

1. Alkalimetalle

Gliederung

- 1.1 Vorkommen
- 1.2 Gruppeneigenschaften
- 1.3 Darstellung
- 1.4 Technische Verwendung
- 1.5 Flammenfärbungen
- 1.6 Löslichkeit der Salze
- 1.7 Komplexe mit Kronenethern
- 1.8 Sauerstoffverbindungen
- 1.9 Salze der Oxosäuren
- 1.10 Biologische Aspekte



		<i>Gruppe I bzw. IA</i>	
	Lithium	3 Li	1817
	Natrium	11 Na	1807
	Kalium	19 K	1807
	Rubidium	37 Rb	1861
	Caesium	55 Cs	1861
		87 Fr	1871

„Alkalimetalle“

1.1 Vorkommen

Anteil am Aufbau der Erdkruste

Li: $2,0 \cdot 10^{-3}\%$, Na: 2,7%, K 2,4%, Rb: $9,0 \cdot 10^{-3}\%$, Cs: $3,0 \cdot 10^{-4}\%$

Lithium (lithos)

griech.: Stein



Spodumen: Kettensilikat

Petalit (Kastor): Phyllosilikat



Natrium (neter)

ägypt.: Soda



Steinsalz

Chilesalpeter

Glaubersalz

Natronfeldspat (Albit)



Kalium (potasse)

franz.: Pottasche



Sylvin

Carnallit



Rubidium (rubidus)

griech.: tiefrot

Begleiter der anderen Alkalimetalle

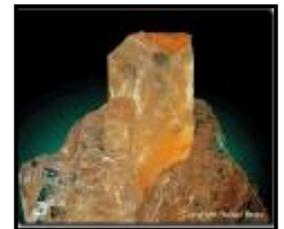
Caesium (caesius)

griech.: himmelblau

Begleiter der anderen Alkalimetalle



Pollux



1.2 Gruppeneigenschaften

Alle Elemente der Gruppe sind reaktive Metalle und kommen in der Oxidationsstufe +I vor

	Li	Na	K	Rb	Cs
Ordnungszahl	3	11	19	37	55
Elektronenkonfiguration	[He] 2s ¹	[Ne] 3s ¹	[Ar] 4s ¹	[Kr] 5s ¹	[Xe] 6s ¹
Elektronegativität	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
Ionisierungsenergie [eV]	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9
Ionenradius Me⁺ für KZ 6 [pm]	90	116	152	166	181
Schmelzpunkt T_m [°C]	181	98	63	39	28
Siedepunkt T_b [°C]	1347	883	759	688	668
Dichte [g/cm³]	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
Flammenfärbung	purpurrot 671 nm	gelb 589,3 nm	hellviolett 770/404 nm	rotviolett 780/422 nm	blauviolett 697/495 nm

- Verbrennung der Metalle liefert je nach Kationengröße Oxide, Peroxide oder Hyperoxide
- Lithium bildet mit Stickstoff das Nitrid Li₃N
- Der basische Charakter der Hydroxide nimmt mit steigender Ordnungszahl zu
- Alle Alkalimetalle kristallisieren kubisch-raumzentriert (KZ 8)

1.3 Darstellung

Durch Schmelzflusselektrolyse oder durch chemische Reduktion mit extrem starken Reduktionsmitteln

Lithium

Schmelzflusselektrolyse von LiCl/KCl (Eutektikum)

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(l)}$ ($E^0 = -3,04 \text{ V}$ Lithium hat das negativste Standardpotential aller Elemente)

Natrium

Schmelzflusselektrolyse von NaCl (Downs-Zelle) \rightarrow

Kathode: $\text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$

Anode: $2 \text{Cl}^-(\text{solv}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

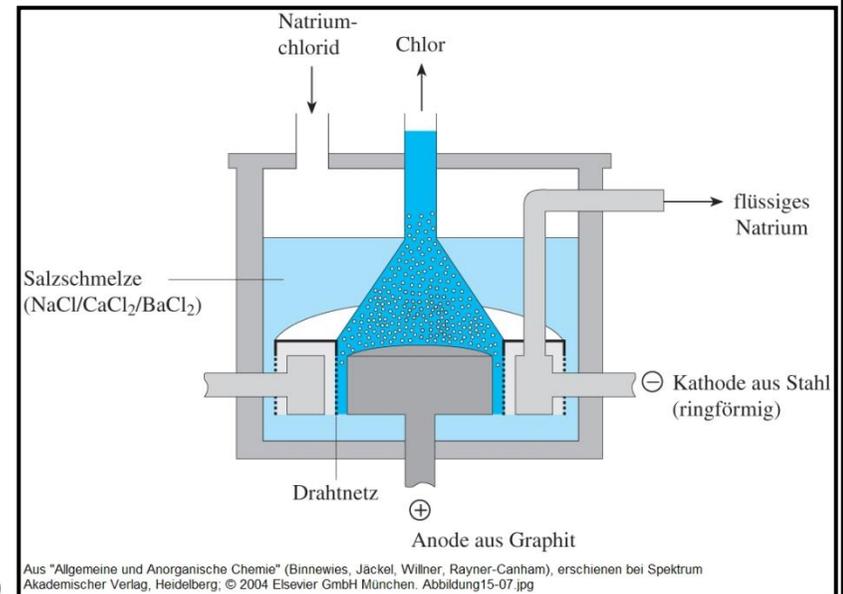
Kalium

Reduktion von geschmolzenem KCl mit Na

Rubidium, Caesium

Durch chemische Reduktion

$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}) + \text{Zr(s)} \rightarrow 2 \text{Cs(g)} + 2 \text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$



1.4 Verwendung

Lithium

- Li-Salze spielen in der Medizin eine Rolle
- ${}^6\text{Li}^2\text{H}$ bzw. ${}^6\text{LiD}$ dient als Kernsprengstoff in Fusionswaffen
- Legierungsbestandteil zum Härten von Pb, Al und Mg
- Li-Ionenbatterien



Natrium

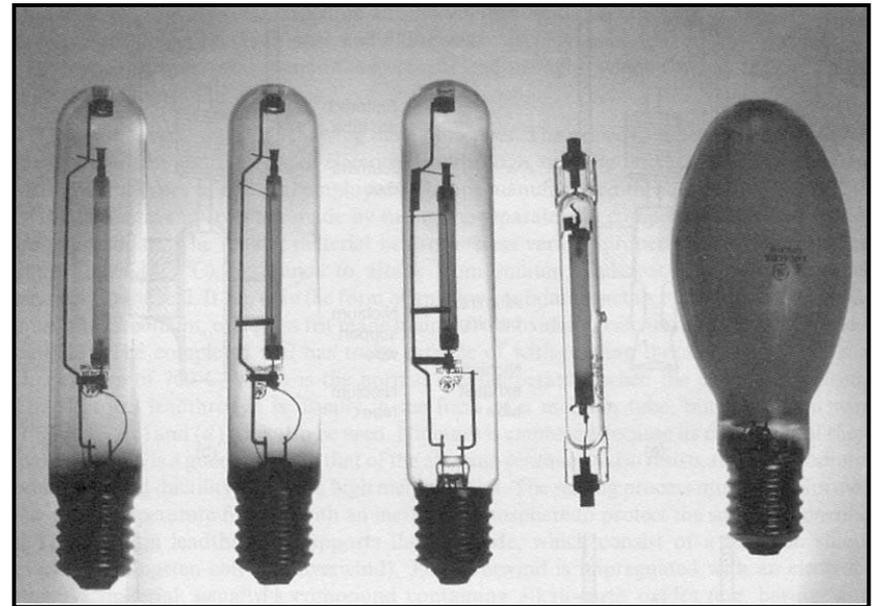
- Wichtiges Reduktionsmittel
- Ausgangsmaterial zur Synthese von Na_2O_2 , NaNH_2 , NaH , NaCN , Na/Pb
- Kühlmittel in schnellen Brutreaktoren
- Na-Nieder- und Na-Hochdruckgasentladungslampen (589,0 + 589,6 nm)

Kalium

- KCl , K_2SO_4 und KNO_3 als Düngemittel

Caesium

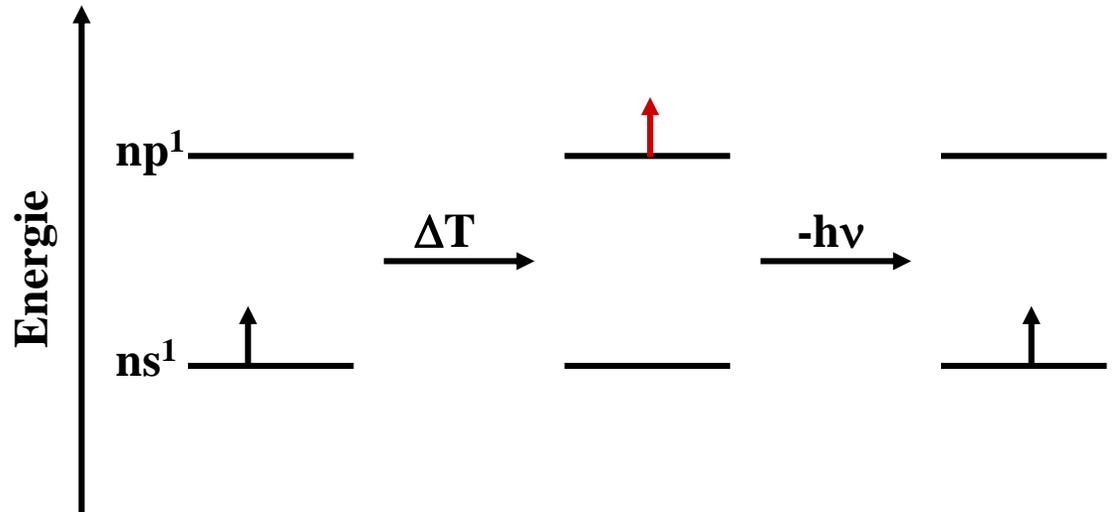
- Photoelektrischer Effekt \Rightarrow Photozellen
- ${}^{137}\text{Cs}$ ($t_{1/2} = 30$ a) ist ein β -Strahler (512 keV)
 \Rightarrow Strahlungsquelle in der Medizin
- ${}^{133}\text{Cs}$ in Atomuhren ($\nu = 9,19263177$ GHz)



1.5 Flammenfärbungen

Thermische Anregung von Elektronen kann zur Emission von sichtbarem Licht führen und somit zu einer Flammenfärbung

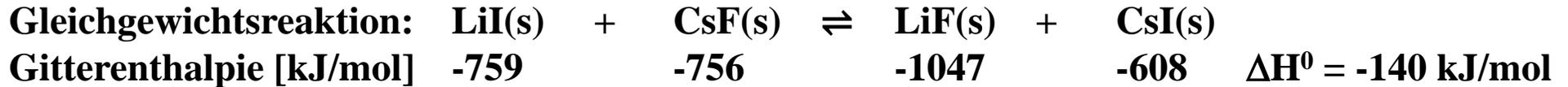
<u>Element</u>	<u>Flammenfärbung</u>
Li	Purpurrot
Na	Gelb
K	Hellviolett
Rb	Rotviolett
Cs	Blauviolett
Ca	Ziegelrot
Sr	Rot
Ba	Fahlgrün
B	Grün
In	Blau
Sn	Fahlblau
Pb	Fahlblau
As	Fahlblau
Sb	Fahlblau
Cd	Rot
Cu	Grün bis blau
Y	Rot



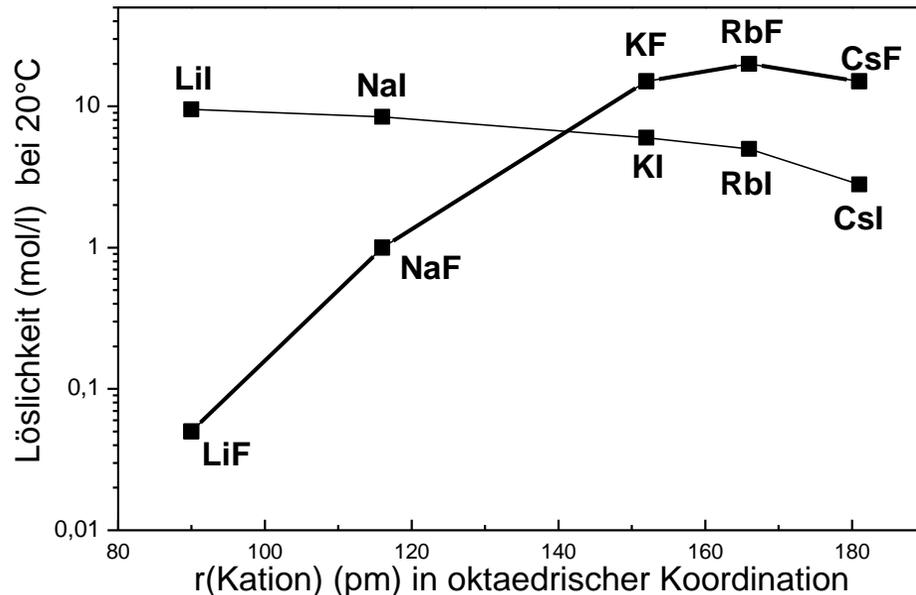
Bei Alkalimetallen wird das äußerste Elektron ns^1 thermisch angeregt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird ein Photon ($h\nu$) mit einer Energie, welcher der Energiedifferenz zwischen dem 1. angeregten Zustand und dem Grundzustand entspricht, emittiert.

1.6 Löslichkeit der Salze

Die Löslichkeit der Alkalimetallsalze wird vom Verhältnis $r(\text{K}^+)/r(\text{A}^-)$ bestimmt



Löslichkeit der Alkalimetallfluoride und der -iodide ($r_{\text{okt.}}(\text{F}^-) = 119 \text{ pm}$, $r_{\text{okt.}}(\text{I}^-) = 206 \text{ pm}$)



Schlecht lösliche Salze der großen Alkali-metalle (Me = K, Rb, Cs) sind solche mit großen Anionen:

Perchlorate



Tetraphenylborate

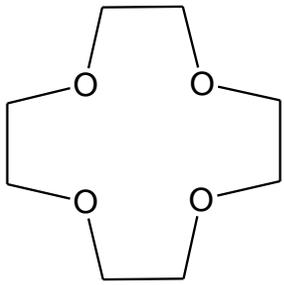


Hexanitrocobaltate

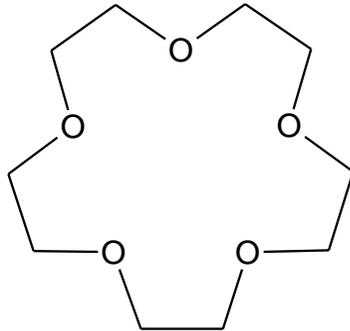


1.7 Komplexe mit Kronenethern

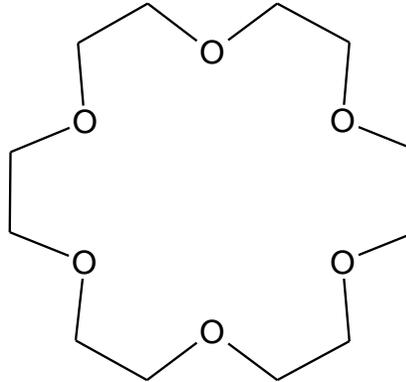
Die Löslichkeit von Alkalimetallsalzen kann in organischen Lösungsmitteln durch Komplexbildner stark verbessert werden \Rightarrow Kronenether



12-Krone-4

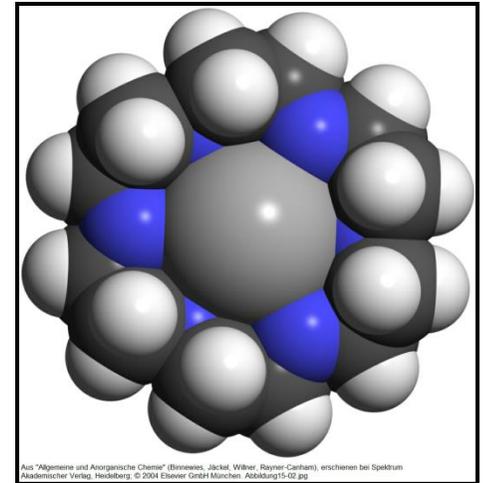


15-Krone-5



18-Krone-6

Komplex des Kaliumions mit 18-Krone-6



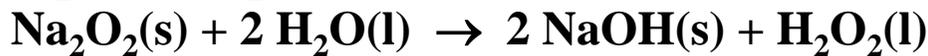
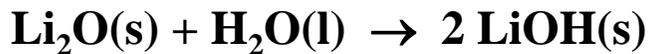
- **Diese cyclischen Polyether bilden mit Alkalimetallkationen sehr stabile Komplexe**
- **Alkalimetallsalze, wie z.B. KMnO_4 , lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie CHCl_3 (Trichlormethan), sobald man etwas Kronenether hinzufügt.**
- **Selbst elementares Na wird durch 18-Krone-6 unter Bildung von **Na-Anionen(!)** gelöst:**
$$2 \text{Na(s)} + \text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6(\text{l}) \rightarrow [\text{Na}(\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6)]^+\text{Na}^-(\text{s})$$

1.8 Sauerstoffverbindungen

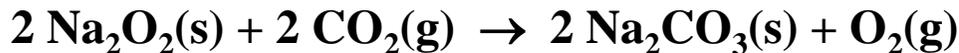
Die gering polarisierenden Alkalikationen stabilisieren auch große Anionen, d.h. die Reaktion mit Sauerstoff ergibt, außer mit Lithium, Peroxide und Hyperoxide

Metall	Produkt der Reaktion mit O ₂	Magnetismus	Farbe
Li	Li ₂ O	diamagnetisch	weiß
Na	Na ₂ O ₂	diamagnetisch	weiß
K, Rb, Cs	KO ₂ , RbO ₂ , CsO ₂	paramagnetisch	orange

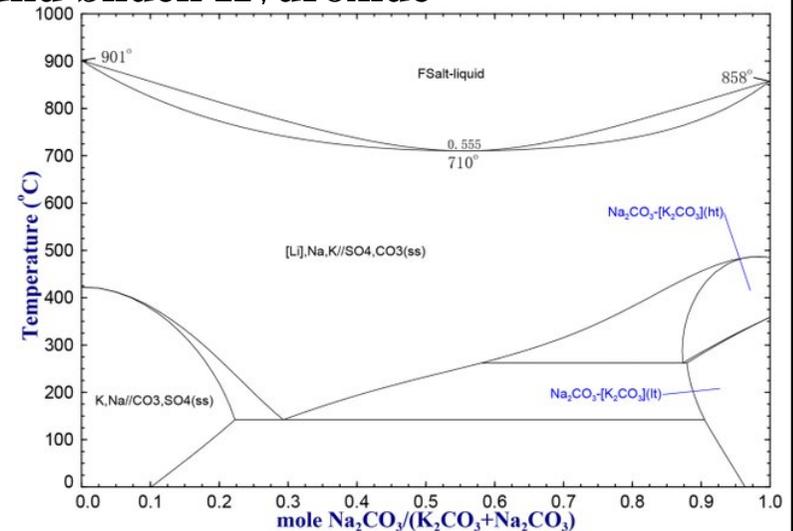
Alle Sauerstoffverbindungen reagieren heftig mit H₂O und bilden Hydroxide



Reaktion mit CO₂ ergibt Carbonate



⇒ KO₂ wird als CO₂ und H₂O-Absorber in Tauchgeräten eingesetzt



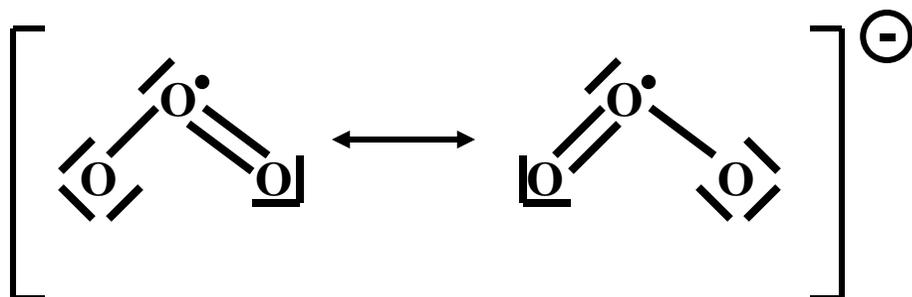
1.8 Sauerstoffverbindungen

Ozonide entstehen bei der Reaktion der Hyperoxide mit Ozon O_3

Synthese: $2 \text{MeO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{MeO}_3 + \text{O}_2$ (Me = K, Rb, Cs)

Zersetzung: $2 \text{MeO}_3 \rightarrow 2 \text{MeO}_2 + \text{O}_2$ (Me = K, Rb, Cs)

Das O_3^- Anion besitzt 19 Valenzelektronen und ist demnach paramagnetisch!



Die Bindungsordnung der O-O-Bindung beträgt 1,5

1.10 Biologische Aspekte

Lithium

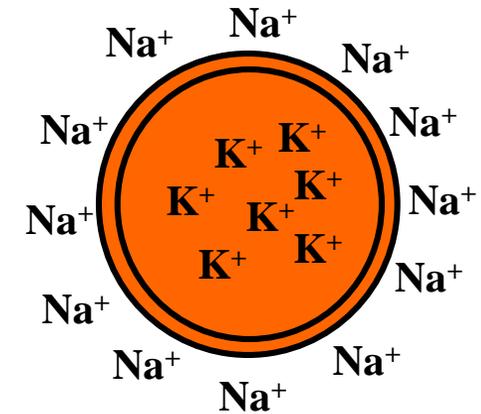
Behandlung von psychischen Erkrankungen (manische Depressionen)

- ⇒ Li greift im Gehirn in den Stoffwechsel ein (Blockierung einer enzymatischen Umsetzung bei der Mg^{2+} -Ionen eine Rolle spielen)
- ⇒ Schrägbeziehung Li/Mg

Natrium, Kalium

- Na_2CO_3 (Natron) wirkt wassereinziehend und wird zur Konservierung verwendet
- Aufrechterhaltung von Membranpotentialen (~ 60 mV) mittels Konzentrationsgradienten von Na^+ und K^+ über der Zellmembran \Rightarrow Signalleitung, Nierenfunktion, Osmose
- Ionentransport erfolgt über Ionenkanäle

	<u>Na^+ [mmol/l]</u>	<u>K^+ [mmol/l]</u>
Rote Blutkörperchen	11	92
Humanes Blutplasma	160	10



Rubidium, Caesium

Keine biologische Bedeutung