



Vergleichende Chemie der Alkalimetalle

Judith Backhaus, WS 98/99; Franziska Huttner, WS 14/15

Gliederung

1	Vorkommen und Häufigkeit	2
2	Physikalische und chemische Eigenschaften	2
2.1	Physikalische Eigenschaften	2
2.2	Chemische Reaktivität.....	3
3	Verbindungen der Alkalimetalle.....	4
3.1	Ionische Salze - Carbonate, Sulfate und Halogenide	4
3.2	Binäre Verbindungen - Oxide und Hydroxide	4
3.2.1	Reaktion mit Luft - Oxide	4
3.2.2	Reaktion mit Wasser - Hydroxide.....	4
3.2.3	Reaktion mit den Halogenen - Halogenide:	5
4	Verwendungsmöglichkeiten der Alkalimetalle	6

Einstieg 1: *Wie man schon als kleines Kind lernt, löscht die Feuerwehr Brände mit Wasser. Aber dies ist nicht immer sinnvoll. Im Internet habe ich ein Video mit dem Titel "brennendes Wasser" gefunden, dabei "entzündet" Wasser Kalium, wenn es damit in Berührung kommt. Über die Inhalte dieses Beitrages kann man erfahren, wieso Wasser "brennen" kann, obwohl man es doch üblicherweise als Löschmittel benutzt.*

Einstieg 2:

Abb. 1: arabisch „al kalja“

„Alkali“ stammt vom Arabischen „al kalja“ (Abb. 1) ab und meint die Asche von See- und Strand-Pflanzen, die beim Auslaugen Soda liefert. Das gleiche Wort wurde auch für die

Asche von Land-Pflanzen verwendet, diese liefert jedoch beim Auslaugen Pottasche. Zum ersten Mal wurden diese beiden Stoffe 1796 durch M. H. Klaproth unterschieden. Natrium und Kalium sind also die am längsten bekannten Alkalimetalle. Das Lithium (gr. lithos, der Stein) wurde erst 1817 entdeckt. Die Elemente Rubidium und Cäsium wurden 1860/61 durch Robert Bunsen und Gustav Robert Kirchhoff im Dürkheimer Mineralwasser durch Spektral-Analyse entdeckt (lat. rubidus = dunkelrot; lat. caesius = himmelblau). Das Francium wurde 1939 von der Französin M. Perey entdeckt und nach ihrem Vaterland benannt.

1 Vorkommen und Häufigkeit

Natrium ist mit 2,64% der Erdkrinde das 6. häufigste Element. Danach folgen Kalium mit 2,4% und Lithium. Die schwereren Alkalimetalle Rubidium, Cäsium kommen nur in Spuren vor ($10^{-5}\%$ bzw. $7 \cdot 10^{-7}\%$). Das schwerste Alkalimetall Francium kommt nur in Zerfallsreihen vor.

Natrium und **Kalium** kommen vor allem in großen Salzlager-Stätten vor, die entstanden sind als große Meeresteile verdunsteten (Dauer ca. 100.000 Jahre). Dabei schieden sich die verschiedenen Salze gemäß ihrer Konzentration und Löslichkeit bei den verschiedenen Temperaturen des Sommers und Winters ab. Zuerst fällt das schwerlösliche Calciumcarbonat CaCO_3 aus, das daher unter den eigentlichen Salzlagern liegt (Zechsteinkalk). Danach wechseln sich Schichten von NaCl (Abscheiden im Winter) mit CaSO_4 Schichten (Abscheiden im Sommer ab). Danach folgen verschiedene Schichten, bis sich zuletzt die im Wasser besonders leicht löslichen Kalium-Salze abschieden, die durch Sand und Ton bedeckt wurden und so vor einer Wiederauflösung bewahrt wurden. Die wichtigsten Vorkommen befinden sich im Elsass, in Ostdeutschland, am Ural, in Kanada und New-Mexico.

Hinweis Lithium: Aussprache „Litium“, NICHT „Lizium“.
Siehe Schreibweise mit th „Lithium“.

2 Physikalische und chemische Eigenschaften

2.1 Physikalische Eigenschaften

Element	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Dichte [g/cm ³]	Atom-Radius [Å]	Ionen-Radius [Å]	Hydratationsradius [Å]	1. Ionisierungsenergie [eV]	Normal-Potential [V]
Li	180,54	1347	0,543	1,52	0,68	3,4	5,39	-3,045
Na	97,82	881,3	0,968	1,86	0,97	2,76	5,18	-2,714
K	63,6	775,8	0,856	2,27	1,33	2,32	4,43	-2,925
Rb	38	688	1,892	2,48	1,47	2,28	4,18	-2,925
Cs	28	670	1,522	2,65	1,67	2,28	3,89	-2,923
Fr	30	680	-	2,70	1,76	-	3,83	-

Das äußere Erscheinungsbild der Alkalimetalle hängt von ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ab. Diese lassen innerhalb der Haupt-Gruppe folgende Tendenzen erkennen. Die Ionen- bzw. Atom-Radien, sowie die Schmelz- und Siedepunkte nehmen kontinuierlich von den leichteren zu den schwereren Homologen hin ab. Die Dichten der Alkalimetalle sind im Vergleich zu anderen Metallen sehr gering.

Dies macht die Alkalimetalle zu besonders weichen, niedrig schmelzenden Metallen.

2.2 Chemische Reaktivität

Für die chemische Reaktivität ist vor allem die Größe der Elektro-Negativität und die Anzahl der Valenz-Elektronen ausschlaggebend. Die Alkalimetalle besitzen nur 1 Valenz-Elektron, durch dessen Abgabe sie die Edelgas-Konfiguration erreichen können. Daher sind die Ionisierungsenergien der Alkalimetalle besonders niedrig. Mit abnehmender Elektro-Negativität steigt die Reaktivität der Alkalimetalle, d. h. ihre Fähigkeit Elektronen abzugeben. Dies äußert sich in der sinkenden Elektro-Negativität, der fallenden Ionisierungsenergie.

Experiment: Flammen-Färbung

Ziel: Spezifität der Flammen-Färbung durch Alkalimetalle, Anregung und Rückfall der Valenz-Elektronen

Material:

- Brenner, Feuerzeug
- Uhrglas, d= 60 mm
- Spatel, b= 4 mm
- Magnesia-Stäbchen
- Glasstab

Chemikalien:

- **Lithiumchlorid**
CAS-Nr.: 7447-41-8
 Achtung
H302, H315, H319
P302+P352, P305+P351+P338
- **Natriumchlorid**
Kochsalz
CAS-Nr.: 7647-14-5
- **Kaliumchlorid**
CAS-Nr.: 7447-40-7

Durchführung: Zur Vorbereitung bereitet man eine möglichst konzentrierte Lösung des Alkalimetall-Salzes (z. B. LiCl) vor.

Mit Hilfe eines Uhrglases, auf dem sich die konzentrierte Lösung des Salzes befindet, verdampft man mit einem glühenden Magnesia-Stäbchens die Lösung direkt durch die Luftansaug-Schlitze des Brenners in die rauschende Flamme (Abb. 2).

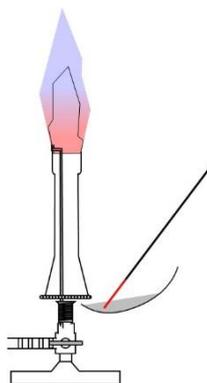


Abb. 2: Versuchsaufbau

Beobachtung: Die Flamme färbt sich je nach Alkalimetall-Salz unterschiedlich.

Folgende Farben sind zu erkennen:

- Lithium: **rot**
- Natrium: **gelb**
- Kalium: **fahl-blau**
- Rubidium: **rubin-rot**
- Cäsium: **himmelblau**

Interpretation: Das Valenz-Elektron der Alkalimetalle wird leicht aus seinem Grund-Zustand durch Energie-Zufuhr in einen energetisch höher liegenden Zustand gehoben. Dies geschieht zum Beispiel durch die Hitze einer Flamme. Beim Zurückfallen in den Grund-Zustand wird Energie in Form von Photonen wieder frei, welche die charakteristischen Farben der Alkalimetalle zeigen.

3 Verbindungen der Alkalimetalle

3.1 Ionische Salze - Carbonate, Sulfate und Halogenide

Ionische Salze der Alkalimetalle sind von nahezu allen Säuren bekannt. Hier sollen nur die Carbonate und Sulfate erwähnt werden:

- **Carbonate:** Porzellan (Li_2CO_3); Soda (Na_2CO_3); Pottasche (K_2CO_3)
- **Sulfate:** Lithiumsulfat; Glaubersalz (Na_2SO_4)

3.2 Binäre Verbindungen - Oxide und Hydroxide

3.2.1 Reaktion mit Luft - Oxide

Mit verschiedener O_2 -Dosierung sind 26 primäre Oxide erhältlich

Elem.	Suboxide						Oxide	Perox.	Hyperoxide		
Li							Li_2O	Li_2O_2			
Na							Na_2O	Na_2O_2		NaO_2	NaNO_3
K							K_2O	K_2O_2		KO_2	KO_3
Rb		Rb_6O	Rb_9O_2				Rb_2O	Rb_2O_2	Rb_2O_3	RbO_2	RbO_3
Cs	Cs_7O			Cs_4O	Cs_{11}O_3	Cs_3O	Cs_2O	Cs_2O_2	Cs_2O_3	CsO_2	CsO_3

Beim Verbrennen an der Luft unter Standard-Bedingungen bilden:

- Lithium das Oxid Li_2O
- Natrium das Natriumperoxid Na_2O_2 (farblos)
- K/Rb/Cs das Hyperoxid MO_2 (gelb)

3.2.2 Reaktion mit Wasser - Hydroxide

Experiment: Reaktion der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium mit Wasser

Ziel: Eigenschaften der Alkalimetalle, Alkalimetalle als Gefahrstoff

Material:

- Pinzette
- Messer
- Filter-Papier
- 3 Petrischalen, d= 100 mm

Chemikalien:

- Spülmittel
- VE-Wasser

- **Phenolphthalein**-Lösung
ethanolisch (Indikator)

w= 1%

CAS-Nr.: 77-09-8



Gefahr

H350, H226, H319, H341
P201, P210, P305+P351+P338,
P308+P313

- **Natrium**

CAS-Nr.: 7440-23-5



Gefahr

H260, H314
EUH014
P233, P231+P323, P280,
P305+P351+P338, P370+P378+P422

- **Kalium**

CAS-Nr.: 7440-09-7



Gefahr

H260, H314
EUH014
P233, P231+P323, P280,
P305+P351+P338, P370+P378+P422

- **Lithium**

CAS-Nr.: 7439-93-2



Gefahr

H260, H314
EUH014
P233, P231+P323, P280,
P305+P351+P338, P370+P378+P422

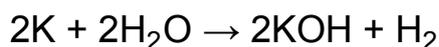
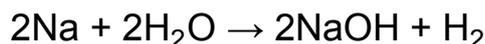
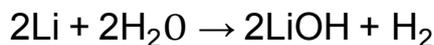
Durchführung: Die drei Petrischalen füllt man gut zur Hälfte mit Wasser und gibt 3 - 5 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und 1 Tropfen Spülmittel zu.

Dann schneidet man von den Alkalimetallen jeweils ein Stück ab, das die Größe eines Würfels mit der Kanten-Länge 3 mm nicht überschreitet (versuchen Sie, jeweils gleiche Größe zu erreichen) und gibt es ins Wasser.

Nicht zudecken!

Beobachtung: Alkalimetalle reagieren heftig mit Wasser, es entsteht Dampf. Phenolphthalein färbt sich rot.

Interpretation: Bei dieser Reaktion findet eine Redox-Reaktion statt. Das Alkalimetall wird zu seinem basischen Hydroxid oxidiert und das Wasser wird zu Wasserstoff reduziert:



An dieser Reaktion lässt sich gut die Reihe der zunehmenden Reaktivität bei den Alkalimetallen aufzeigen.

3.2.3 Reaktion mit den Halogenen - Halogenide:

Die Halogenide von Li, Na und K kristallisieren in der NaCl-Struktur (Koordinationszahl 6), können aber durch Druck in die CsCl-Struktur (Koordinationszahl 8) überführt werden, in der die Halogenide des Cäsiums kristallisieren. Ausnahme ist hier das Li-Kation. Es ist so klein, dass es nicht mehr als sechs Halogenid-Anionen um sich versammeln kann.

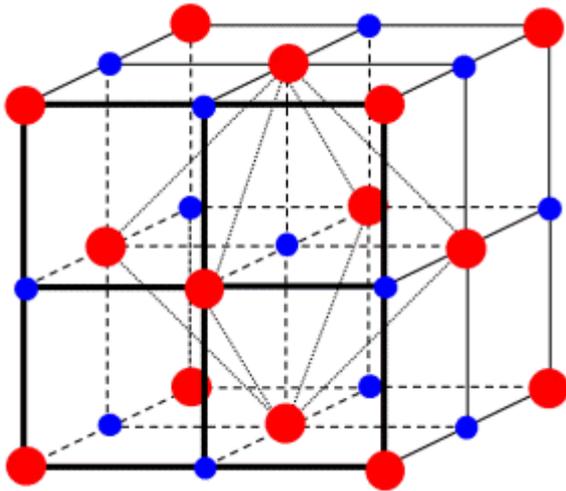


Abb. 3: NaCl-Gitter

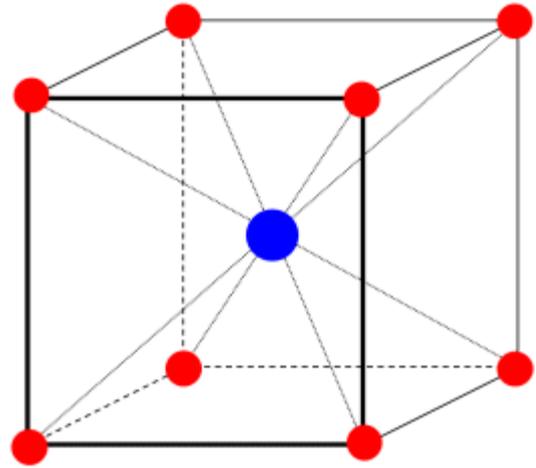


Abb. 4: CsCl-Gitter

4 Verwendungsmöglichkeiten der Alkalimetalle

Element	Verwendung
Lithium	<ul style="list-style-type: none"> • Li gibt als Legierungsbestandteil Härte und Beständigkeit; z. B. Bahnmotoren der Deutschen Bundesbahn: Pb/Ca/Na/Li (0,04%). • Das Isotop ^6Li wird zur Herstellung von ^3H verwendet • Verwendung als Anode in Batterien • Darstellung von Lithiumorganen • Li als kleinste Dosis (gegen Depressionen)
Natrium	<ul style="list-style-type: none"> • 50% Verwendung zur Herstellung von Bleialkylen/Antiklopfmittel • Verwendung zur Herstellung von Spezial-Metallen • Vitamin A - Herstellung und Indigoreduktion . • Zerstörung halogenorganischer Verunreinigungen in Flüssigkeiten. • Na/S-Hochleistungsbatterie für Elektrofahrzeuge. • Wärmespeicher in Solar-Kraftwerken. • Kern-Energie: Na befindet sich in den Primär- und den Sekundär-Kreisläufen.
Kalium	<ul style="list-style-type: none"> • ^{40}K ist radioaktiv und eignet sich zur Altersbestimmung von Mineralien • Hauptsächlich Verwendung der Salze als Düngemittel. Die natürlichen Kaliumsilikate können von den Pflanzen nicht gut genutzt werden. Hauptsächlich werden daher bei intensiver Bewirtschaftung KNO_3 , K_2SO_4 oder KCl verwendet (aber: viele Pflanzen, wie Kartoffeln sind empfindlich gegen Chloride).
Rb/Cs/Fr	<ul style="list-style-type: none"> • ^{137}Cs dient wegen seiner langen Halbwertszeit (33 Jahre) zur Herstellung technischer γ-Strahlen-Quellen. • Braunschweiger Cäsium-Uhr (seit 1978) verwendet ^{133}Cs (9.192.631.770 Hz Eigenschwingung bei der Anregung durch Mikrowellen)

Abschluss 1: Alkalimetalle reagieren sehr heftig mit Wasser und entzünden sich an der Oberfläche. Also sollte die Feuerwehr nicht für jeden Brand Wasser als Löschmittel verwenden. Brennen tut allerdings nicht das Wasser, sondern das Alkalimetall. Die Feuerwehr verwendet Löschpulver, sobald die Möglichkeit besteht, dass Alkalimetalle bei einem Brand beteiligt sind.

Quellen:

1. Holleman, A.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100- Auflage, Walter de Gruyter, New York, 1985
2. Mortimer, Charles E.: Basiswissen der Chemie, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, 1987
3. Praxis der Naturwissenschaften-Chemie, Themenheft Alkalimetalle, 1991
4. Chemiedidaktik der Universität Bayreuth: Konzeption von Experimenten und ihr Einsatz, <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/standard/schulversuche.pdf> 29.07.20
5. Riedel, E., Janjak, C.: Anorganische Chemie, DeGryter, Berlin, 2007
6. Binnewies, M.: Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum; Heidelberg, 2010
7. Naturwissenschaften im Unterricht Chemie 2007, Heft 98, Themenheft
8. <http://www.youtube.com/watch?v=7qTAJCuUyFI>, 13.11.2014