

Alkalimetalle – Oxide, Peroxide, Hyperoxide, Ozonide

Florian Kirchmann, WS 07/08; Nadine Schrenker, WS 15/16

Gliederung

1	Alkalimetall-Oxide.....	2
1.1	Herstellung	2
1.2	Struktur.....	2
1.3	Bedeutung	3
2	Alkalimetallperoxide.....	3
2.1	Herstellung	3
2.2	Struktur.....	4
2.3	Bedeutung	5
3	Alkalimetallhyperoxide.....	5
3.1	Herstellung	5
3.2	Struktur.....	5
3.3	Bedeutung	6
4	Alkalimetall-Ozonide.....	6
4.1	Herstellung	6
4.2	Bedeutung	7

Einstieg 1: Im Jahr 2007/08 ereignete sich ein tragischer Unfall mit einem Maissilo. In einer Zeitung wurde über die tödliche Gefahr des angereicherten Kohlenstoffdioxids berichtet, welches dramatische Folgen nach sich zog. Ein Vater und sein Kind überlebten diesen Unfall aufgrund Sauerstoff-Mangels nicht. Mit einem Atemluft-Regenerationsgerät versuchten die Helfer den Vater und das Kind zu retten, jedoch vergebens. Das Regenerationsgerät der Notärzte beinhaltete jedoch keinen Sauerstoff, sondern eine andere chemische Substanz. Dieser Stoff soll im Laufe des Vortrags näher betrachtet werden.

Einstieg 2: Als Einstieg wurde ein Ausschnitt aus dem Film "Das Boot" gezeigt. Der Film spielt im zweiten Weltkrieg im November/Dezember des Jahres 1941 und schildert die Erlebnisse der Besatzung eines deutschen U-Boots (U 96) auf der Feindfahrt des U-Bootkriegs der Atlantik-Schlacht. Das U-Boot sank auf den Grund des Meeres, sodass kein Luft-Austausch mehr stattfand und Sauerstoff-Mangel als Folge für die Besatzung des U-Boots auftrat. Aufgrund solcher Unfälle versuchte man nach Rettungsmöglichkeiten zu suchen, um aus chemischen Verbindungen Sauerstoff zu erhalten. Eine mögliche Lösung findet man in der Anwendung von sauerstoffreichen Verbindungen der Alkalimetalle.

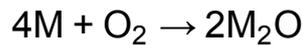
1 Alkalimetall-Oxide

1.1 Herstellung

Versuch 1: Verbrennung von Lithium (**NICHT** „Lizium“!) an der Luft

Zuerst muss Lithium entrindet werden. Ein Stück des entrindeten Lithiums wird auf einer Magnesia-Rinne in die Brenner-Flamme gehalten. Dieses wird so lange erhitzt, bis das Alkalimetall schmilzt und sich schließlich entzündet. Anschließend wird Lithium an der Luft verbrannt.

Für M gilt: M = Li, Na, K, Rb, Cs



Lithium kann auch schlicht an der Luft (Nebenprodukt Li_3N) oxidiert werden. Es entsteht Lithiumoxid. Na, K, Rb und Cs können nur durch kontrollierte Verbrennung in die Oxide (in unreiner Form) überführt werden. Alternative Herstellungsmethode für reine Oxide wäre die Zersetzung der Peroxide.

1.2 Struktur

Die Entstehung der Oxide soll anhand des MO-Schemas des Sauerstoff-Moleküls gezeigt werden (Abb. 1). Hierbei ist das Sauerstoff-Molekül selbst und auch die beiden Sauerstoff-Atome dargestellt. Diese besitzen je sechs Valenz-Elektronen. Um die Edelgas-Konfiguration zu erreichen, muss jedes Sauerstoff-Atom zwei Elektronen aufnehmen. Insgesamt werden also vier Elektronen aufgenommen. Füllt man nun die noch freien Orbital-Plätze des sauerstoff-Moleküls mit Elektronen auf und bestimmt die Bindungsordnung, so ergibt sich ein Wert von 0. Es liegen isolierte Oxid-Ionen vor. Für die Alkalimetalle werden demnach Verbindungen der Zusammensetzung M_2O erhalten.

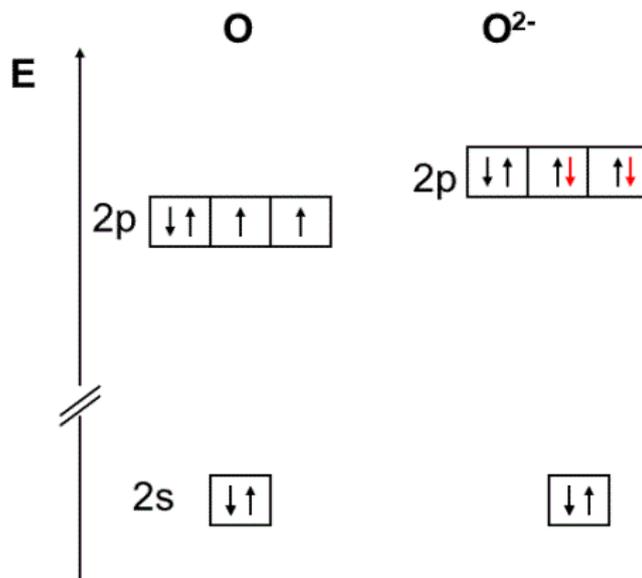


Abb. 1: Orbital-Besetzung des Oxid-Anions.

Die Alkalimetalloxide kristallisieren – mit Ausnahme von Cäsiumoxid – bei Raum-Temperatur kubisch in der anti-Fluorid-Struktur (anti- CaF_2 -Struktur). In der folgenden Abb. 2 ist diese Kristall-Struktur schematisch dargestellt.

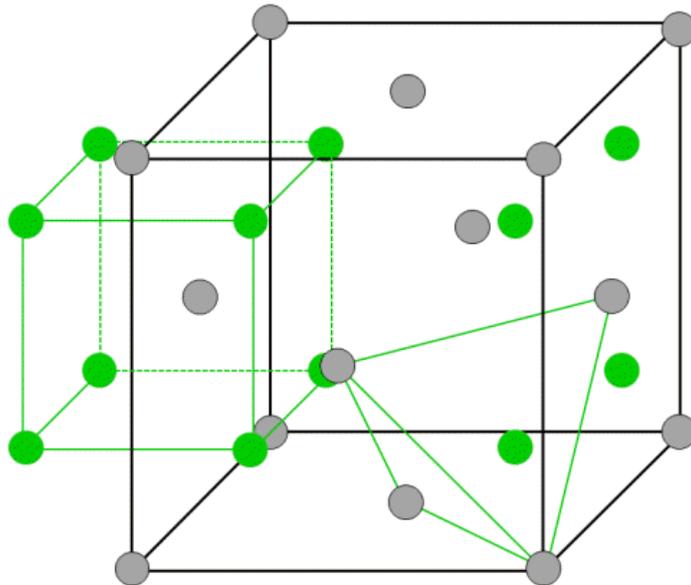


Abb. 2: anti-Fluorid-Struktur (anti- CaF_2 -Struktur); F= grau, Ca^{2+} = grün.

Am Beispiel eines Alkalimetalloxids handelt es sich um eine kubisch-flächenzentrierte Packung der Oxid-Ionen mit Alkalimetall-Kationen in den Tetraeder-Lücken, wodurch jedes Kation tetraedrisch und jedes Anion würfelförmig von entsprechenden Gegen-Ionen umgeben ist. Die Koordinationszahl für das Alkalimetall beträgt 4, jene für den Sauerstoff 8.

1.3 Bedeutung

Die Oxide der Alkalimetalle werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Beispielsweise wird Natriumoxid (Na_2O) und Kaliumoxid (K_2O) in der Glas-Industrie verwendet. Weiterhin dient Kaliumoxid auch als Katalysator beim Haber-Bosch Verfahren.

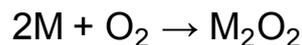
2 Alkalimetall-Peroxide

2.1 Herstellung

Versuch 2: Verbrennung von Natrium an der Luft

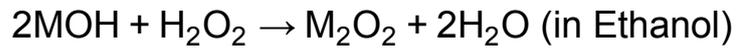
Zuerst muss Natrium entzündet werden. Ein Stück des entzündeten Natriums wird auf einer Magnesia-Rinne in die Brenner-Flamme gehalten. Dieses wird so lange erhitzt, bis das Natrium schmilzt und sich schließlich entzündet. Anschließend wird Natrium an der Luft verbrannt. Zunächst hydrolysiert man das Reaktionsprodukt, indem man es samt Magnesia-Rinne in eine mit Wasser gefüllte Petrischale gibt. Danach wird es mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Zum Schluss wird eine Titanyl-sulfat-Lösung hinzugespritzt. Die zu beobachtende Gelb-Färbung ist ein Nachweis auf Wasserstoffperoxid.

Für M gilt: M = Na, K, Rb, Cs



Natriumperoxid entsteht durch Oxidation an der Luft. Kalium-/Rubidium- und Cäsiumperoxid werden durch eine kontrollierte Verbrennung hergestellt, d. h. es darf nur die stöchiometrisch exakte Sauerstoff-Menge zur Verfügung gestellt werden, ansonsten reagieren diese weiter zu Hyperoxiden. Lithiumperoxid wird dagegen durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid in Ethanol hergestellt.

Für M gilt: M = Li



2.2 Struktur

Die Entstehung der Peroxid-Ionen soll wieder anhand des MO-Schemas gezeigt werden. Bei der Verbrennung von Natrium an der Luft wird noch ein Elektron aufgenommen, so dass letztlich keine ungepaarten Elektronen mehr vorhanden sind. Es entsteht das Peroxid-Ion (siehe Abb. 3).

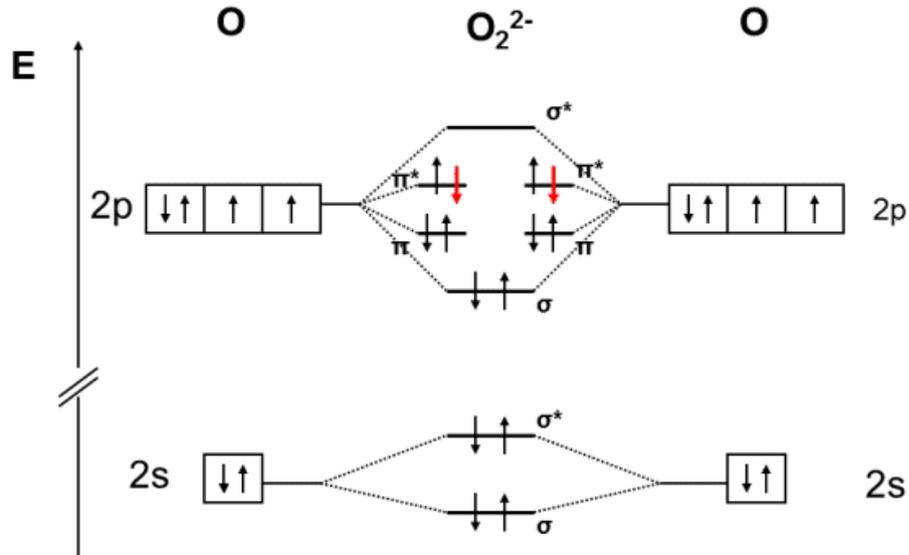


Abb. 3: Orbital-Besetzung des Peroxid-Anions.

Die Bindungsordnung des Peroxid-Anions beträgt 1 und die O-O Bindungslänge 149 pm (Vergleich mit O₂-Molekül: Bindungsordnung= 2; Bindungslänge= 121 pm). Die Peroxide kristallisieren in der Pyrit-Struktur (siehe Abb. 4).

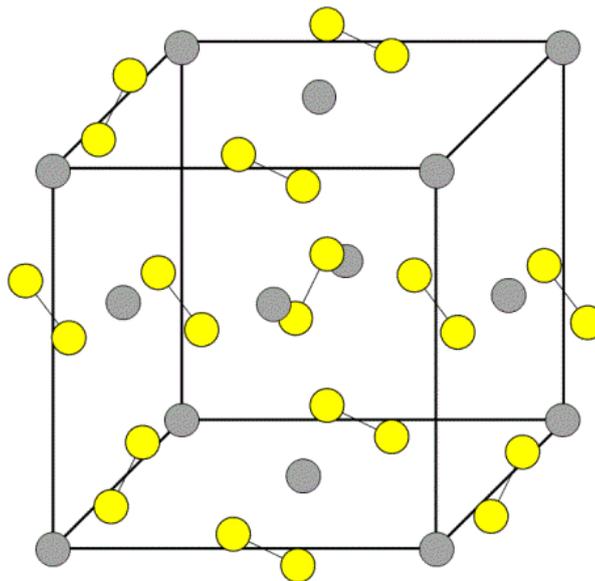


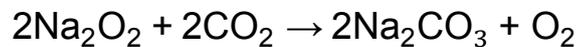
Abb. 4: Pyrit-(FeS₂)-Struktur; O₂²⁻= gelb.

Die Eisen(II)-Kationen besetzen die Plätze der Natrium-Kationen, die Disulfid-Ionen (hantelförmige Darstellung) die der Chlorid-Ionen. Die Disulfid-Ionen sind jedoch nicht in eine

Richtung angeordnet, sondern können räumlich verdreht sein. Dadurch kommt es zu einer Verzerrung des Kochsalz-Gitters. Hier beträgt die Koordinationszahl des Metalls 6 und die des Sauerstoffs 3.

2.3 Bedeutung

Die Alkalimetallperoxide werden in der Papier- und Textil-Bleiche verwendet. Des Weiteren sind diese im Sinne für die Atemluft-Generation von großer Bedeutung (Na_2O_2).



3 Alkalimetall-Hyperoxide

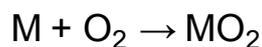
3.1 Herstellung

Versuch 3: Verbrennung von Kalium an der Luft

Zuerst muss Kalium entrindet werden. Ein Stück des entrindeten Kaliums wird auf einer Magnesia-Rinne in die Brenner-Flamme gehalten. Dieses wird so lange erhitzt, bis das Alkalimetall schmilzt und sich schließlich entzündet. Anschließend wird Kalium an der Luft verbrannt.

Für M gilt: M = Alkalimetalle

Schema für alle Alkalimetalle:



Die Oxidation von Kalium lässt sich auf der Oxidstufe nicht mehr stoppen. Es entsteht ein Hyperoxid. Kalium-/Rubidium- und Cäsiumhyperoxide werden durch Verbrennung an der Luft hergestellt. Natriumhyperoxid entsteht dagegen durch Verbrennung an der Druckluft. Lithiumhyperoxid wird durch eine sogenannte Matrix-Isolation bei 15 K hergestellt.

3.2 Struktur

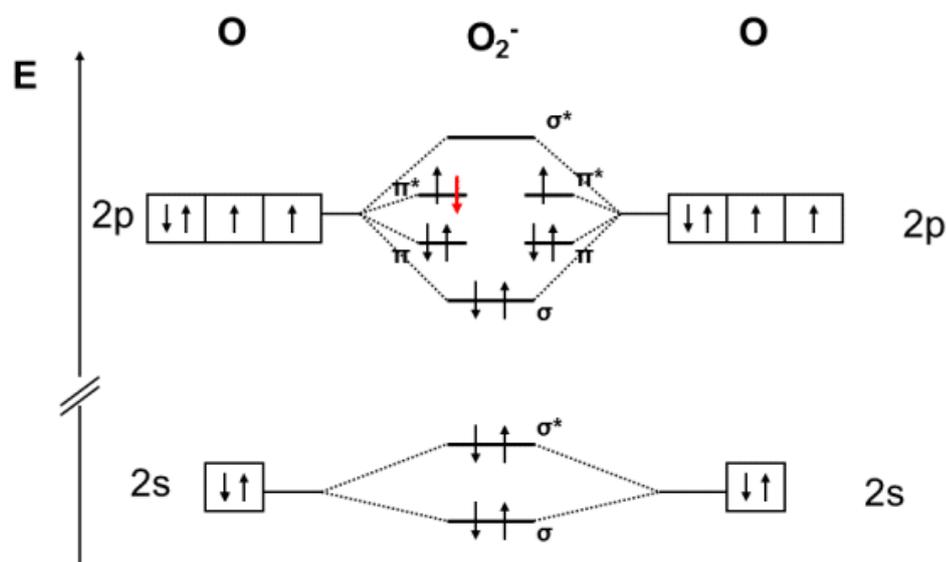


Abb. 5: Orbital-Besetzung des Hyperoxid-Anions.

Die Bindungsordnung des Hyperoxid-Anions beträgt 1,5 und die O-O-Bindungslänge 128 pm (Vergleich mit O₂-Molekül: Bindungsordnung= 2; Bindungslänge= 121 pm).

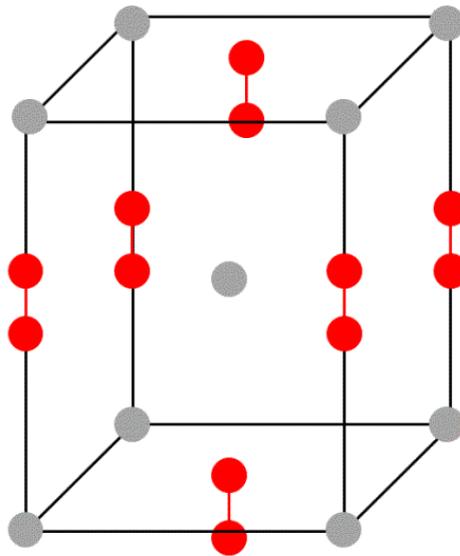


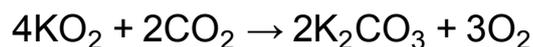
Abb. 6: Calciumcarbide-(CaC₂)-Struktur; O₂²⁻= rot.

Bei Raum-Temperatur kristallisieren KO₂, RbO₂ und CsO₂ in der Calciumcarbide-Struktur. Die Koordinationszahl des Alkalimetalls beträgt hier 10, jene des Sauerstoffs 4.

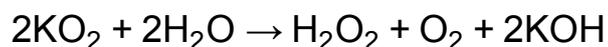
3.3 Bedeutung

Die Bindungseigenschaften von Kaliumhyperoxid mit CO₂ und H₂O ist der Grund für die Verwendung bei Atemluft-Regenerationsgeräten. Kaliumhyperoxid reagiert mit Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Kaliumhydrogencarbonat und Sauerstoff. Kaliumhyperoxid besitzt also die Fähigkeit Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid zu binden und dabei gleichzeitig Sauerstoff freizusetzen.

Bindung von CO₂:



Bindung von H₂O:

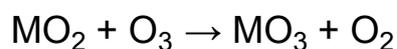
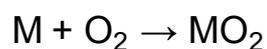


4 Alkalimetall-Ozonide

4.1 Herstellung

Kalium-/Rubidium- und Cäsiumozonide werden durch Verbrennung mit einem Ozon/Luft-Gemisch hergestellt.

Für M gilt: M= K, Rb, Cs



Für M gilt: M= Li, Na

Ozonide mit dem Alkalimetall Lithium oder Natrium werden durch Reaktion von CsO_3 im Ionenaustauscher-Harz mit Li^+ - bzw. Na^+ -Ionen in flüssigem Ammoniak gebildet. LiO_3 und NaO_3 sind extrem explosiv.

4.2 Bedeutung

Mit Kohlenstoffdioxid reagieren die Ozonide wie die Per- und Hyperoxide und setzen Sauerstoff frei. Die Alkalimetall-Ozonide werden daher für Anwendungen in der Luft-Regeneration eingesetzt.

Zusammenfassung. Die Alkalimetalle bilden sehr unterschiedliche Gruppen von Sauerstoffverbindungen. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Alkalimetall-Sauerstoffverbindungen und deren Herstellung dargestellt (siehe Tab. 1).

Alkalimetall	Oxid	Peroxid	Hyperoxid	Ozonid
Li	Li_2O	Li_2O_2	LiO_2	LiO_3
Na	Na_2O	Na_2O_2	NaO_2	NaO_3
K	K_2O	K_2O_2	KO_2	KO_3
Rb	Rb_2O	Rb_2O_2	RbO_2	RbO_3
Cs	Cs_2O	Cs_2O_2	CsO_2	CsO_3

Tab. 1: Überblick über die Alkalimetall-Sauerstoff-Verbindungen; **Blau** = Oxidation an der Luft; **Braun** = Oxidation an der Druckluft; **Grau** = kontrollierte Verbrennung (durch begrenzte Luft-Zufuhr); **Orange** = Oxidation von LiOH mit H_2O_2 ; **Rot** = Ionenaustauscher-Harz (CsO_3 an Na^+ - bzw. Li^+ -Ionen); **Grün** = Oxidation an Ozon/Luft-Gemisch; **Pink** = Matrix-Isolation bei 15 K; Rb und Cs bilden mit Sauerstoff noch Sesquioxide und Suboxide.

Abschluss 1: Die Verwendung eines Luft-Regenerationsgerätes bei dem Maissilo-Unfall lässt vermuten, dass dieses Gerät Sauerstoff enthält. Diese Annahme entspricht jedoch nicht den wahren Tatsachen. Das Luft-Regenerationsgerät beinhaltet Alkalimetall-Peroxide wie zum Beispiel Na_2O_2 . Dieses Peroxid reagiert mit Kohlenstoffdioxid zu Sauerstoff, welcher bei Sauerstoff-Mangel benötigt wird.

Abschluss 2: Die Verwendung von Kaliumhyperoxid für Tauchretter in U-Booten ist auf die Eigenschaften, die Aussagen über die thermische Stabilität treffen und auf die Bildung der sauerstoffreichen Verbindungen der Alkalimetalle zurückzuführen. Anhand der chemischen Reaktion von Natriumperoxid mit Kohlenstoffdioxid ist Natriumperoxid auch eine mögliche Substanz, die in Tauchrettern eingesetzt werden kann. Die Alkalimetalloxide werden nicht nur in Tauchrettern eingesetzt, sondern allgemein in Atemschutz-Geräten. Lithiumoxid hingegen kann auch in der Raumfahrt eingesetzt werden.

Quellen:

1. Atkins, W. A. / Jones L.: Chemie – einfach alles, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2. Aufl., 2006
2. Holleman/Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, De Gruyter, Berlin, 2007
3. Housecroft, C. E. / Sharpe, A. G.: *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, München, 2. aktualisierte Aufl., 2006
4. Korber, N./ Assenmacher, W./ Jansen, M.: Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle, In: *Praxis der Naturwissenschaften Chemie, Heft 6*, 1991, 18-24
5. Mortimer, C. E. / Müller, U.: Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Aufl., 2007
6. Riedel, E.: Moderne Anorganische Chemie, Walter De Gruyter Verlag, Berlin/Boston, 2012
7. http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/metalle/alkali_2.pdf; (17.11.2007) (Quelle verschollen; 22.07.2020)
8. <http://www.ubootarchiv.de/ubootwiki/index.php/Kalipatrone>; (20.11.15)
9. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_2_4.html; (18.11.15)
10. http://chids.online.uni-marburg.de/dachs/wiss_hausarbeiten/AlkalimetalleHalogene_Gerhardt/Alkalimetalle/Filme%20und%20Materialien/Protokolle/A05%20Erhitzen%20von%20Lithium,%20Natrium%20und%20Kalium.pdf; (12.11.15)