



Experimentalvorlesung

Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz
Institut für Chemie
Anorganische Chemie
der Universität Rostock
2015*



Die 1. Hauptgruppe – Die Alkalimetalle

■ Inhalt

- **Lithium**
- **Natrium**
- **Kalium**
- **Rubidium/Cäsium/Francium**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://chemie.uni-rostock.de/schulz/>

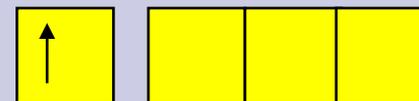


Die 1. Hauptgruppe

H **Li** **Na** **K** **Rb** **Cs** **Fr**

Alkali (vom arabischen *al-qaly* für "Pottasche" und "Aschensalz")

- H: Nichtmetall, Li-Fr: Metall
- es fehlen 7 Elektronen zur Edelgasschale: $ns^1 np^0$
(keine Anionenbildung, Ausnahme Hydrid bzw. Natrid-Bildung),
- Abgabe von einem Elektron (Bildung von M^+ -Kationen),
- ionische Bindung (Salze)
- Alkalimetalle sind unedel





Lithium

griech. lithos ("Stein")

- relativ **weiches Leichtmetall**,
- an Luft (**N₂ und O₂ empfindlich**) zunächst gelblich, später grau
- Lithium besitzt von allen, bei Raumtemperatur festen Elementen die **niedrigste Dichte** und schwimmt an der Wasseroberfläche.
- Im Vergleich zu den anderen Alkalimetallen ist Lithium etwas härter, es lässt sich aber immer noch **gut schneiden** oder zu Draht verarbeiten.



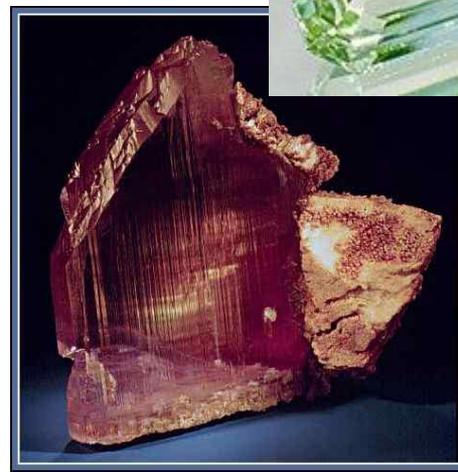


Lithium: Vorkommen

Lepidolithglimmer



- Lithium nur in chemisch **gebundener Form** in ca. 150 verschiedenen Mineralien vor.
- Die wichtigsten Mineralien zur Lithiumgewinnung sind **Spodumen**, Lepidolithglimmer und Petalit.



Spodumen,
 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$



Salar de Uyun

Riesiger Salzsee mit 12.000 km² auf 3653m Höhe in Bolivien





Lithium: Darstellung

■ Anionenaustausch:



■ Umsetzung mit HCl:



Schmelzpunkt von LiCl > 600°C

■ **Elektrolyse** → Gemisch aus LiCl (55%) und KCl (45%) (Schmp.: 430°C)





Lithium: Eigenschaften

- **Li** ähnelt mehr dem **Mg** als dem Na (Schrägbeziehung)
- Lithium besitzt sehr niedriges **elektrochemische Potential** (-3.04 V)
- Lithium verbrennt bei ca. 180°C mit **karminroter Flamme** (Nachweis von Lithiumsalzen)
- Mit Wasser reagiert Lithium **ohne Entzündung** des austretenden Wasserstoffs :



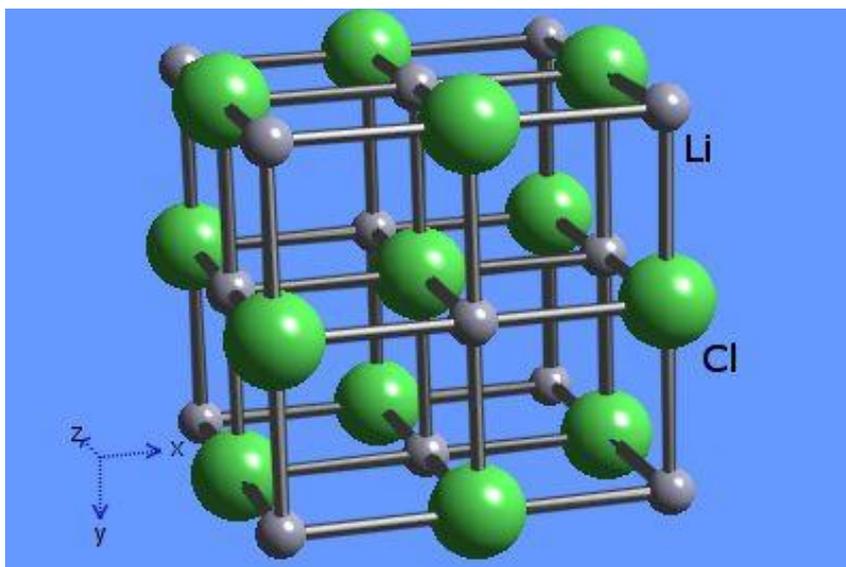
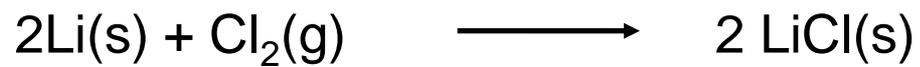


Experiment

Lithiumchlorid in Methanol



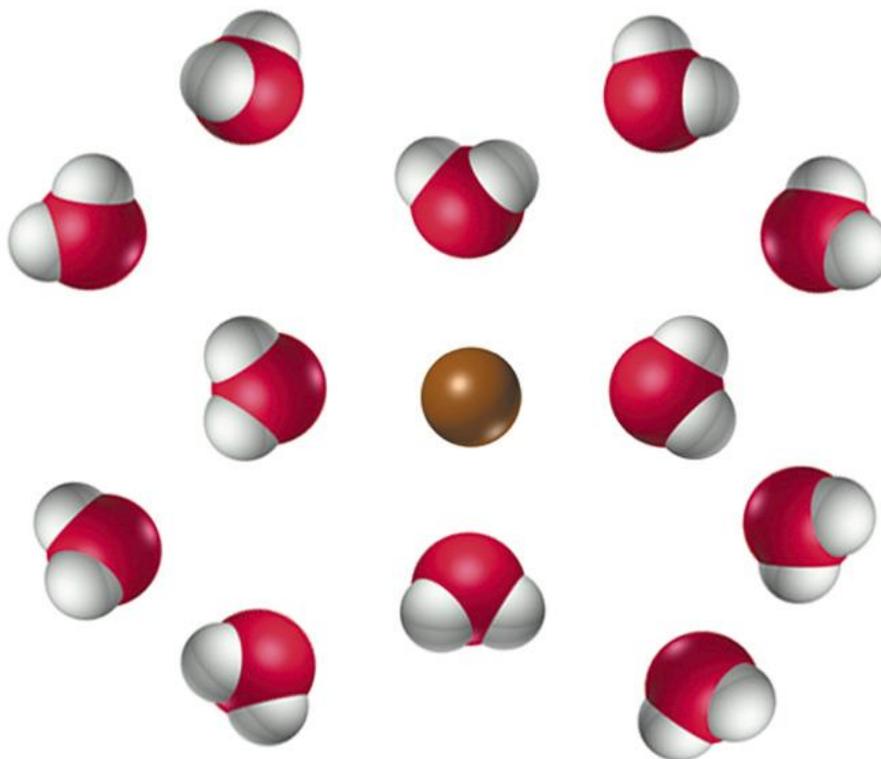
LiCl: Struktur



NaCl-Strukturtyp



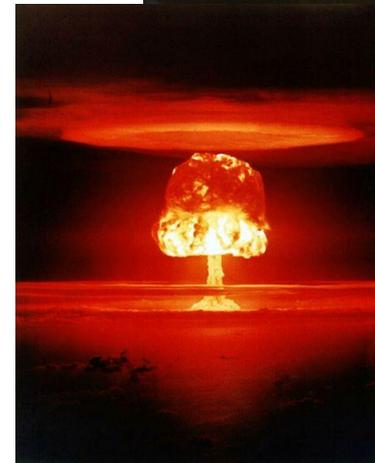
Hydratation von Lithiumkationen





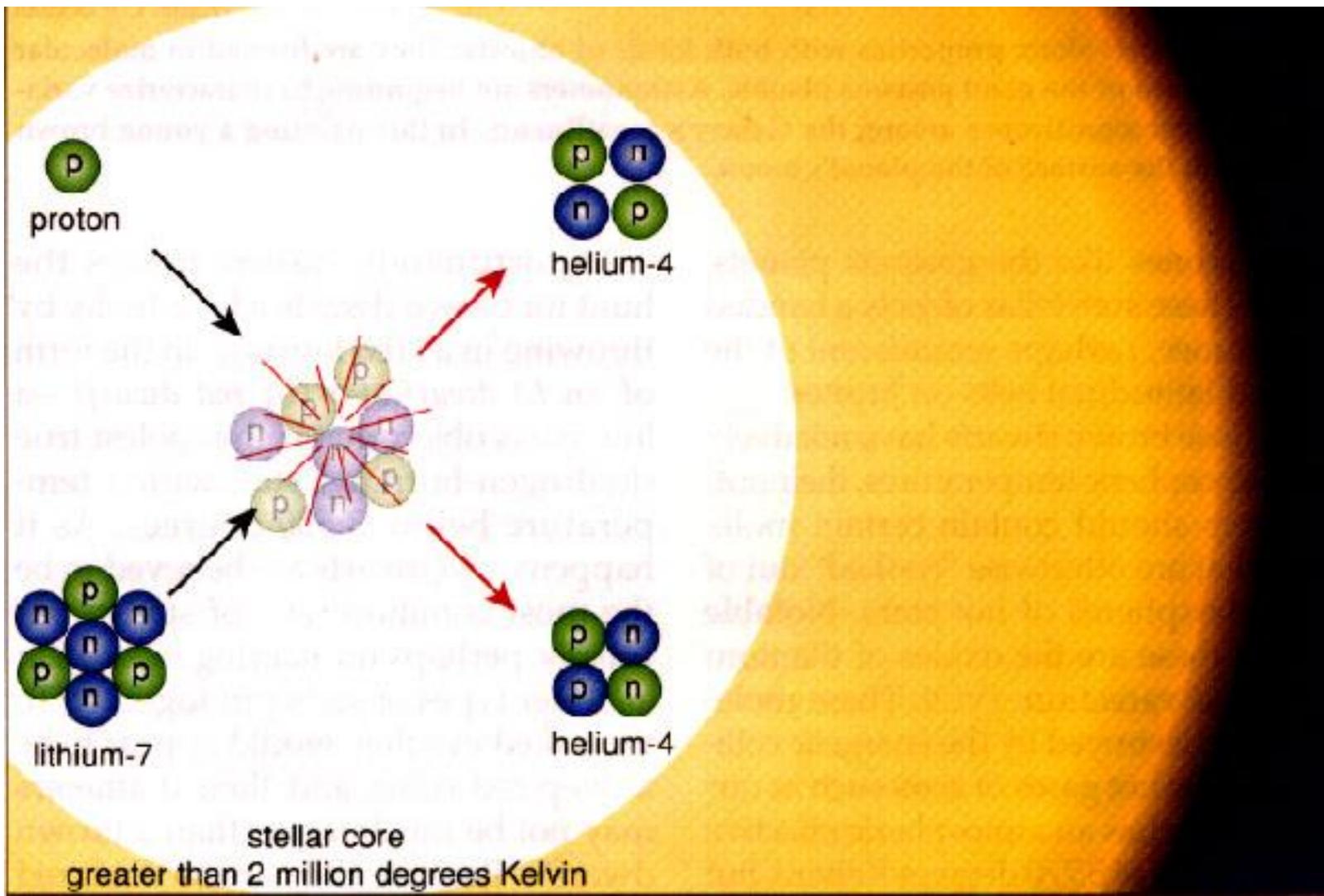
Lithium: Verwendung

- **Legierungsmetall**, z.B. für Radlager bei Eisenbahnen
- Lithiumverbindungen dienen zur Erzeugung **roter Flammen** in der **Feuerwerkerei**.
- **Lithiumbatterien**, die als Pluspol Lithium enthalten, sind besonders langlebig. Die Batterien eignen sich für Herzschrittmacher, für Messgeräte oder für Fotoapparate.
- Ferner dient Lithium zur Herstellung des überschweren Wasserstoffisotops Tritium, das in **Wasserstoffbomben** als thermonuklearer Sprengstoff verwendet werden kann.





Lithium: Fusion in Sonnen





LiH als Raketentreibstoff

- Erhitzt man Lithium im Wasserstoffstrom bei 600-700°C, entsteht der Feststoff Lithiumhydrid, der als **Raketentreibstoff** verwendet wird. Mit anderen Metallen lässt sich Lithium leicht legieren.

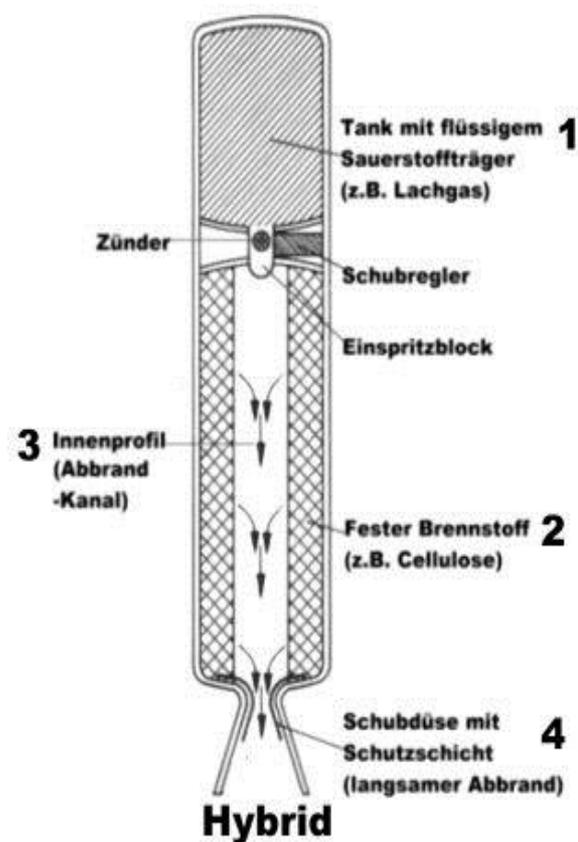
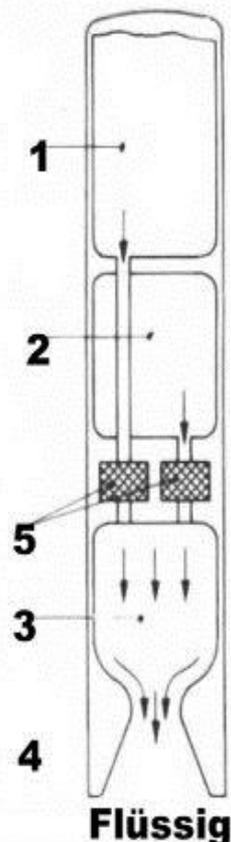
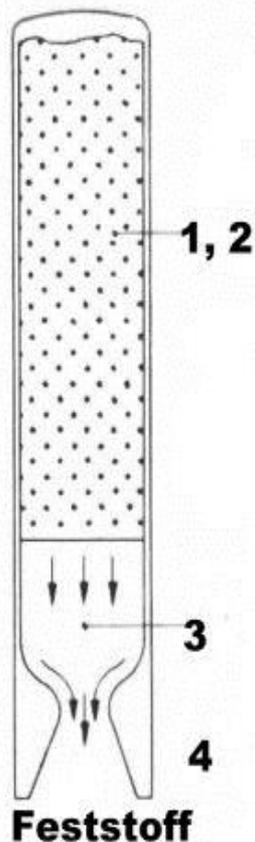


- Hybride Antriebe aus den **größten Reduktionsmitteln** (Lithiumhydrid und Berylliumhydrid, gemischt mit metallischem Lithium und Beryllium) und den **stärksten Oxidationsmitteln** (Fluor und Sauerstoff) würden einen maximalen spezifischen Impuls von **7000 m/s** im Vakuum erreichen.



Raketen-Motoren mit chemischen Reaktions-Triebwerken

- 1, 2 Treibstoff**
- 3 Brennkammer**
- 4 Schubdüse**
- 5 Pumpen**



Experiment

- $\text{LiAlH}_4 + \text{Wasser}$



Natrium

sodium; *arab. natrun, hebr. neter* ("Soda")

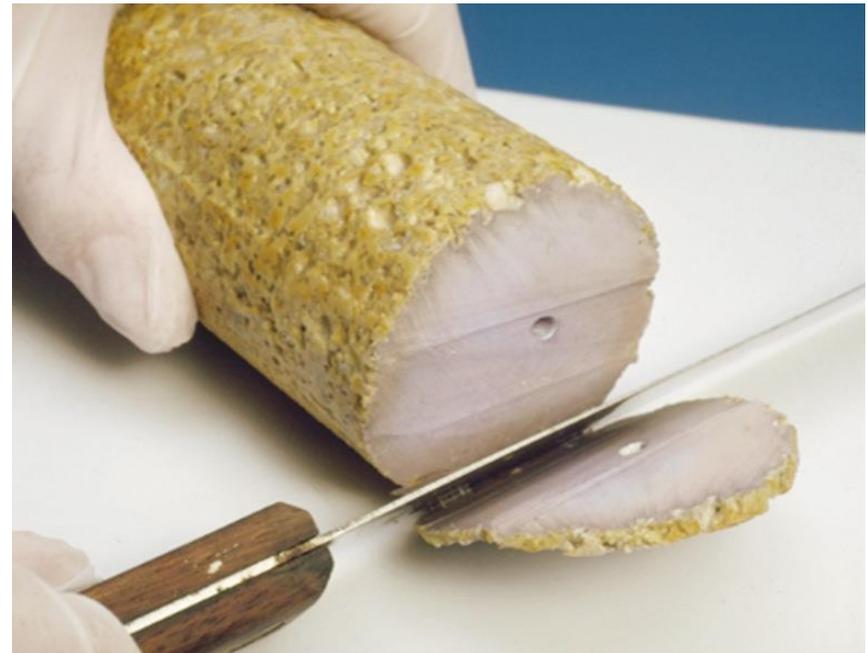
- 1807: Sir Humphry Davy **Na** aus NaOH
(**Schmelzflusselektrolyse**)
- Er nannte es **Sodium** (Elektrolyse von Soda)
- Deutsche Wort: von L. W. Gilbert eingeführt
lat. Natronium von "natron" ableitete
(alchemistischen Bezeichnung für Soda und Pottasche)
- Der Name Natrium wurde von J. J. Berzelius vorgeschlagen.





Natrium: Eigenschaften

- silberweißes Alkalimetall
- an feuchter Luft sofort grau (NaOH)
- Mit Luft, Wasser, CO_2 Bildung von NaOH, NaHCO_3 und Na_2CO_3
- **Lagerung unter Paraffinöl**
- sehr **weiches Metall** (nur Cs und Rb sind weicher)



Auf feuchter Haut, auf Schleimhäuten und in den Augen verursachen Natriumstücke schwere Verätzungen, da sich NaOH bildet.

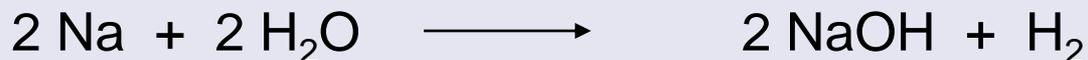


Natrium: Chemische Reaktivität

- Natrium ist **sehr reaktionsfähig** und verbrennt mit gelber Flamme zu Natriumperoxid:



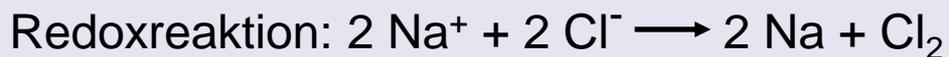
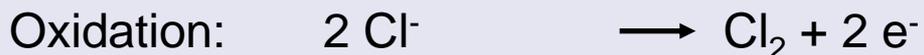
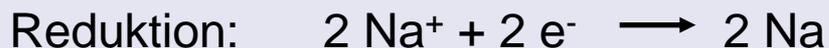
- Mit Wasser reagiert es stürmisch unter Wasserstoff- und Laugenbildung (**Entzündung**):





Natrium: Darstellung

- Natrium und Chlor werden durch **Schmelzflußelektrolyse** von Natriumchlorid (Kochsalz) gewonnen:



- Calciumchloridzugabe senkt Schmelzpunkt

Na verbrennt im Chlorgas





Natrium – Vorkommen: Steinsalzberg



Natrium steht in der Elementhäufigkeit an **6. Stelle**



Totes Meer

- Salzgehalt bis 33 (28%)
- 53% MgCl_2 , 37 % KCl , 8 % NaCl





Soda-Herstellung

■ Leblanc-Verfahren (1790)



■ Solvay-Verfahren (Ammoniak-Soda-Verfahren, 1861 - Einleitung von NH_3 und CO_2 in Kochsalzlösung) :



Das Natriumcarbonat kann dann durch Erhitzen (Calcinieren) des Natriumhydrogencarbonats gewonnen werden:





Lake Natron (Soda-See) (pH = 9-10.5)

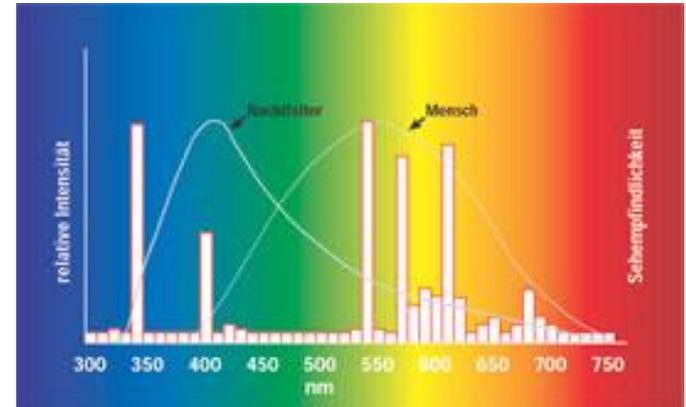
Im Ostafrikanischer Graben (Tansania)





Natrium: Verwendung

- Herstellung von Na_2CO_3 , NaCN
- Flüssiges Natrium dient aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit als **Kühlmittel in Kernreaktoren** oder als Wärmeüberträger in Kraftwerken.
- **Trockenmittel**, z.B. bei Benzol (keine Glas- sondern Metallkühler!).
- **Natriumdampflampen** enthalten neben Edelgasen festes Natrium, das beim Einschalten der Lampe verdampft gelbes, sehr helles Licht erzeugt – **Nachtfalterfreundlich!**
- Natriumchlorid wird als **Konservierungs- und Würzmittel**
- **Natronlauge/Chlorherstellung**



ich liebe das Licht



589,00 nm und 589,59 nm



Natronlauge

- Seifenherstellung
- Bäckerei (Brezellaugen)
- Reinigungsmittel „Abfluss frei“



Zutaten: für 10 Stück

500 g Mehl Type 550 oder 405
1 Würfel frische Hefe (42 g)
1 TL Zucker
3 – 4 EL lauwarmes Wasser
1 gehäufter TL Salz (10 g)
50 g weiche Butter
250 ml lauwarmes Wasser
Etwas Mehl extra zum Kneten.

Für die Lauge:

½ Liter Natriumhydroxid Lösung
Verdünnt auf 3 - 4 %
Grobes Meersalz zum Bestreuen
1 Paar Schutzhandschuhe



Experiment

■ Seifenherstellung - Kernseife



Natronlauge wird zu erhitztem
Kokosfett gegeben

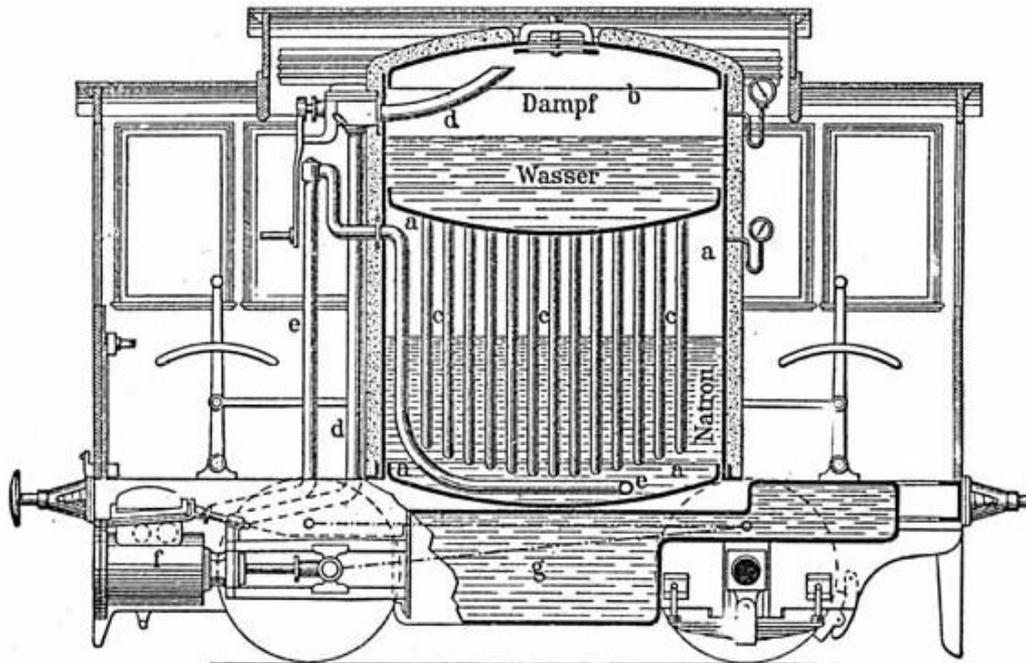


...nach dem Rühren bildet sich Kernseife



Honigmann-Lokomotive oder Natronlokomotive

Fig. 8.



Honigmanns Natronlokomotive. Längsschnitt.

Lok mit 900 kg 180 °C heißer 83%iger Natronlauge befüllt

Testwagen 1884 in Aachen





Experimente

■ Laugengebäck

Herstellen einer 3%igen Natronlauge (ca. 3g in 100ml Wasser). Danach taucht man das Gebäck einige wenige Sekunden auf beiden Seiten in die Lauge. Anschließend wird das Brötchen im vorgeheizten Backofen (230 Grad) für ca. 5 Minuten aufgebacken bis sich eine knusprige dunkle Kruste bildet

■ Natrium + Wasser

Kleines Stück Na auf Filterpapier in Wasser geben und mit Phenolphthalein versetzen

■ Natrium + Chlor mit Wasser zünden

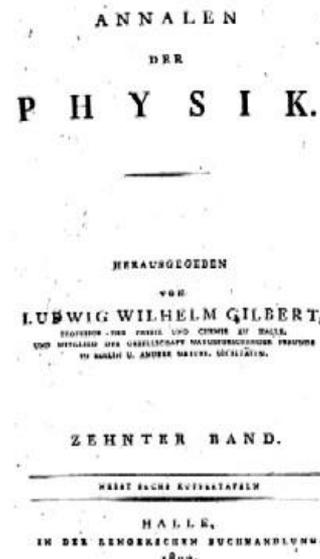
■ Bengalisches Feuer

10g KClO_3 , 10g Puderzucker , 20g NaNO_3 (gelb)



Kalium *engl. potassium; arabisch al qaliy ("Pottasche")*

- 1807: Sir Humphry Davy zusammen mit Na entdeckt (**Schmelzflußelektrolyse**)
- Er benannte das Element "**Potassium**", da das verwendete Kaliumhydroxid aus **Pottasche** darstellbar war.
- Aufgrund eines Vorschlags von Gilbert erhielt das Element den deutschen Namen **Kalium**, der sich vom arabischen Wort **al qaliy** für Pflanzenasche ableitete.
- sehr **weiches, silberweiß glänzendes Metal** (läuft an Luft an)
- Kalium unter **Paraffinöl** aufbewahren



Ludwig Wilhelm Gilbert (1769-1824)

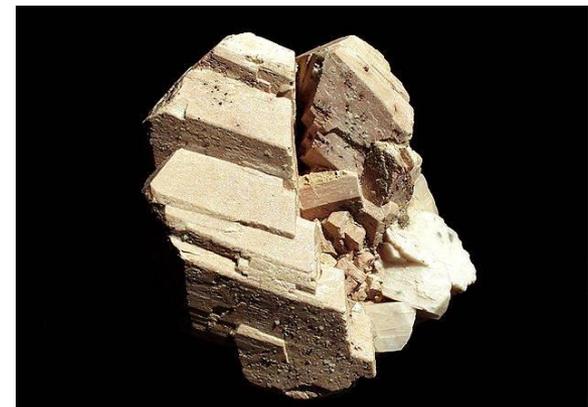


Kalium: Vorkommen

- Kalisalze (z.B. **Sylvin, KCl**), die **Kalifeldspäte** (z.B. Orthoklas) und die Kaliglimmer (z.B. Muskovit).
- Bei der Verwitterung der Feldspäte entstehen die Kaliumsalze, die daher auch im **Meerwasser** (KX , $X = Cl, Br, I$) gelöst sind.



Sylvin, KCl



Orthoklas, $K[AlSi_3O_8]$



Kalium: Darstellung

- Früher stellte man das Kalium durch eine Schmelzflusselektrolyse von wasserfreiem Kaliumhydroxid her. Das wichtigste Verfahren heute ist die Reduktion von geschmolzenem Kaliumchlorid mit Natriumdampf bei 900°C:

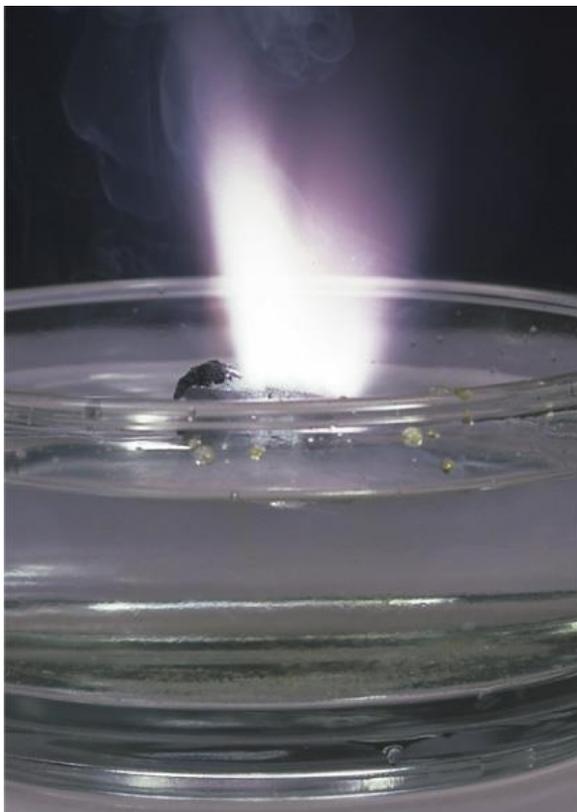


- In einem anderen Verfahren wird Kaliumfluorid mit Calciumcarbid bei etwa 1000°C umgesetzt:





Chemische Eigenschaften



Spontane, exotherme Reaktion mit Wasser.

Der freigesetzte **Wasserstoff entzündet sich**.

Brennendes Kalium



Experiment

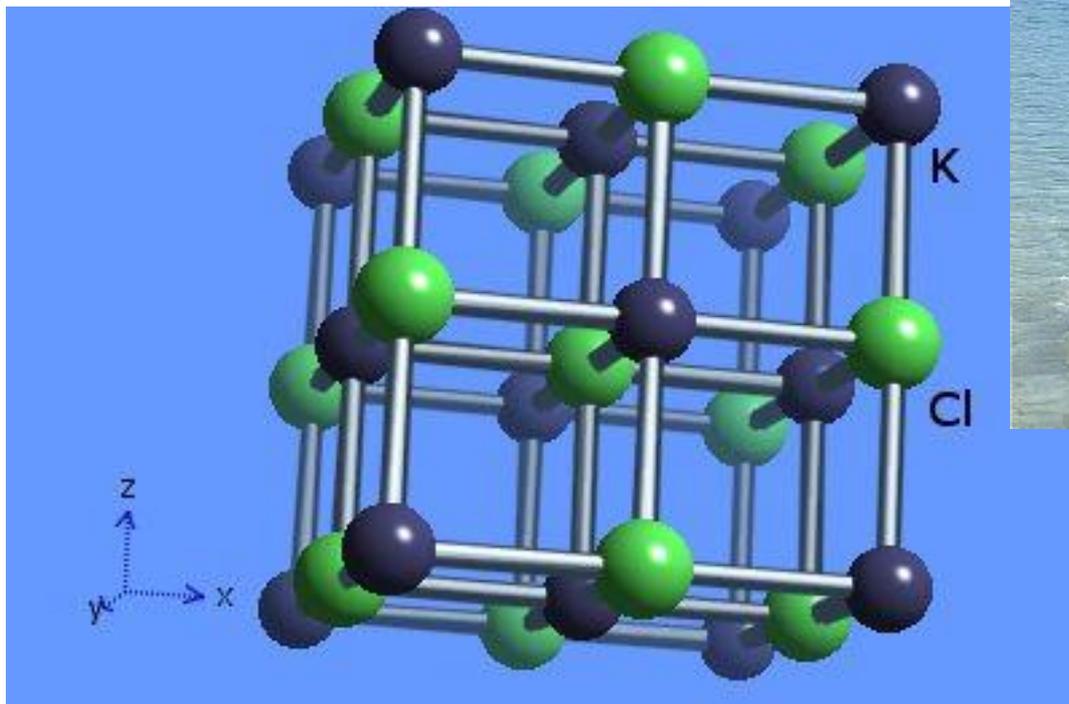
- **Kalium + Wasser**
- $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$

Im Wärmethermometer und 600 ml Becherglas.

Wasser ist vorgelegt beim nachfolgenden Einstreuen des Ätzkali (in Rotulis). Die Flüssigkeitssäule im Thermometerrohr steigt.



Kaliumchlorid



Totes Meer

NaCl-Struktur



Pottasche

Früher:

Asche aus **Verbrennung von Holz**



Kaliumcarbonat

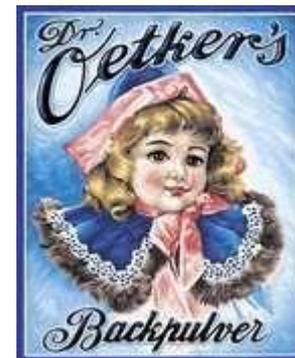
bis zu 24 %, neben (enthielt Phosphat, Sulfat, Chlorid und Silikat)



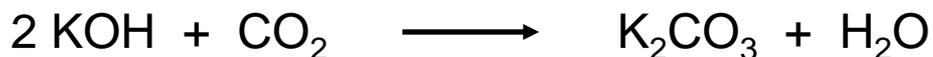
Wasserzusatz, Filtrieren, Einengen



verunreinigte Pottasche



Heute:



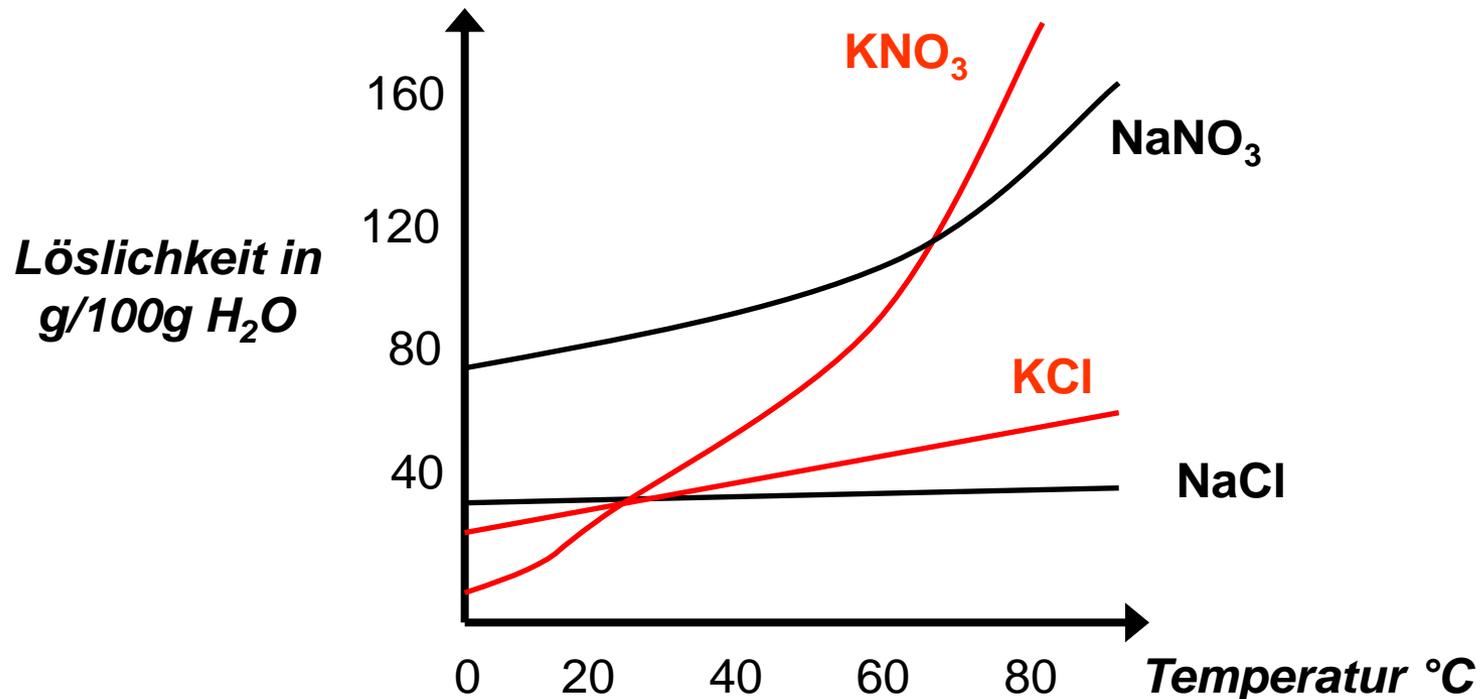
Backtriebmittel

Treibt den Teig vor allem in die Breite und weniger in die Höhe.



Kaliumnitrat

- Pottasche/Salpetersäure: $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2 \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- „Konversion“ : $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$





Resomation („Das Grüne Krematorium“)

- Die Leiche wird dabei in einem Druckbehälter bei hoher Temperatur und in einer Kalilauge innerhalb weniger Stunden zersetzt

① Body is placed in Resomator, where it is automatically weighed by load cells

② Correct amounts of water and alkali are added and vessel is heated to 150C

③ After three hours body is reduced to liquid and soft calcium





Rubidium

lat.: rubidus ("dunkelrot")

- 1861: Rb und Cs im Jahre 1861 von dem deutschen Chemiker R. W. Bunsen (1811-1899) und dem deutschen Physiker G. R. Kirchhoff (1824-1887) in dem Mineral Lepidolith entdeckt. Sie fanden es bei **spektralanalytischen Untersuchungen**.
- wachsw weich ähnelt Kalium, aber noch weicher und **noch reaktionsfähiger**
- ein sehr starkes Reduktionsmittel.
- $2 \text{ Rb} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ RbOH} + \text{ H}_2$

Der Wasserstoff entzündet sich sofort, manchmal auch **explosionsartig**.



Bunsen



Kirchhoff

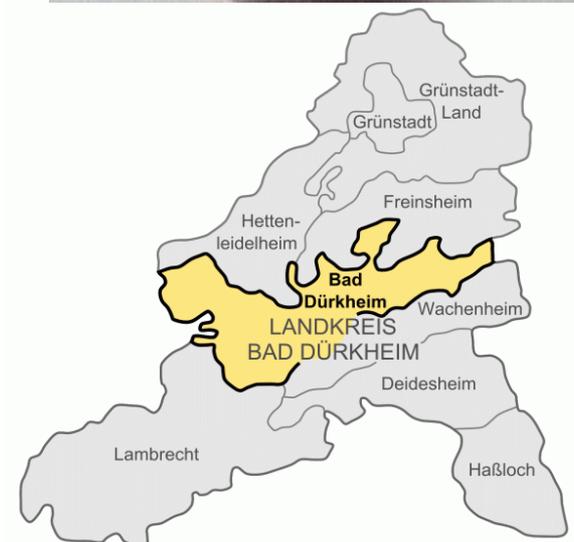


Lepidolith, $\text{KLi}_2\text{Al}[(\text{OH},\text{F})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$



Rubidium: Vorkommen

- Der in Manitoba/Kanada vorkommende **Lepidolith** ist vulkanischen Ursprungs und enthält einen Rubidiumoxidanteil von bis zu 3,5%.
- Spuren von Rubidiumverbindungen finden sich auch im Meerwasser und in Mineralwässern, z.B. im **Bad Dürkheimer Mineralwasser**.





Rubidium, Caesium: Darstellung

- Rb und Cs werden aus Lepidolith dargestellt:
- über Kaliumcarbonat, Rubidiumcarbonat und Caesiumcarbonat.
- fraktionierte Kristallisation
- Reduktion durch Ca oder Mg



Schmp: 39,31 °C

Rubidium: wachsw weich, hochreaktiv, silbrig



Cäsium

lat. caesium ("himmelblau")

- blaue Spektrallinien, *caesius* ("himmelblau")
- **Goldgelbes** Metall
- Caesium ist das **weichste aller Metalle** (außer Hg).
- Es lässt sich mit der bloßen Hand schmelzen und hat nach Hg den **niedrigsten Schmelzpunkt** aller Metalle.
- Durch UV-Strahlen lässt es sich **leicht ionisieren** und es eignet sich daher zur Herstellung von lichtempfindlichen Photozellen in der Elektronik



Schmp. 28,45 °C



Cäsium: Chemische Eigenschaften

- An Luft spontane Entzündung und verbrennt mit rotvioletter Flammenfarbe.
- Aufbewahrung in Ampullen (unter Schutzgas)
- Mit Wasser reagiert es ebenfalls explosionsartig, wobei Caesiumhydroxid und Wasserstoff entstehen:



- Caesiumhydroxid ist die **stärkste** bekannte Base.



Cäsium: Vorkommen

- Mit einem Massenanteil von **0,00065 %** steht Caesium an 42. Stelle der Elementhäufigkeit. Es steht damit zwischen Tantal und Brom.
- Das Element kommt in der Natur **nicht elementar** vor.
- Der Pollucit, ein **Caesium-Aluminium-Silicat**, ist das wichtigste Caesiummineral. Es findet sich auf der Insel Elba, in den USA, in Namibia, in Kanada, Russland und Schweden.
- Spuren von Caesiumverbindungen finden sich auch im Meerwasser und in Mineralwässern, z.B. im **Bad Dürkheimer Mineralwasser**





Cäsium: Verwendung

- Es dient in der Elektronik und in der Elektrotechnik zur Herstellung von **Photozellen, Gleichrichtern, Caesiumdampf Lampen und Vakuumröhren.**
- In den sehr genauen **Atomuhren** wird die Schwingungsfrequenz des Caesiumisotops ^{133}Cs ausgenutzt. Derartige Uhren gehen in 10000 Jahren nur 0,3 Sekunden nach.



- In der Raumfahrt wird es als **Treibstoff in Ionentriebwerken** verwendet.
- In **thermoionischen Batterien** ermöglicht das Caesium die Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie.
- Das **radioaktive Isotop ^{137}Cs** wird in der Medizin zur Bestrahlung von Tumoren eingesetzt (1987: **Goiânia-Unfall**).

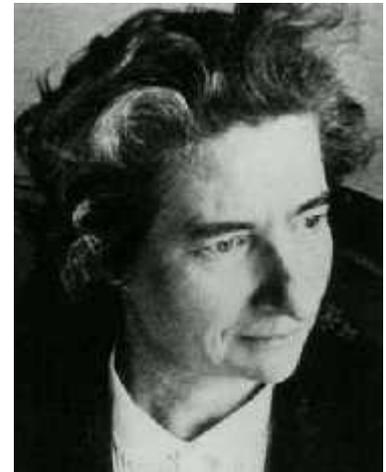


Francium: zu Ehren der Heimat von M. Perey "Frankreich"

- stark **radioaktives** Alkalimetall, $T_{1/2} = 21,8$ min (über 30 radioaktive Isotope)
- das **unedelste aller Elemente**
- Es kommt in der Natur nur in geringsten Spuren in Uranerzen wie in der Pechblende als Zwischenprodukt der **Uran-Actinium-Zerfallsreihe** vor.
- Die gewinnbaren Vorkommen auf der Erde werden nur auf maximal **50 Gramm Francium** geschätzt.
- **1939**: Marguerite Perey (1909-1975) entdeckt beim Zerfall von Actinium

(Das neue Element entsprach dem im Jahre 1869 von Mendelejew vorausgesagten "**Eka-Caesium**,,)

Marguerite Catherine Perey (1909-1975)



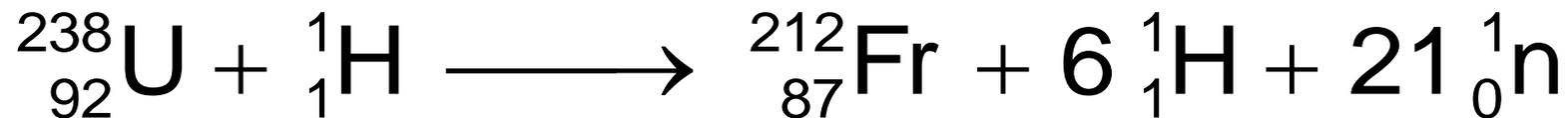


Francium: Herstellung

- Natürlich

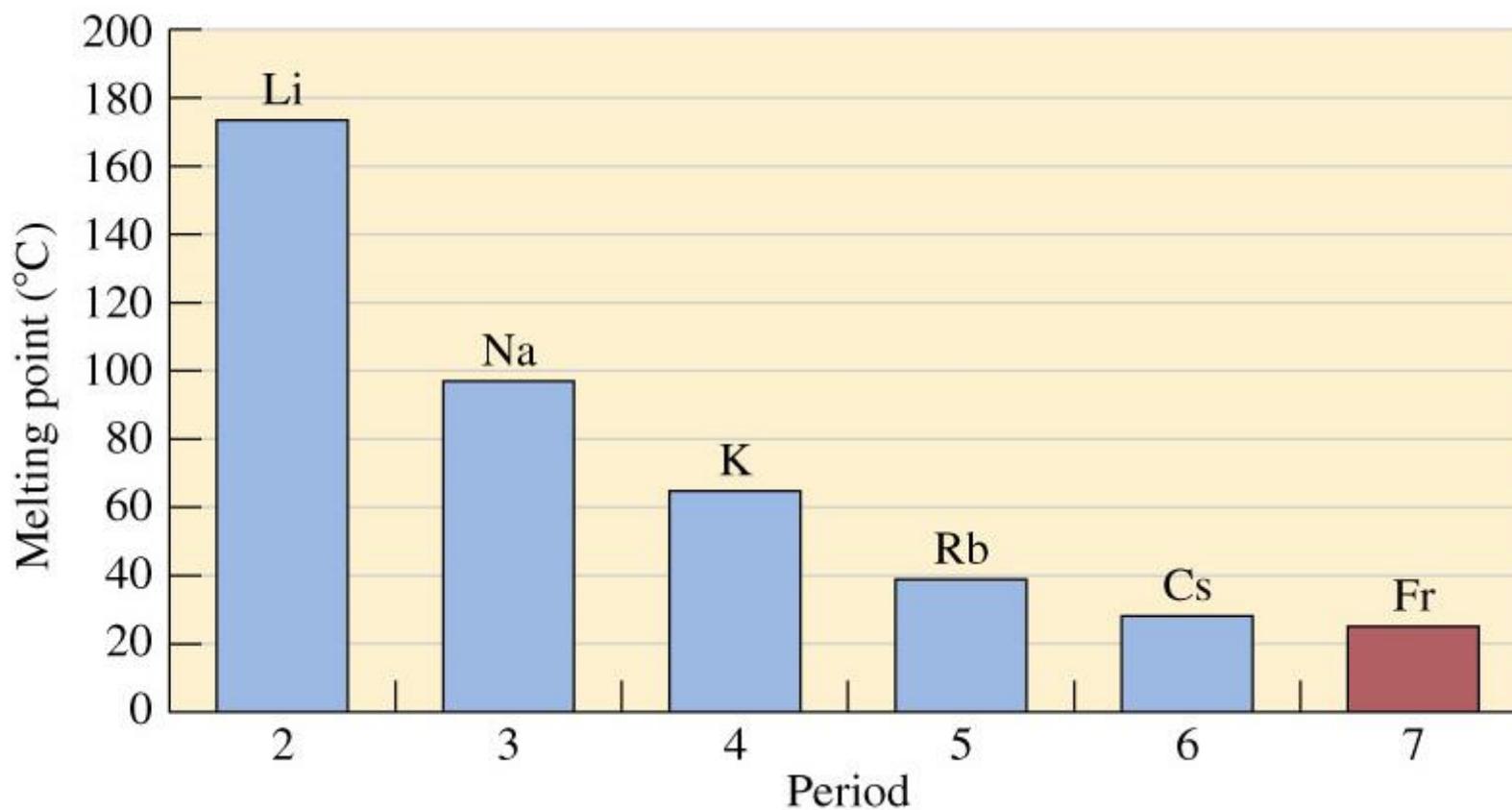


- künstlich





Gruppeneigenschaften der 1. HG





Gruppeneigenschaften

Name des Metalls	Redoxreaktion Reduktion	Redoxreaktion Oxidation	Normalpotential (E^0 in Volt)
Francium	Fr	$\text{Fr}^+ + e^-$	-3,092
Lithium	Li	$\text{Li}^+ + e^-$	-3,045
Rubidium	Rb	$\text{Rb}^+ + e^-$	-2,925
Kalium	K	$\text{K}^+ + e^-$	-2,925
Cäsium	Cs	$\text{Cs}^+ + e^-$	-2,923
Barium	Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^-$	-2,912
Strontium	Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e^-$	-2,891
Calcium	Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,866
Natrium	Na	$\text{Na}^+ + e^-$	-2,713



Spektralanalyse





Experimente

- **Flammenfärbungen** von Li, Na, K, Rb, Cs