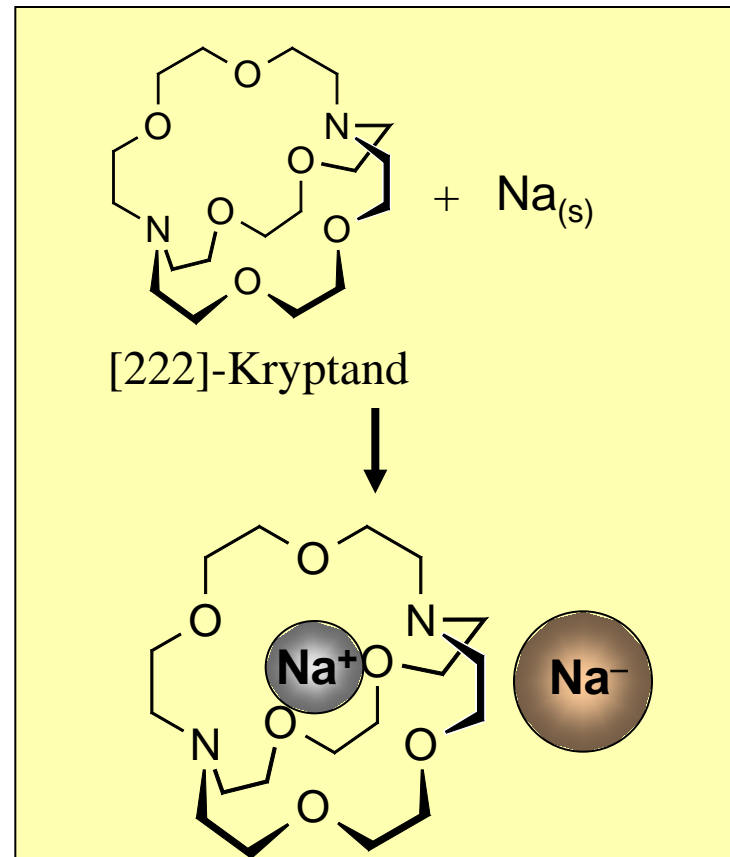
Durch *strukturelle Präorganisation* kann das Redoxpotential stark beeinflusst werden: Kryptanden sind hervorragend geeignet, um diese Effekte zu studieren, da sie für die Komplexierung von Kationen „vorbereitet“ sind und das Alkaliatom vollständig umhüllen.

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

Mit dem für Na^+ -Kationen massgeschneiderten 222-Kryptand gelingt sogar die „Dissoziation“ von Na in Na^+ , Na^- !

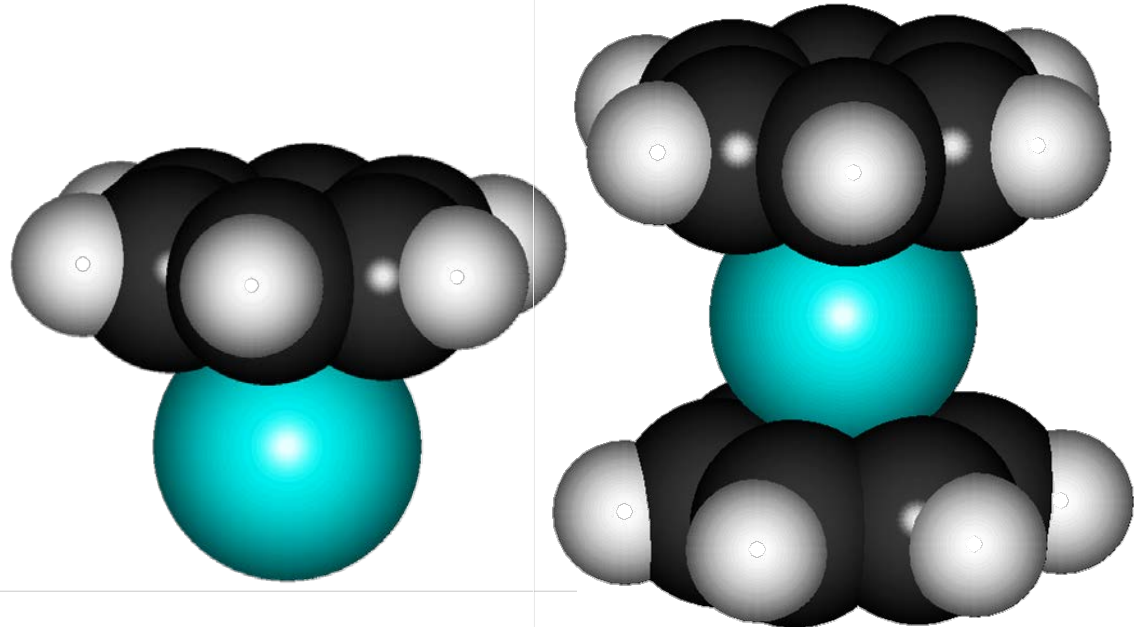


Experimentell bestimmte Struktur eines $[\text{Na}(\text{222-Kryptand})]^+$ -Kations



Alkalikationen-Solvatation durch Kohlenwasserstoffe: Aren-Komplexe

Alkalimetallkationen bilden beachtlich stabile *Solvatkomplexe mit Arenen*:



Ion	r_{M^+} [pm]	ΔG_{hydr} [kJ mol ⁻¹]	1:1 Komplex M+-ring [pm]	ΔG_{hydr} [kJ mol ⁻¹]	2:1 Komplex M+-ring [pm]	ΔG_{hydr} [kJ mol ⁻¹]
Li ⁺	60	510	196	165	212	271
Na ⁺	95	410	241	100	248	188
K ⁺	133	338	288	80	292	150
Rb ⁺	148	313	296	67	303	124