

# Alkalimetalle und Sauerstoff

Viele binäre Alkali-Sauerstoff Verbindungen

z.B.: Cs neun Verbindungen mit Stöchiometrien von  $\text{Cs}_7\text{O}$  bis  $\text{CsO}_3$ .

Reaktion mit genügend  $\text{O}_2$ :

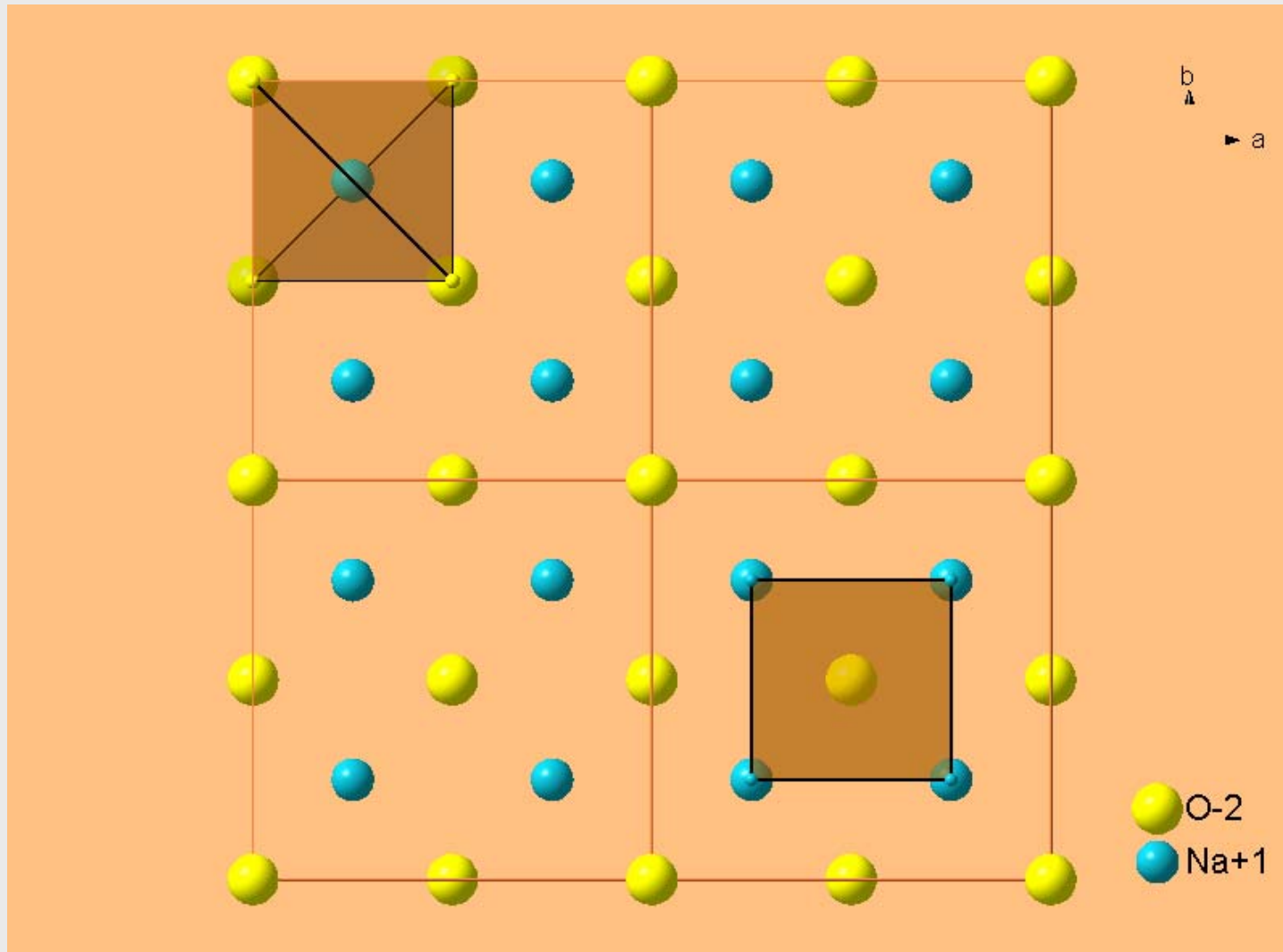
Li  $\text{Li}_2\text{O}$  (Oxid), wenig  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (Peroxid)

Na  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (Peroxid), wenig  $\text{Na}_2\text{O}$

K, Rb und Cs  $\text{MO}_2$  (Hyperoxid, früher auch Superoxid)

Bei geeigneter Versuchsdurchführung alle rein darstellbar.

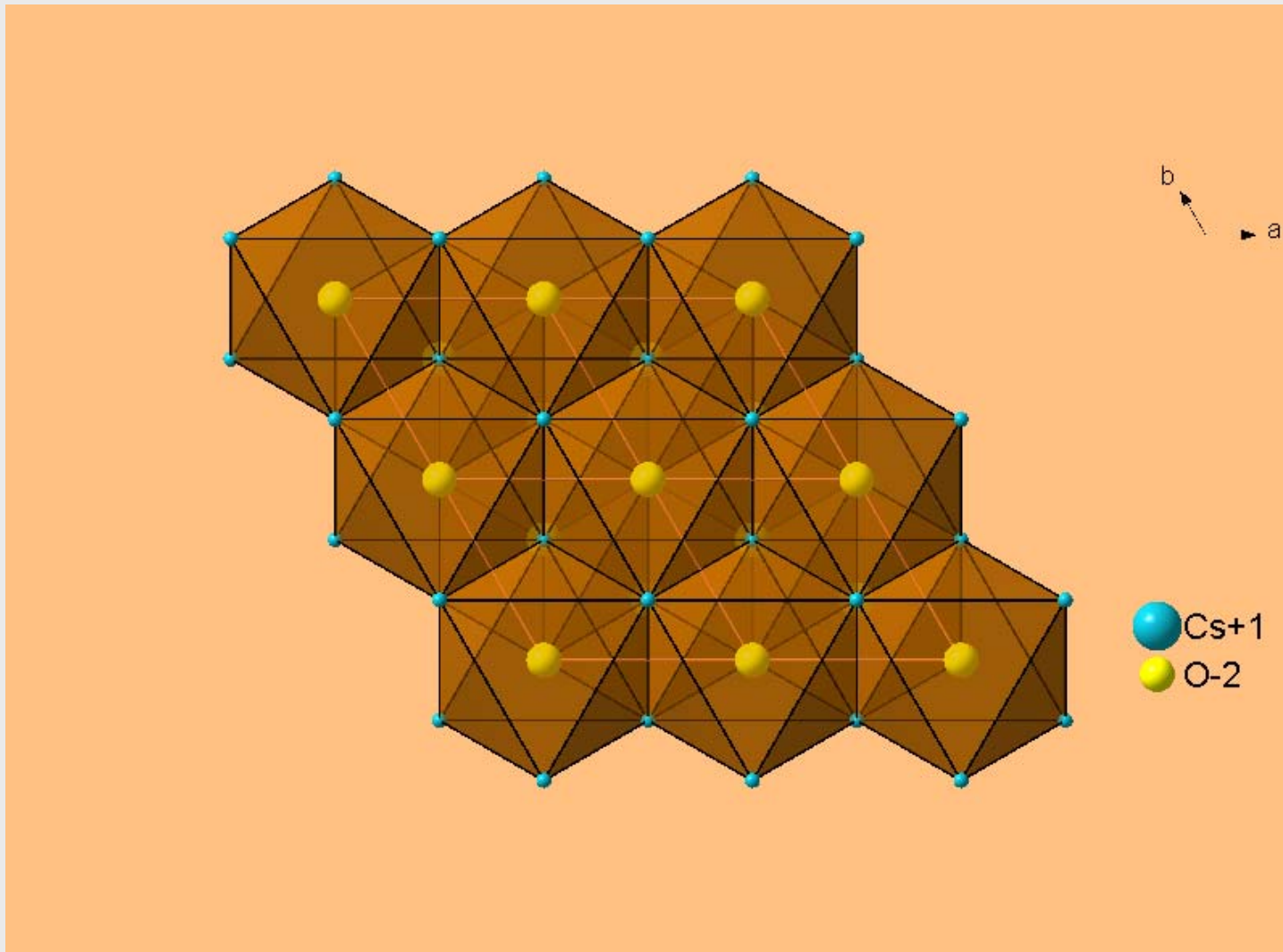
# Die Struktur von Natriumoxid



**Struktur Oxide M<sub>2</sub>O (M = Li, Na, K, Rb)**

**Antifluorit-Struktur ⇔ Plätze der Kationen und Anionen sind vertauscht**

# Die Struktur von Cäsiumoxid



**anti-CdCl<sub>2</sub>-Struktur, Schichtstruktur.**

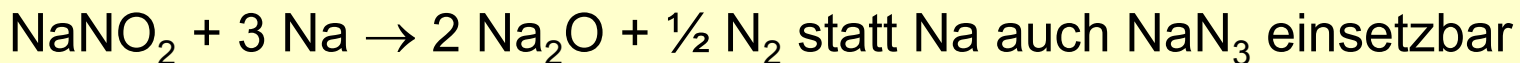
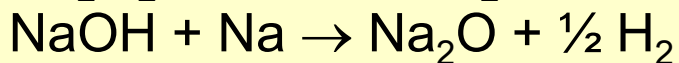
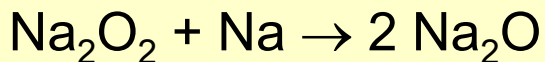
# Eigenschaften und Darstellung der $M_2O$ (Oxide)

## Farben:

$Li_2O$  und  $Na_2O$  weiß,  
 $K_2O$  gelblich-weiß,  
 $Rb_2O$  hellgelb  
 $Cs_2O$  orange  
Bis  $T < 500^\circ C$  - keine Zersetzung.

## Darstellung:

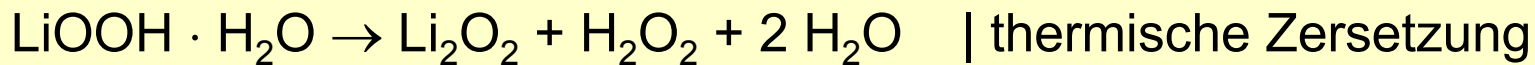
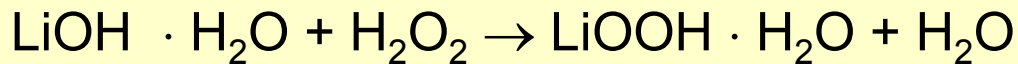
- $Li_2O$  durch Zersetzen von  $Li_2O_2$
- $Na_2O$  und die höheren Homologen:



# Eigenschaften und Darstellung der $M_2O_2$ (Peroxide)

Peroxid-Anion  $O_2^{2-}$  ist isoelektronisch zu  $F_2$

Technische Darstellung von  $Li_2O_2$ :



Eigenschaften  $Li_2O_2$ :

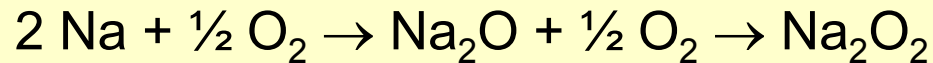
thermodynamisch stabil, weiß, kristallin, zerfällt bei  $T > 195^\circ\text{C}$

in  $Li_2O$  und  $O_2$ .

# Eigenschaften und Darstellung der $M_2O_2$ (Peroxide)

Darstellung  $Na_2O_2$  (blassgelbes Pulver):

begrenzte Zufuhr von  $O_2$  :



$K_2O_2$ ,  $Rb_2O_2$ ,  $Cs_2O_2$ :

auf diese Weise schwer darstellbar, da sie leicht zu Superoxiden  $MO_2$  weiter oxidieren

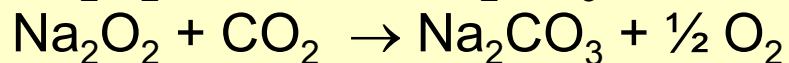
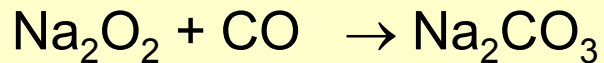
Bis auf  $Li_2O_2$  sind alle Peroxide in Abwesenheit von  $O_2$  sehr stabil.

# Eigenschaften und Verwendung der $M_2O_2$ (Peroxide)

Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

- Bleichmittel für Gewebe, Papierrohmasse, Holz etc.
- reagiert explosionsartig mit Al oder Holzkohle
- wichtige Anwendung in Atemgeräten für Taucher,

Feuerwehrleute sowie Unterseeboote:



# Sauerstoff, Hyperoxid, Peroxid

Sauerstoff  $O_2$ :

2 ungepaarte Elektronen, Bindungsordnung = 2, O-O-Abstand 1.21 Å

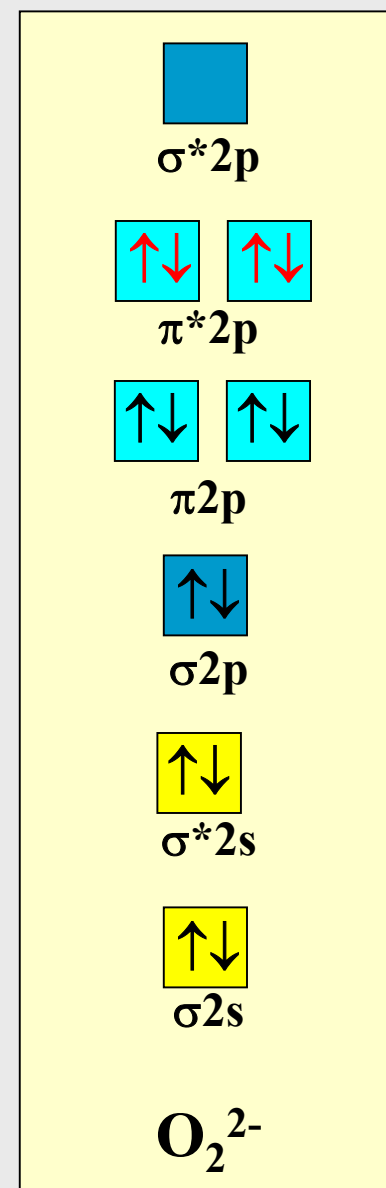
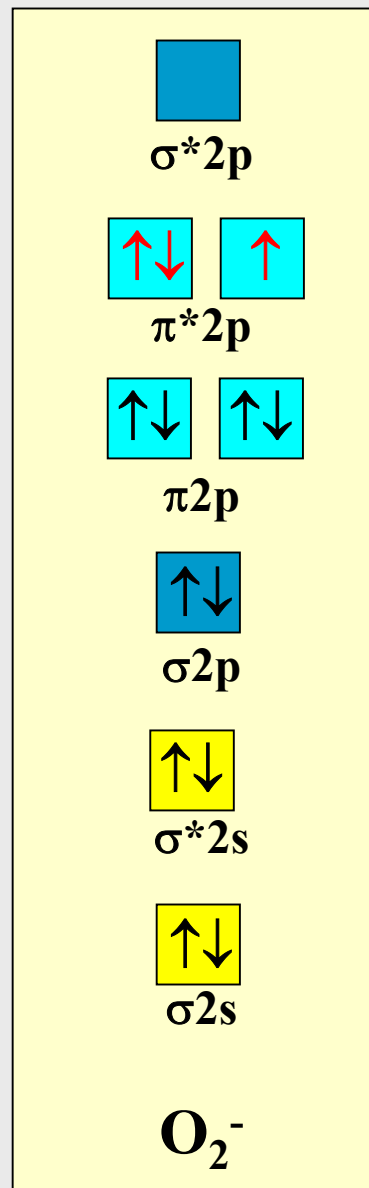
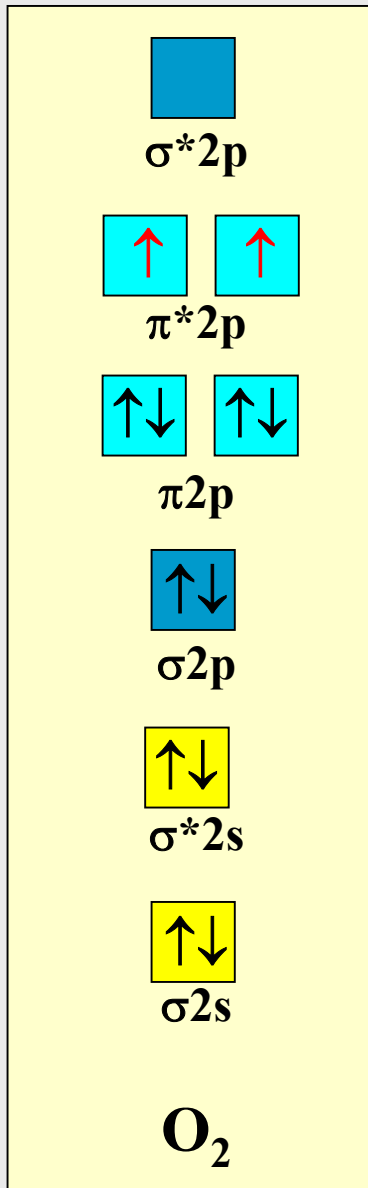
Hyperoxid  $O_2^-$ :

1 ungepaartes Elektron, Bindungsordnung = 1.5, O-O-Abstand 1.28 Å

Peroxid  $O_2^{2-}$ :

kein ungepaartes Elektron, Bindungsordnung = 1, O-O-Abstand 1.49 Å

# MO-Diagramme von $O_2$ , $O_2^-$ , $O_2^{2-}$



# Eigenschaften und Darstellung der $\text{MO}_2$ (Hyperoxide)

Darstellung  $\text{LiO}_2$ : Matrixisolationstechnik bei 15 K.

Darstellung  $\text{NaO}_2$ :  $\text{Na} + \text{O}_2$  bei  $450^\circ\text{C}$  und 150 bar

Bei Verbrennung an Luft:

$\text{KO}_2$  : orange, Smp.  $380^\circ\text{C}$ ,

$\text{RbO}_2$  : dunkelbraun, Smp.  $412^\circ\text{C}$ ,

$\text{CsO}_2$  : orange, Smp.  $432^\circ\text{C}$

# Eigenschaften der MO<sub>2</sub> (Hyperoxide)

NaO<sub>2</sub>:

trimorph:

< - 77 °C

- 77 °C bis - 50 °C

> -50 °C

Markasitstruktur (FeS<sub>2</sub>),

Pyritstruktur (FeS<sub>2</sub>)

Pseudo-NaCl

Schwerere Homologe:

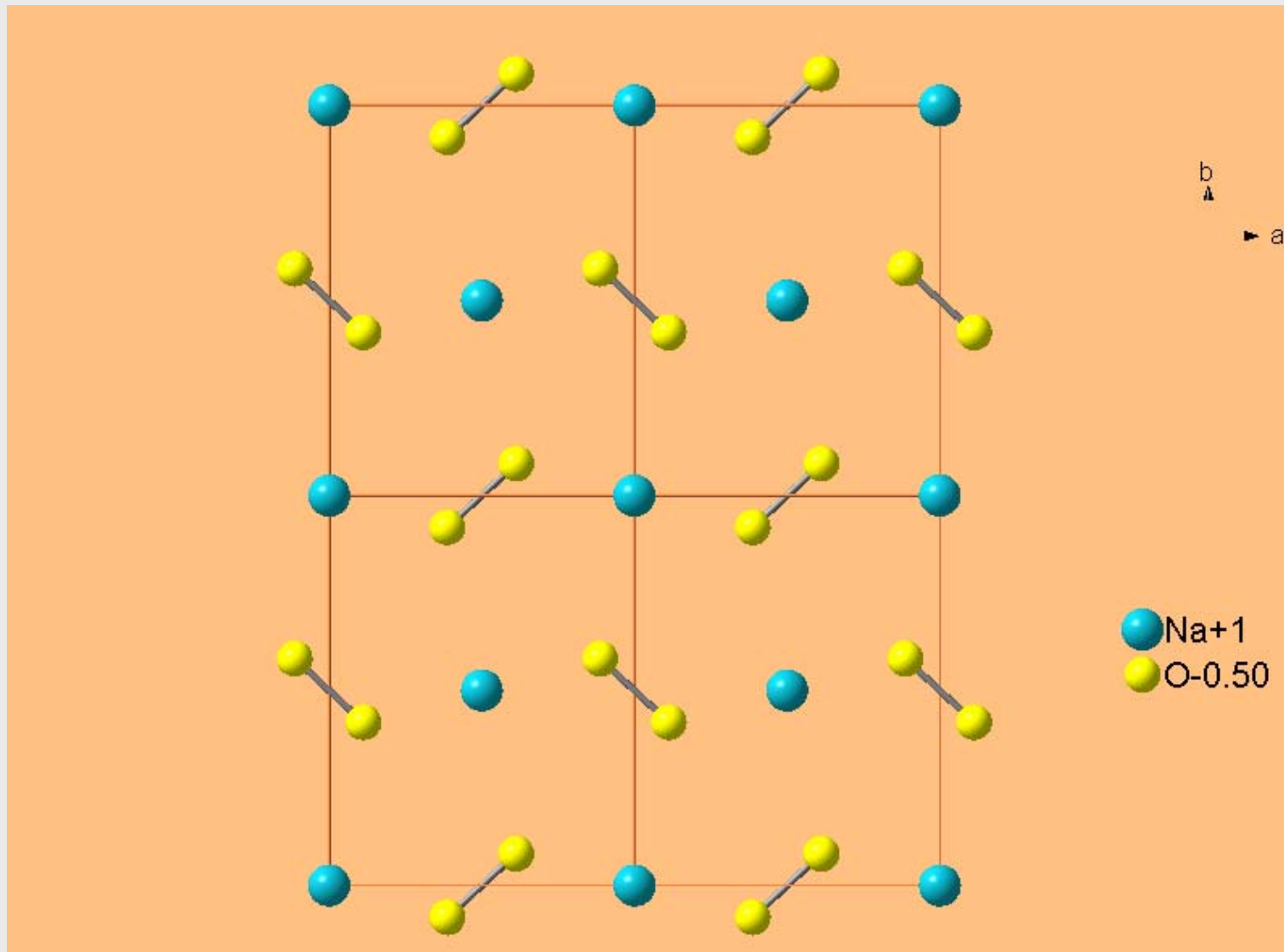
bei tiefen Temperaturen

bei höheren Temperaturen

CaC<sub>2</sub>-Struktur,

Pseudo-NaCl

# Die Struktur von Natriumhyperoxid bei -77 - 50°C

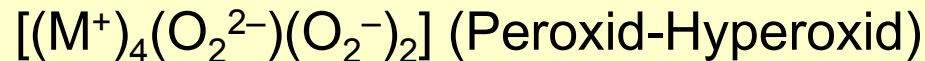


Pyritstruktur FeS<sub>2</sub>

# $M_2O_3$ (Sesquioxide) und $MO_3$ (Ozonide)

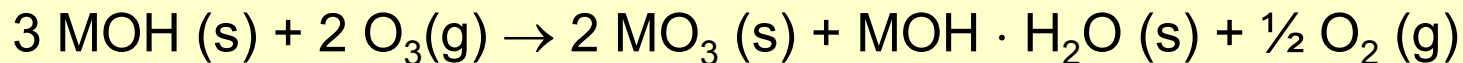
## Darstellung $M_2O_3$ :

vorsichtige thermische Zersetzung von  $MO_2$  (K, Rb, Cs),  
⇒ dunkle Pulver, paramagnetisch



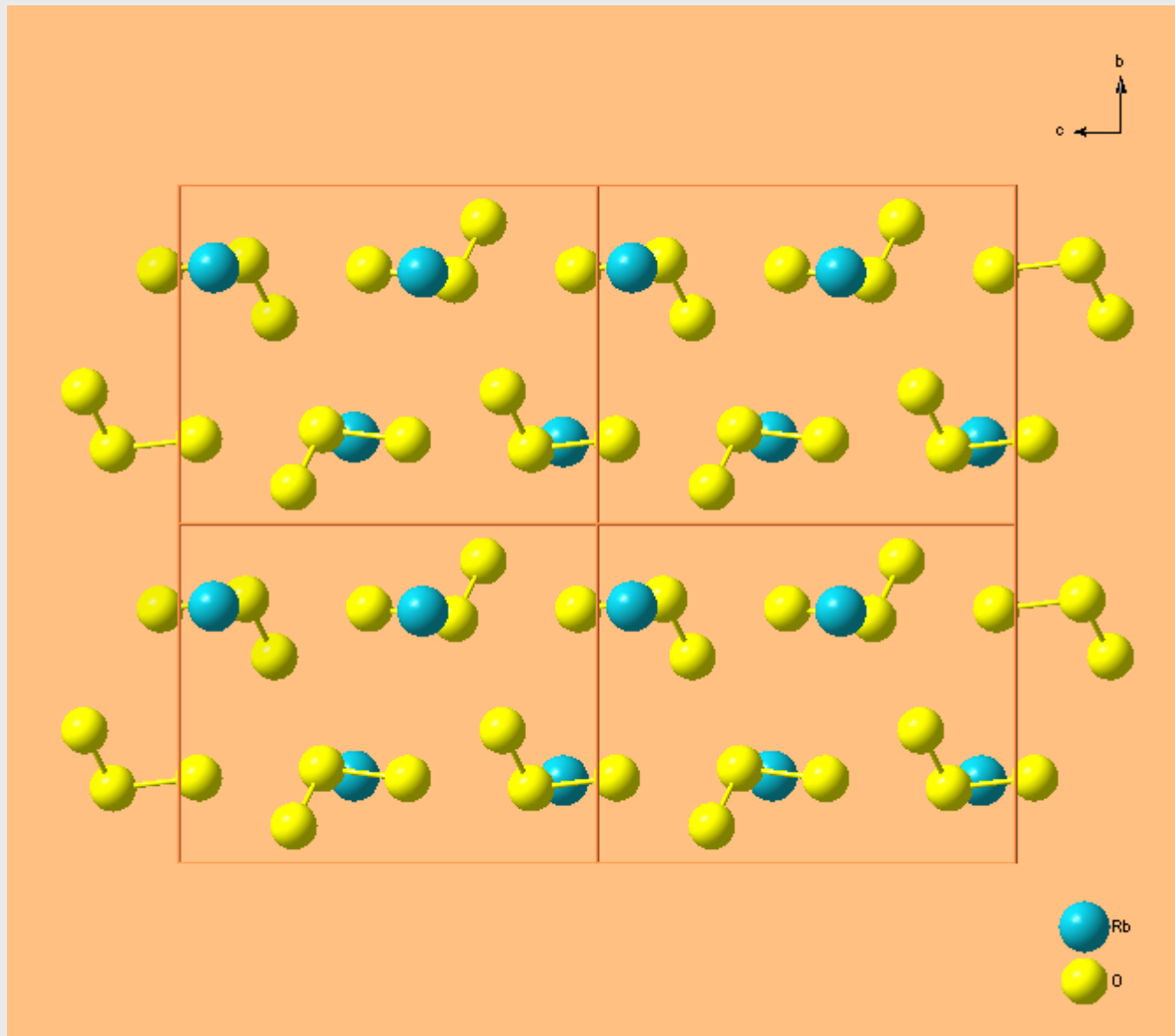
## Darstellung $MO_3$ :

von Na, K, Rb, Cs → Rk. von  $O_3$  mit gepulvertem,  
trockenen MOH bei niedrigen Temperaturen;  
Extraktion mit  $NH_3(l)$   
⇒ rote  $MO_3$

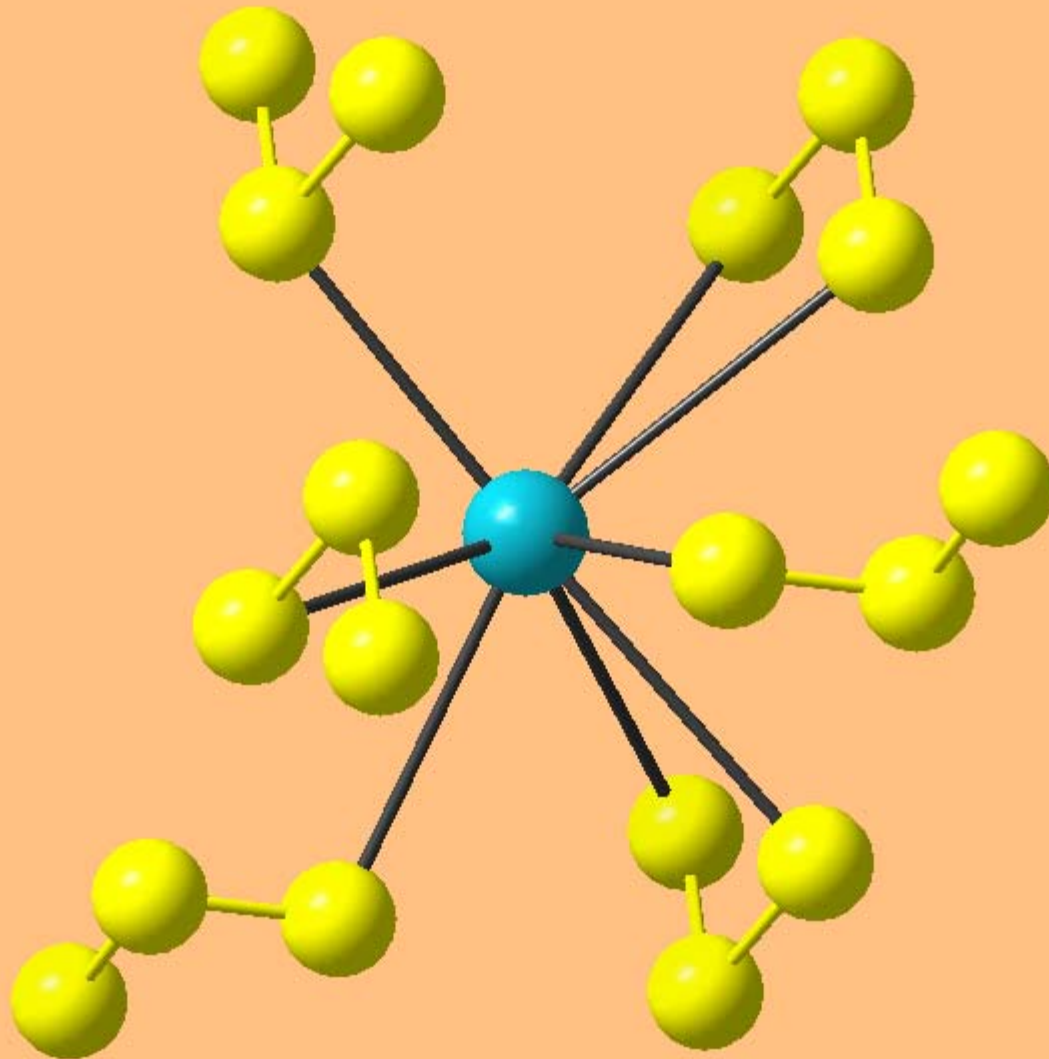


$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$ , zersetzt sich ( $\Leftrightarrow$  Kationengröße)

# Struktur von $\text{RbO}_3$

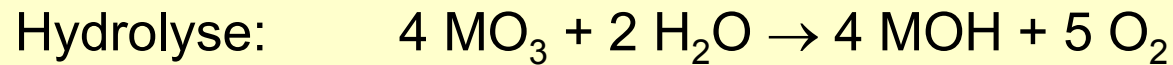


# Struktur von $\text{RbO}_3$



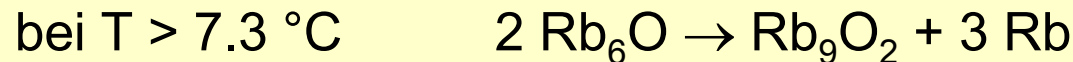
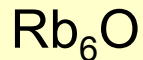
# Eigenschaften Ozonide und Suboxide

## Eigenschaften Ozonide:



## Suboxide:

nur Rb und Cs



$\text{Rb}_9\text{O}_2$  reagiert unter Flammeneerscheinung mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
Smp.  $40.2 \text{ °C}$ , dann Zersetzung zu  $2 \text{Rb}_2\text{O} + 5 \text{Rb}$ .

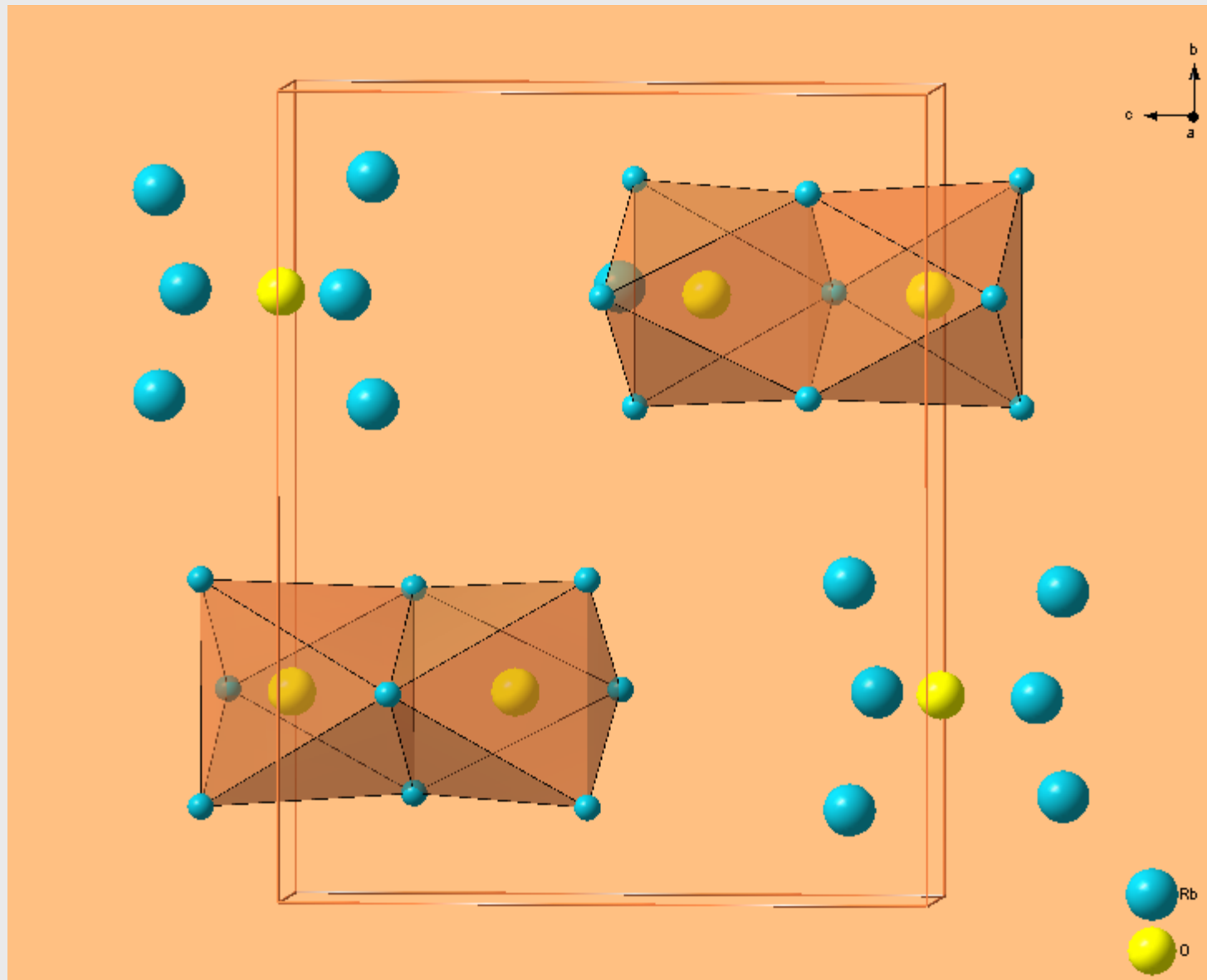
Cluster d(Rb-Rb): 352 pm (Rb-Metall d(Rb-Rb): 485 pm)

zwischen den Einheiten: d(Rb-Rb): 511 pm

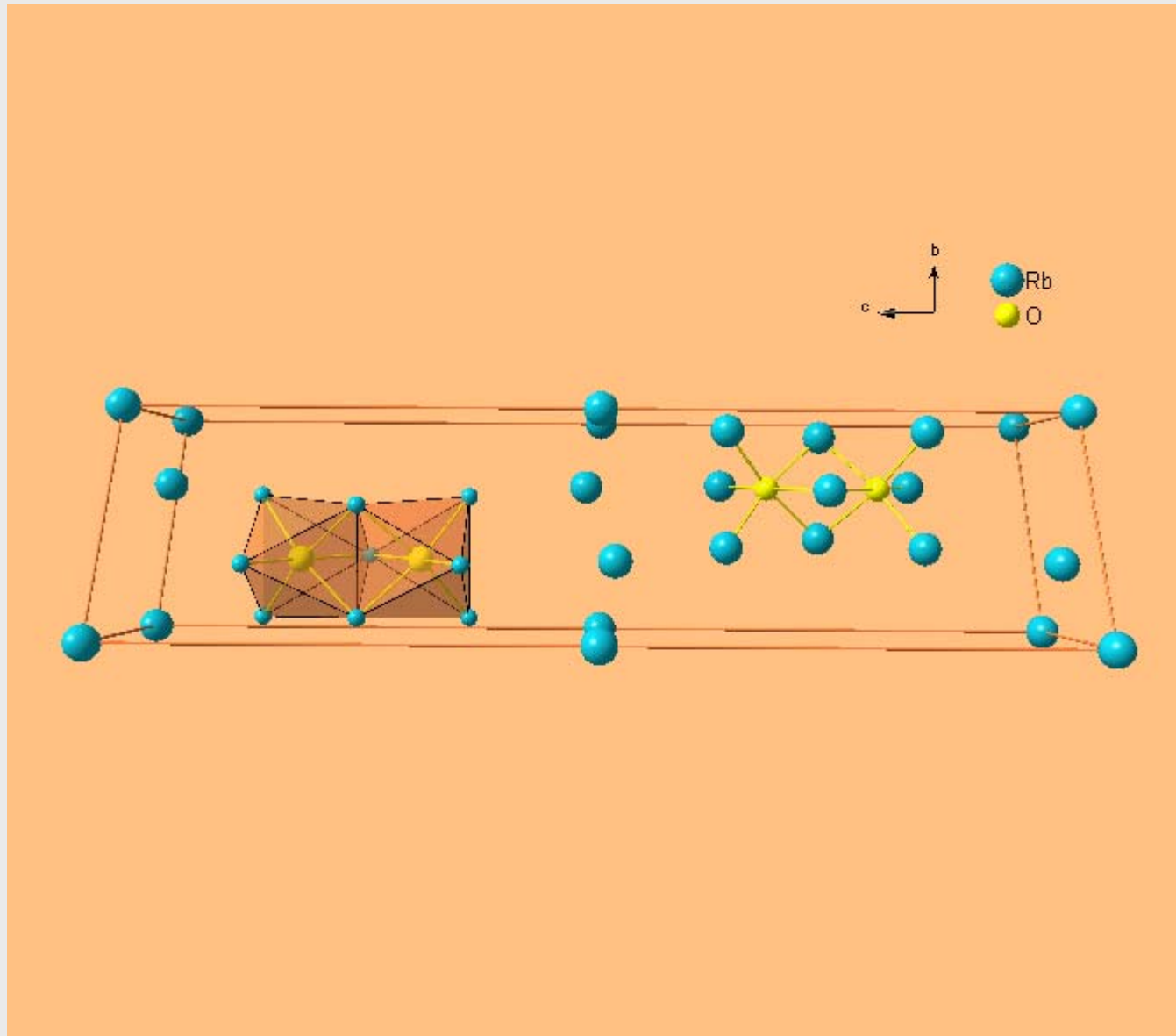
d(Rb-O): 249 pm (Summe der Ionenradien: 292 pm)

metallischer Charakter: mindestens 5 Elektronen  $\Rightarrow (\text{Rb}^+)_9(\text{O}^{2-})_2(\text{e}^-)_5$

# Struktur von $\text{Rb}_9\text{O}_2$



# Struktur von $\text{Rb}_6\text{O}$



## Suboxide des Cs

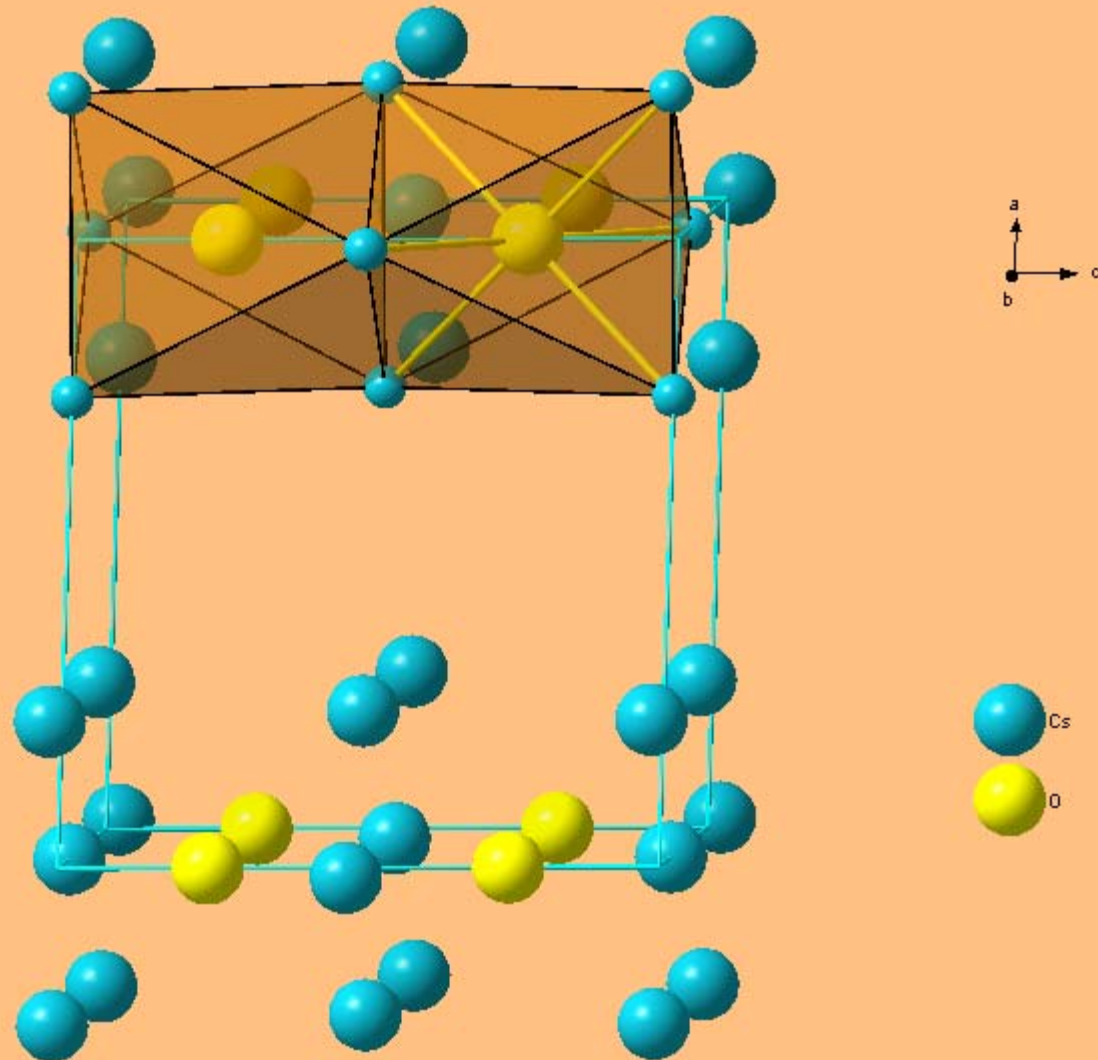
### Suboxide des Cs:

$\text{Cs}_7\text{O}$ , bronzefarben Smp.  $4.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,

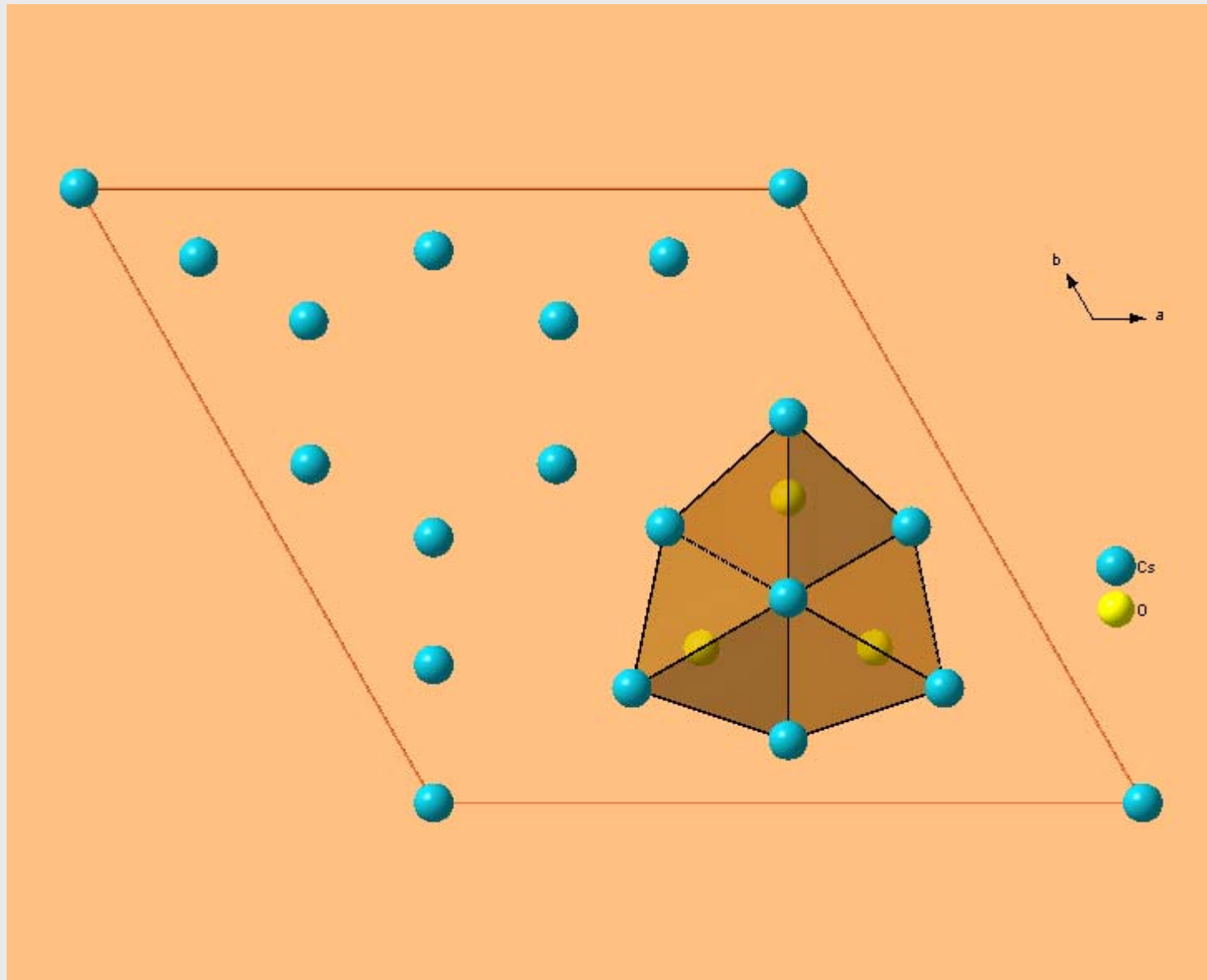
$\text{Cs}_4\text{O}$ , rotviolett, Zersetzung bei  $T > 10.5\text{ }^\circ\text{C}$ ;

$\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ , violett, Smp.  $52.5\text{ }^\circ\text{C}$ .

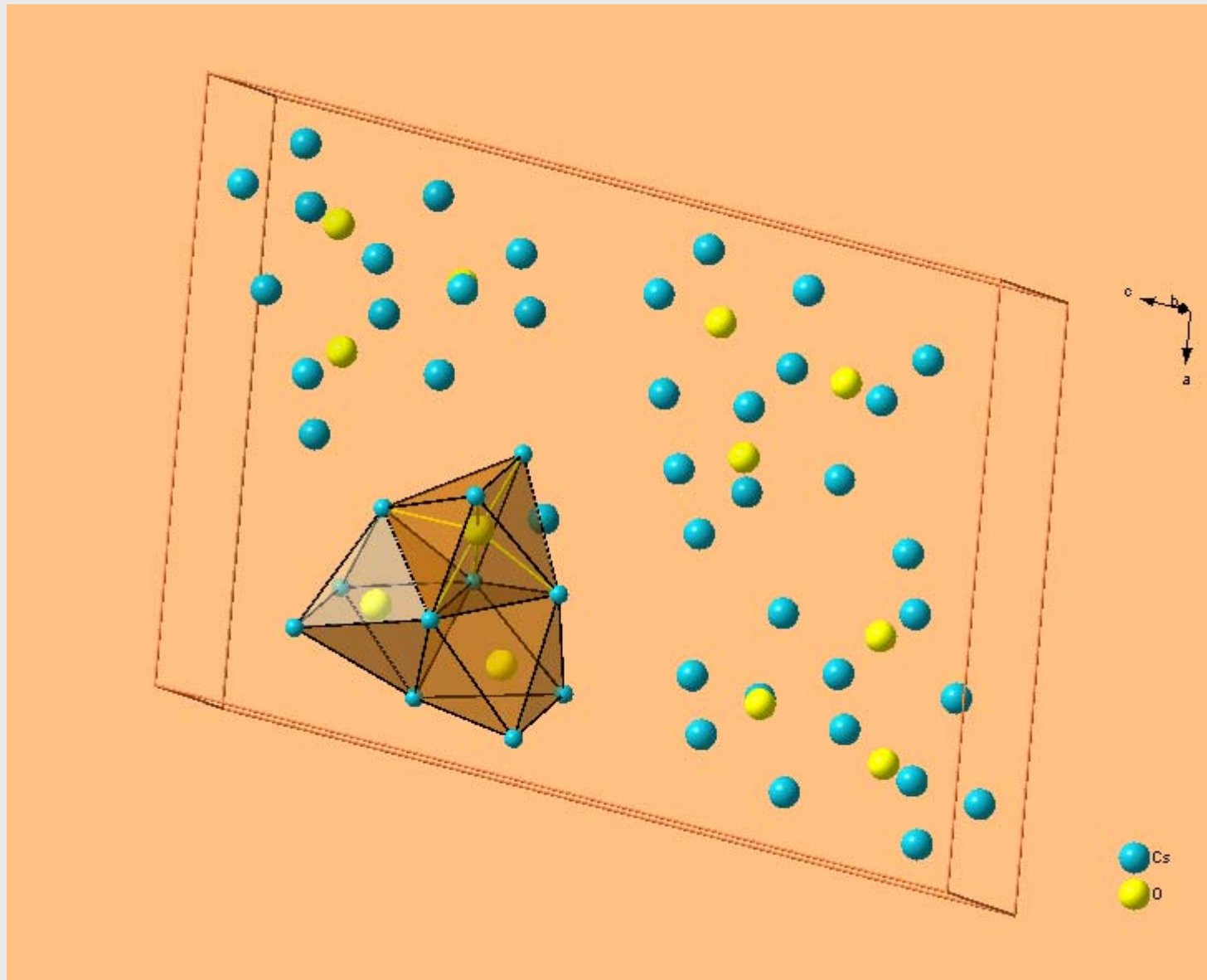
# Struktur von $\text{Cs}_3\text{O}$



# Struktur von $\text{Cs}_7\text{O}$



# Struktur von $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$



# Suboxide

Abstände in Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>:

d(Cs-O): 268 - 298 pm

d(O-O) = 404 pm

Intercluster d(Cs-Cs) = 550 pm

Intracluster d(Cs-Cs) = 367 - 416 pm.

Cs Metall: 527 - 569 pm

Formulierung als (Cs<sup>+</sup>)<sub>11</sub>(O<sup>2-</sup>)<sub>3</sub>(e<sup>-</sup>)<sub>5</sub>

„Cluster-Metalle“ :

Rb<sub>6</sub>O ⇌ Rb<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Rb<sub>3</sub>,

Cs<sub>4</sub>O ⇌ Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cs,

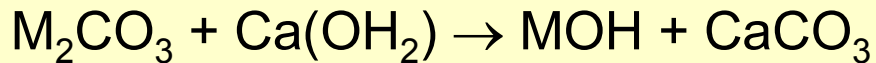
Cs<sub>7</sub>O ⇌ Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cs<sub>10</sub>

ternäre Suboxide:

Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Rb, Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Rb<sub>2</sub> und Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Rb<sub>7</sub>

# Darstellung der Hydroxide

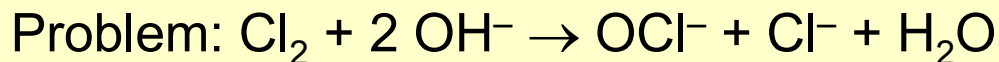
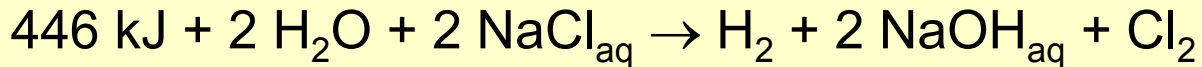
Früher: Kaustifizierung von Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) bzw. Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ):



Kaustifizierung = ätzend machen.

Heute: Chloralkali-Elektrolyse

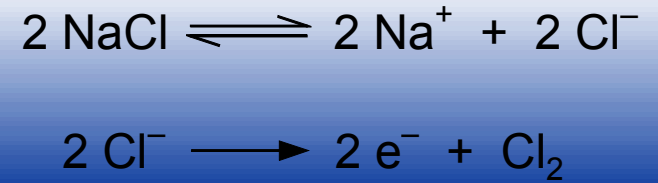
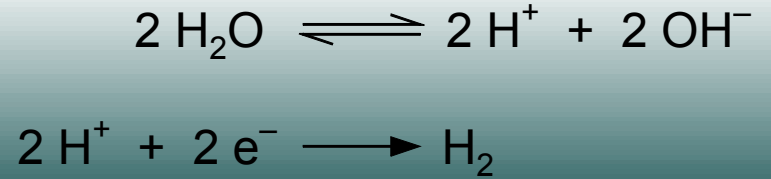
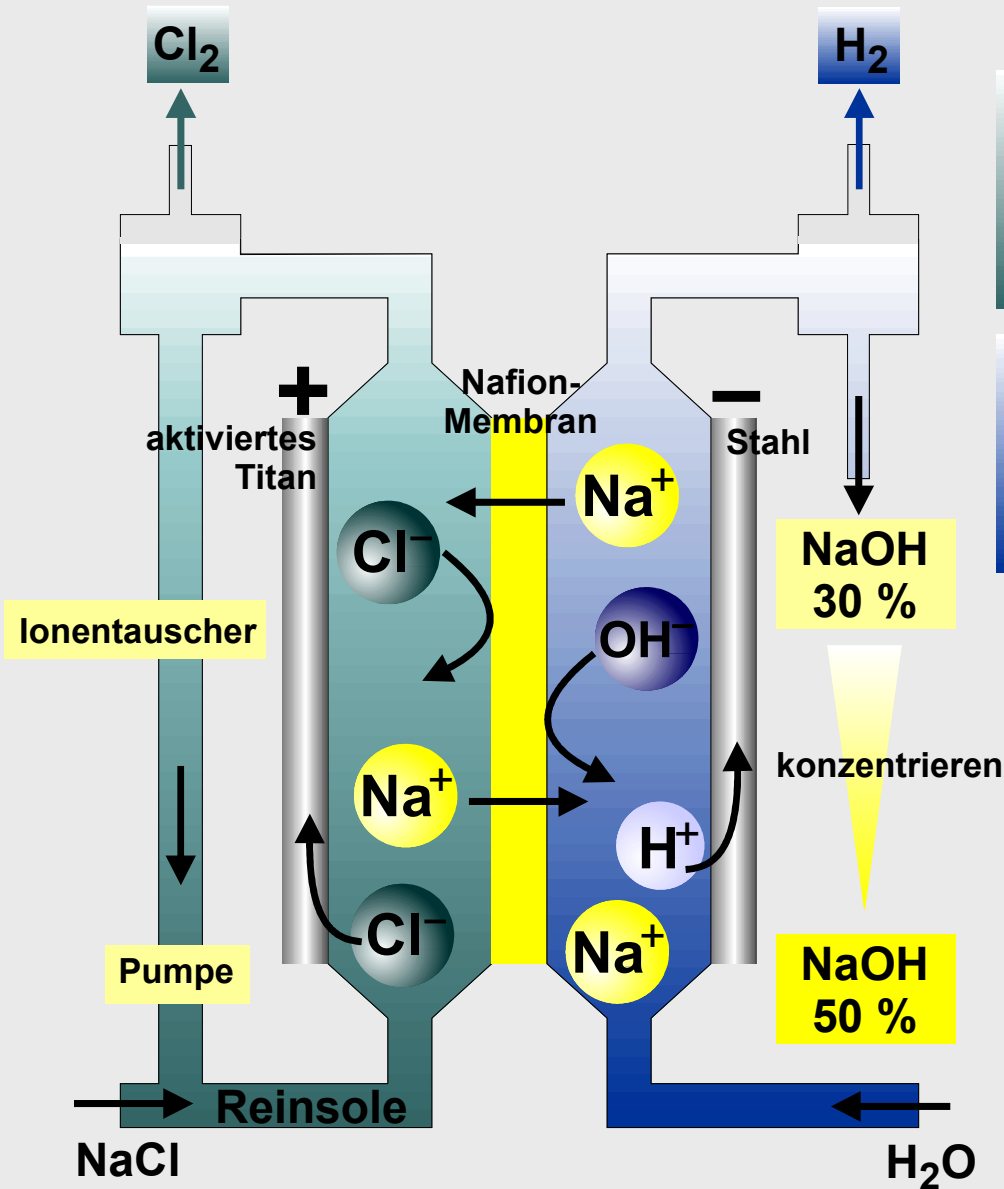
Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung bzw. einer KCl-Lösung:



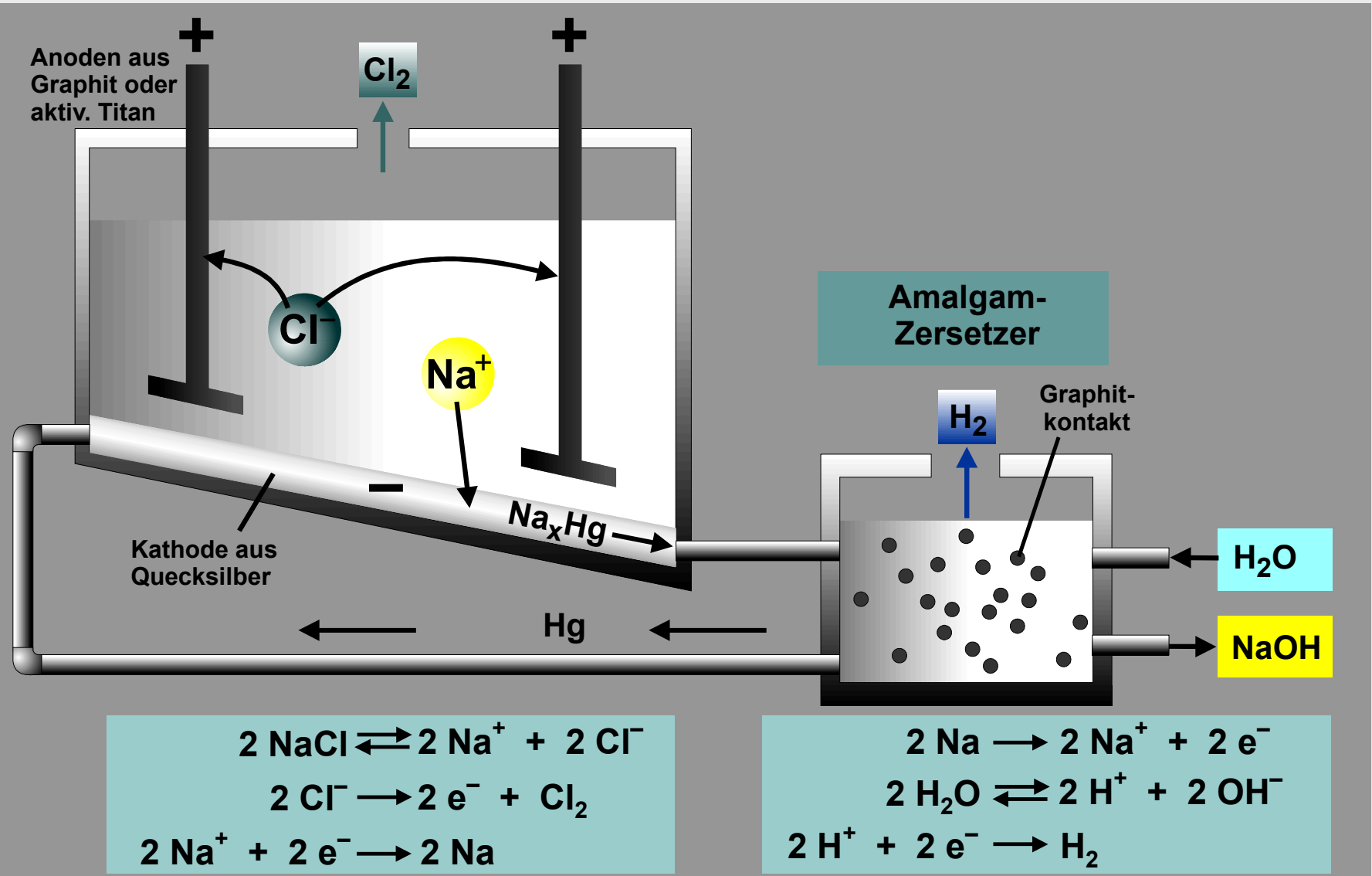
Lösung: Trennung von Anoden und Kathodenraum

⇒ Membran-Verfahren und Amalgam-Verfahren

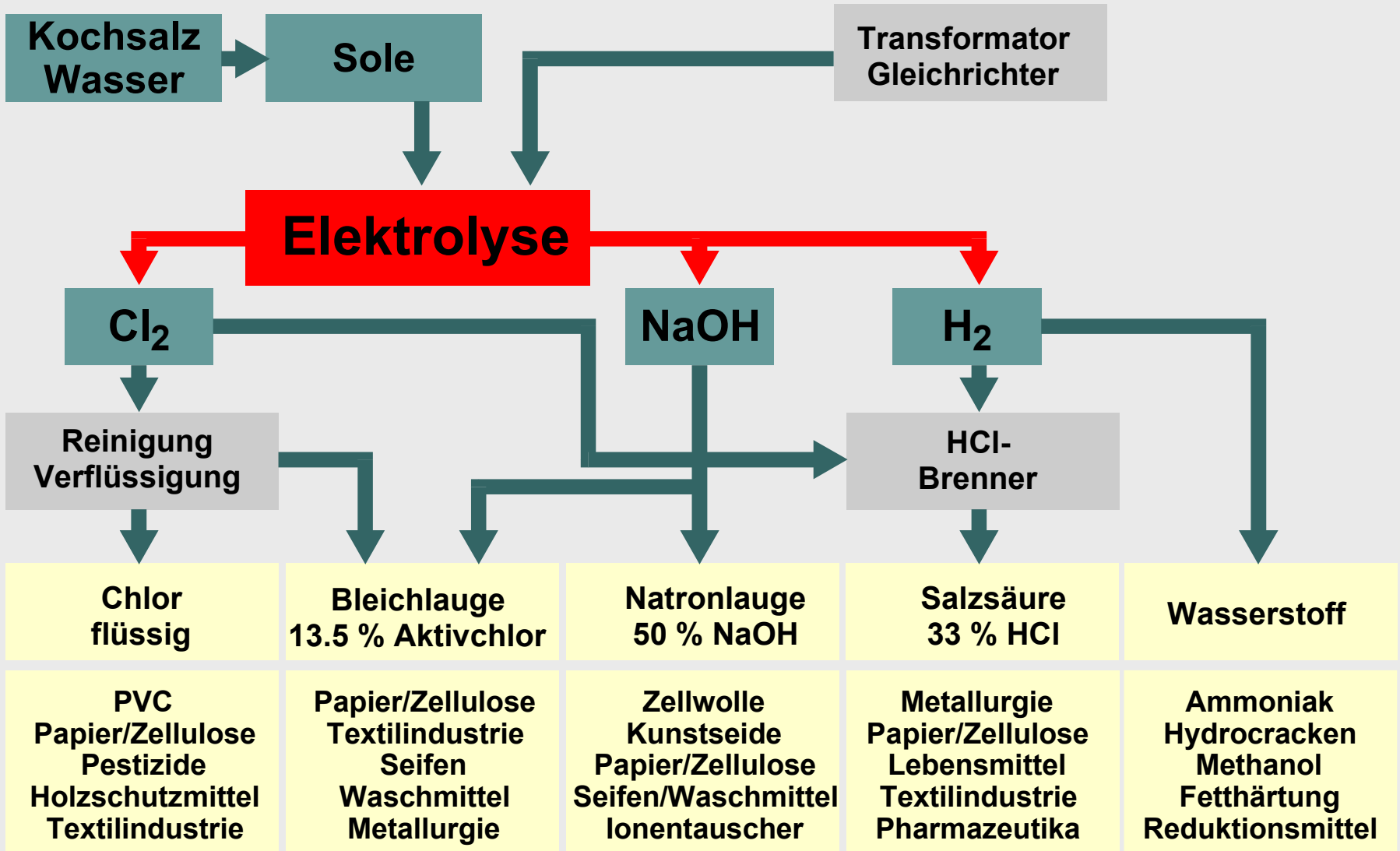
# Das Membranverfahren



# Amalgam-Verfahren



# Chlor-Alkali-Elektrolyse



# Eigenschaften der Hydroxide

## Eigenschaften:

- weiß
- stark hygroskopisch
- niedrige Schmelzpunkte
- sehr gut löslich in Wasser
- Löslichkeit nimmt von LiOH bis CsOH zu
- starke Wärmeentwicklung beim Auflösen;
- Kristallisation aus Wasser in Form von Hydraten

# Verwendung der Hydroxide

## Verwendung NaOH:

- Seifenfabrikation
- Farbstoffindustrie
- Cellulosegewinnung aus Holz und Stroh
- Kunstseide
- Reinigen von Fett, Öl und Petroleum
- Aufschluß von Bauxit
- Edukt für andere Na-Chemikalien

# Verwendung der Hydroxide

## Verwendung KOH:

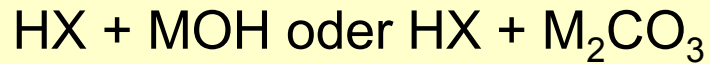
- weiche Seife
- Schmierseifen
- wasserenthärtende Kaliumphosphate für flüssige Waschmittel wie  $K_2P_2O_7$
- Herstellung weiterer K-Verbindungen wie KCN,  $KBrO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KMnO_4$
- Farbstoffe, Glas
- Trocken- und Absorptionsmittel für  $CO_2$

## Verwendung LiOH:

- Darstellung stark wasserabweisender Schmierfette auf Lithiumstearatbasis
- $CO_2$ -Absorption in geschlossenen Räumen, z.B. Raumkapseln

# Darstellung und Struktur der Halogenide

Darstellung:

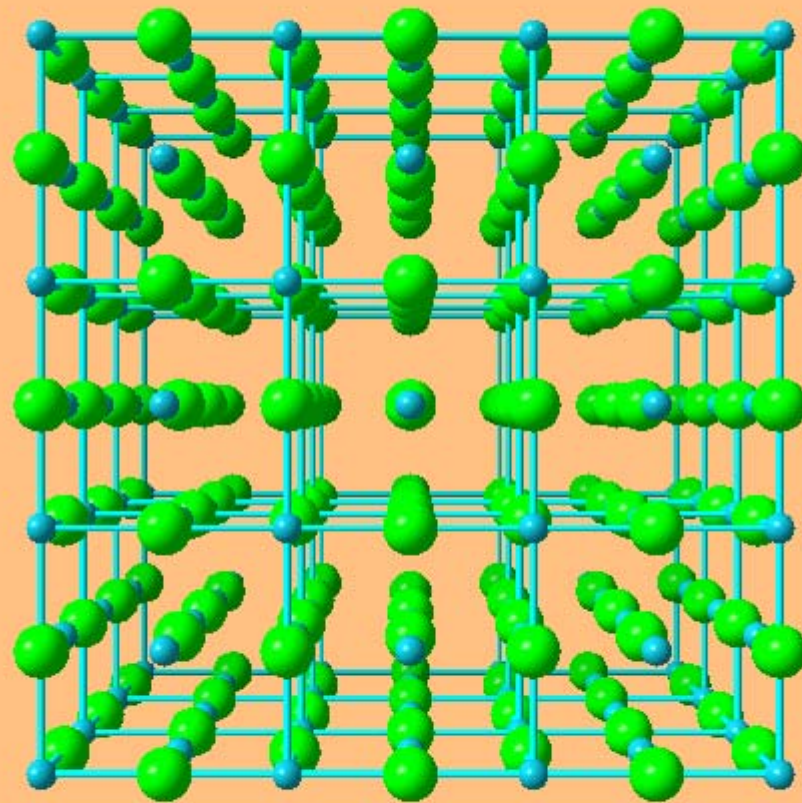


Struktur:

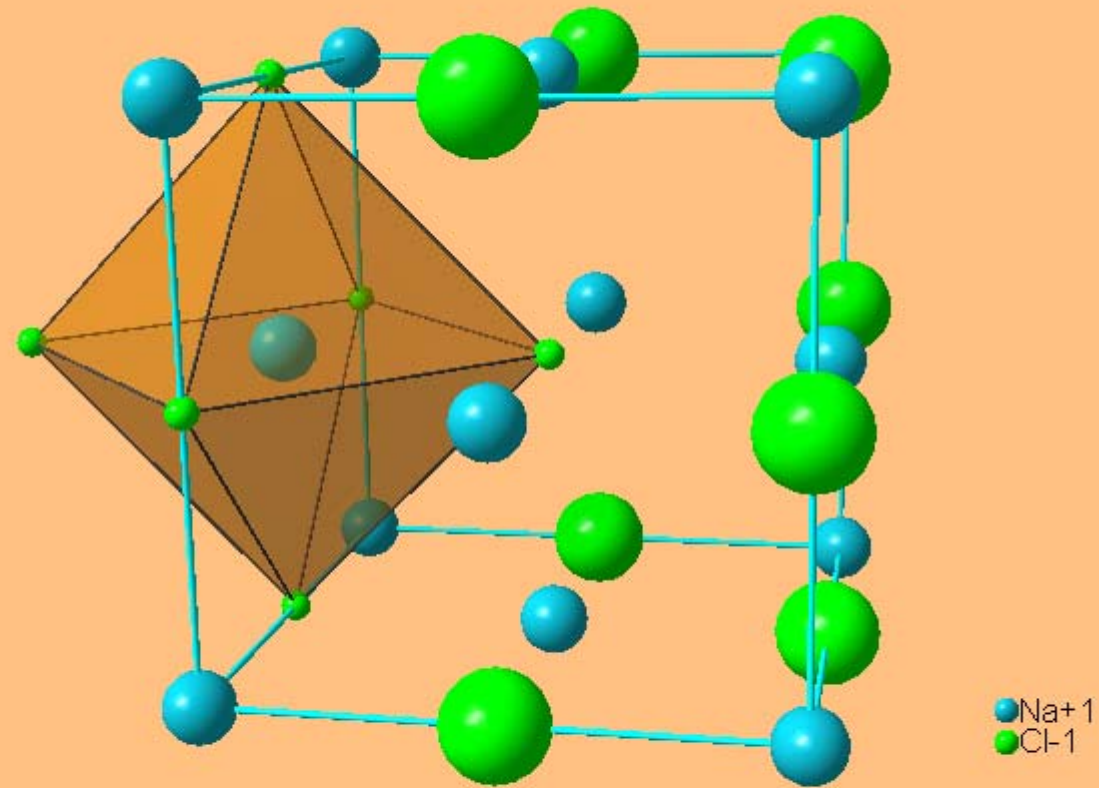
fast alle: NaCl-Typ

Ausnahmen: CsCl, CsBr und CsI: CsCl-Typ

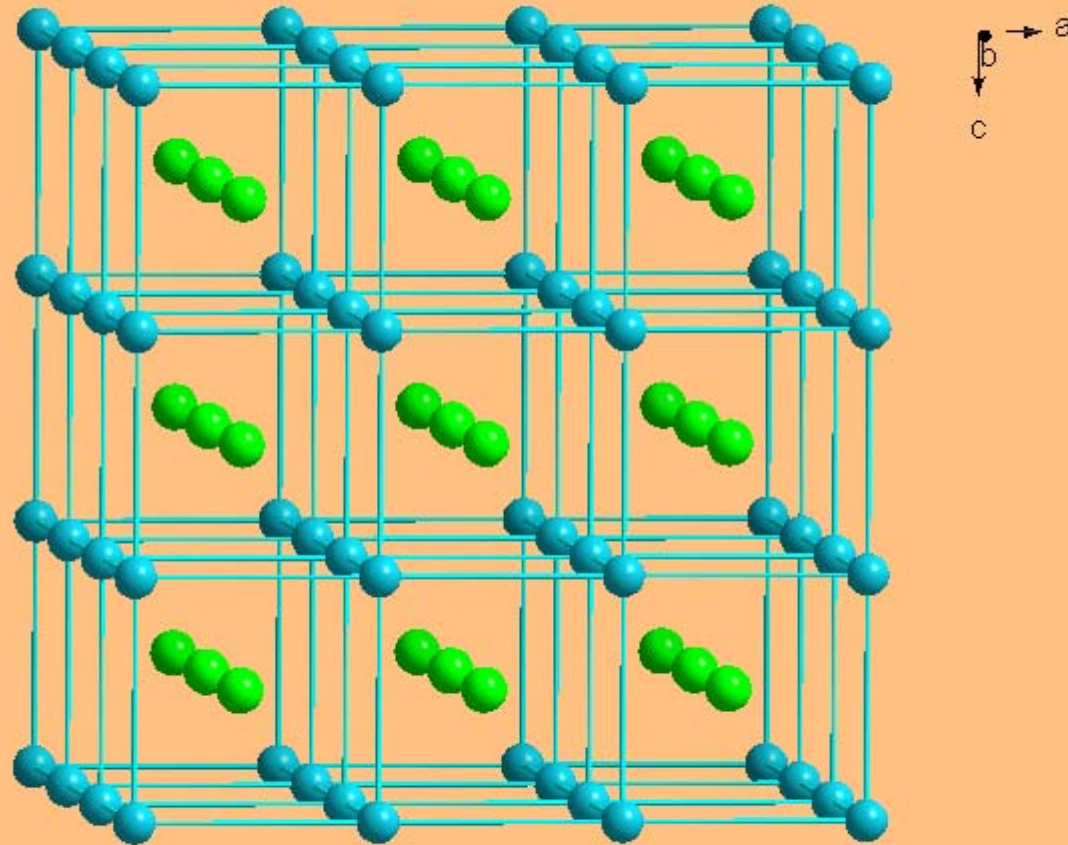
# Die Natriumchlorid-Struktur



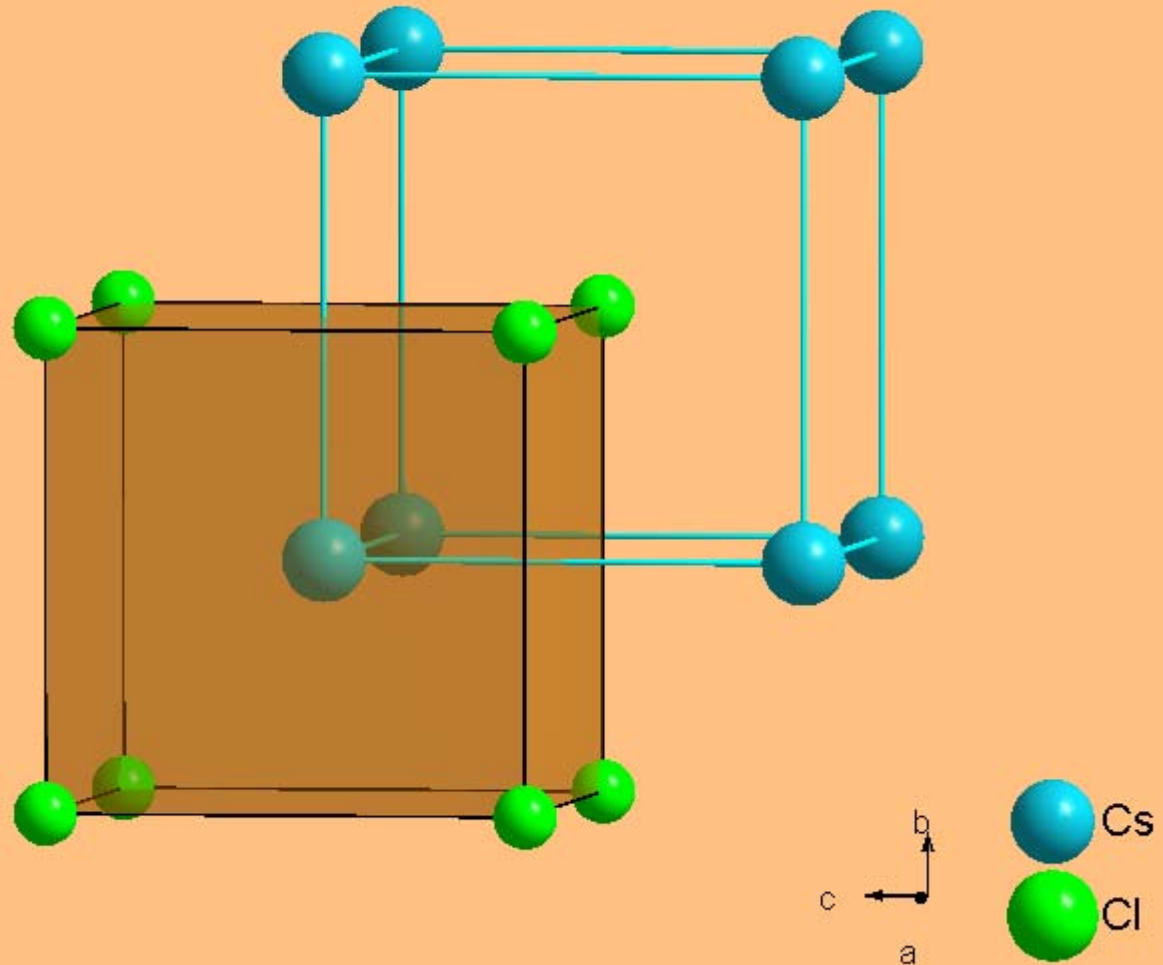
# Die Natriumchlorid-Struktur



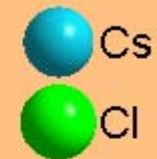
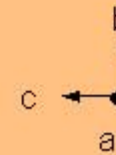
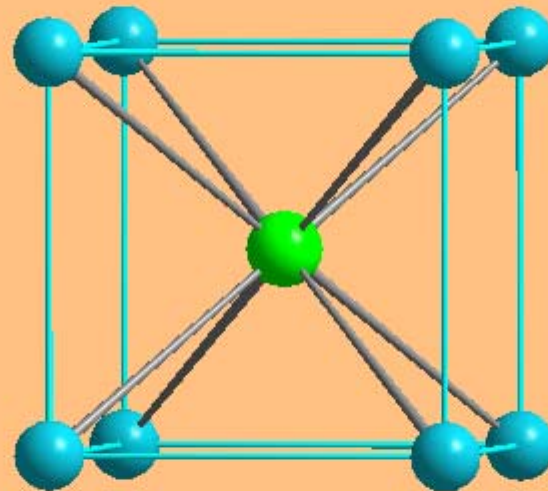
# Die Cäsiumchlorid-Struktur



# Die Cäsiumchlorid-Struktur



# Die Cäsiumchlorid-Struktur



# Eigenschaften der Halogenide

farblose Feststoffe

hochschmelzend

z.B.: NaCl: 808 °C

Schmelzpunkte tendenziell:  $MF > MCl > MBr > MI$

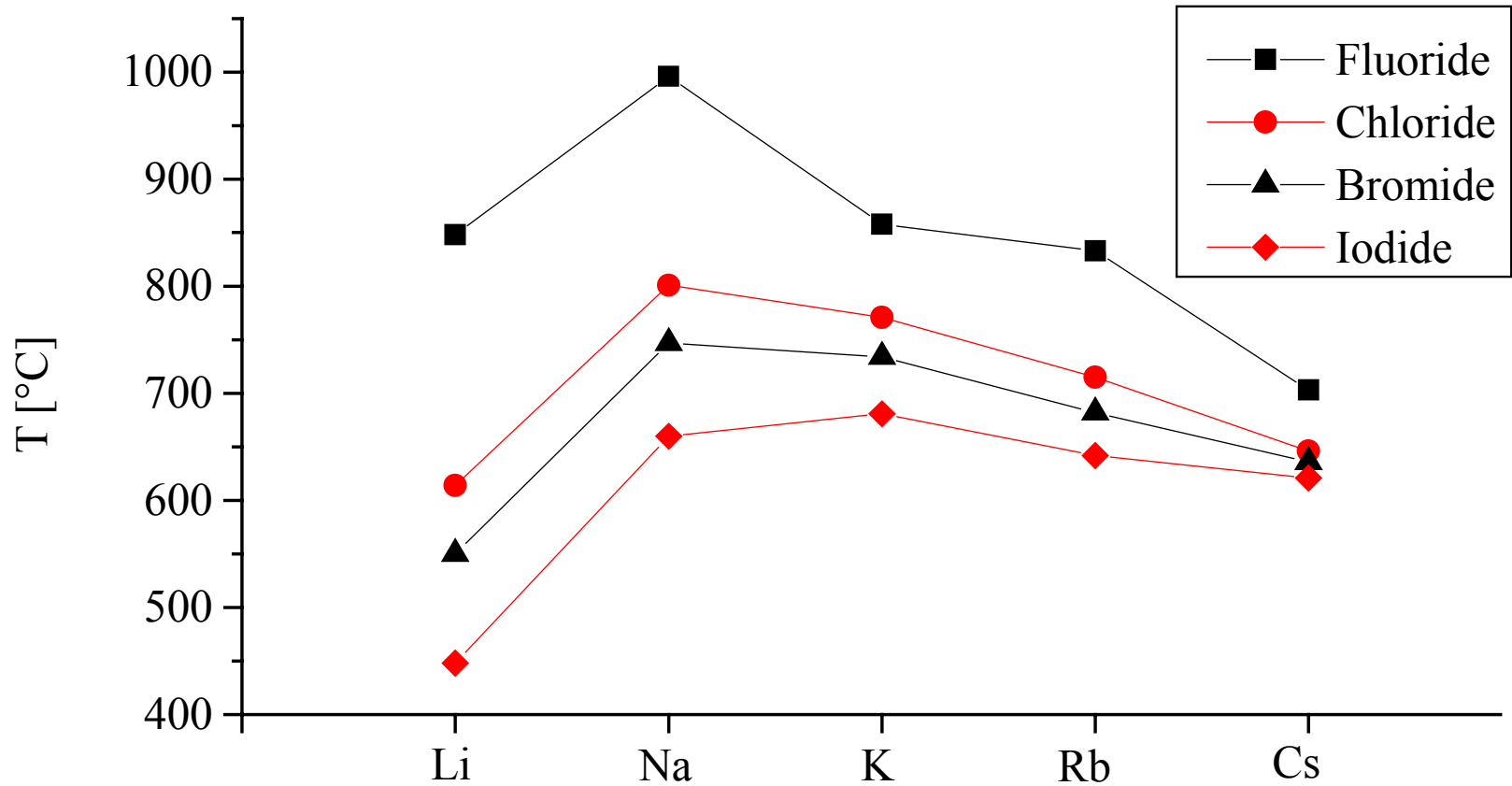
In Richtung LiX, NaX, KX, RbX, CsX Maxima bei Na-Verbindung

Flüssige Halogenide:

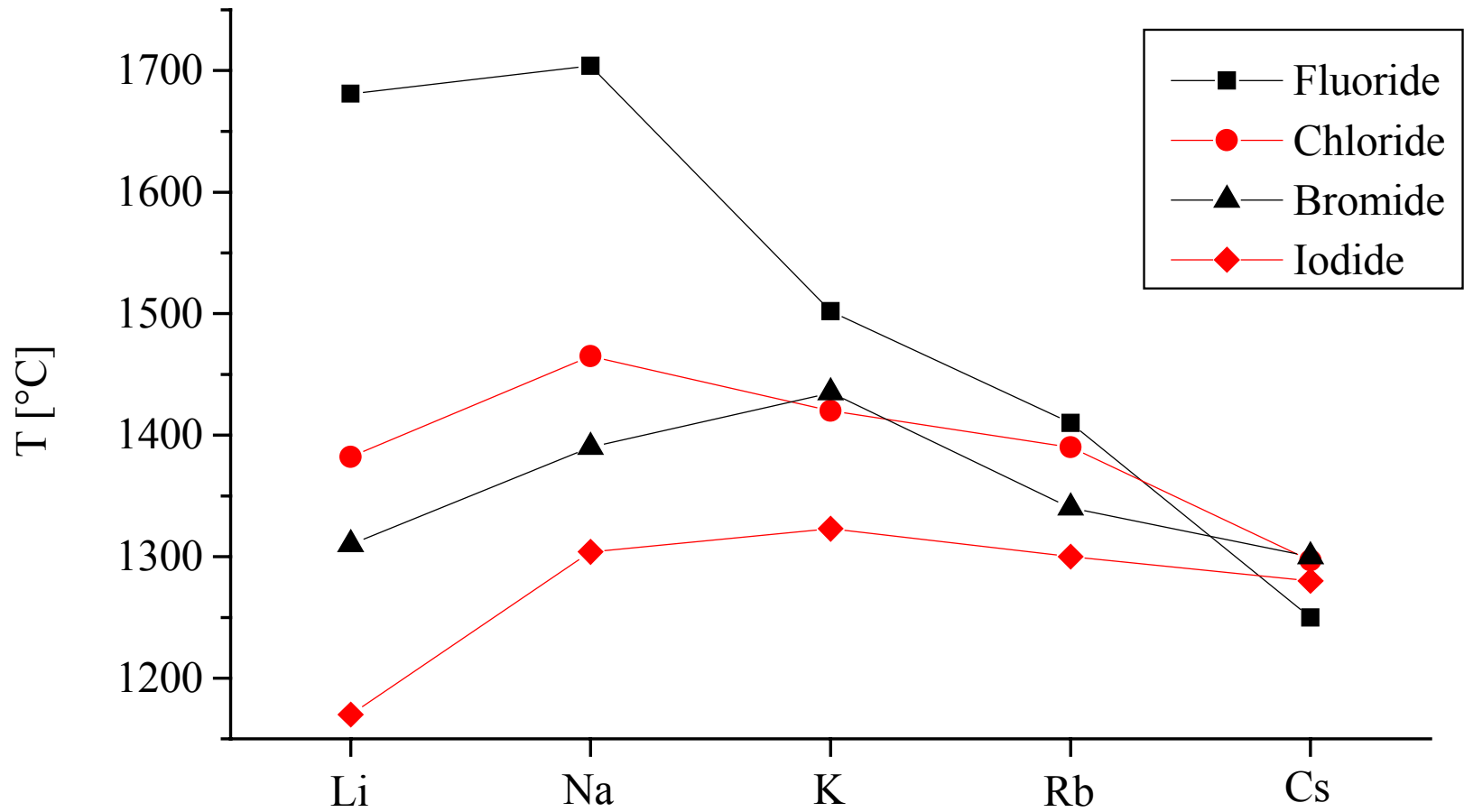
Schmelzpunkterniedrigung durch Mischung verschiedener Halogenide  
(Alkalimetalldarstellung)

Siedepunkte tendenziell:  $MF > MCl > MBr > MI$

# Schmelzpunkte der Halogenide



# Siedepunkte der Halogenide



# Eigenschaften der Halogenide

Gasförmige Halogenide: monomere bis tetramere Einheiten

Aus Wasser kristallisieren sowohl wasserfreie

LiF, NaF, KX, RbX, CsX; X = Cl, Br, I

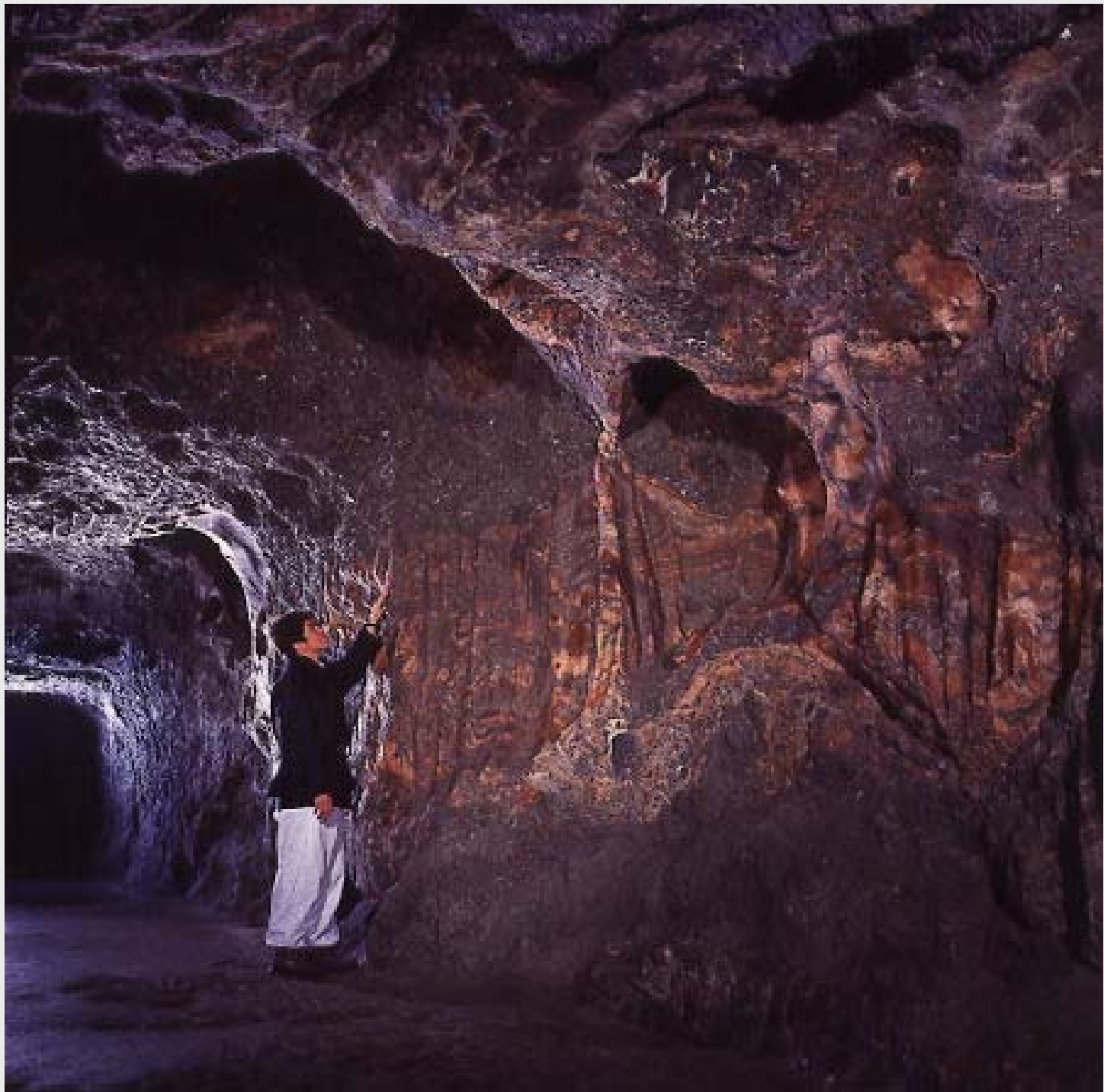
bei niedrigen Temperaturen auch Hydrate aus:

KF, RbF, CsF sowie LiX, NaX; X = Cl, Br, I, (leicht entwässerbar)

Hohe Löslichkeit in Wasser: bis zu 1 kg / l (Ausnahmen: LiF und NaF)

Löslichkeit: MF < MCl < MBr < MI sowie LiX < NaX < KX < RbX < CsX

Pseudohalogenide: z.B. Azide  $MN_3$ , Cyanide MCN



# Vorkommen und Gewinnung NaCl

## NaCl in Natur:

fest:

riesige Mengen NaCl als Steinsalz, Halit ( $10^{15}$  Tonnen)

Norddeutsche Tiefebene, Galizien, Salzkammergut, USA etc.

gelöst:

Meerwasser: 3% NaCl  $\cong 3.6 \cdot 10^{16}$  Tonnen

## Gewinnung:

bergmännischer Abbau → Viehsalz, Gewerbesalz, Fabriksalz

Auflösen unter Tage und Eindampfen der Sole

Eindunsten oder Einfrieren von Meerwasser → Speisesalz, Siedesalz

Entstehung

Natursole

Pumpen

Verdampfen

Verpacken



# Reinigung von NaCl

Flotation: Entfernung von Granit, Tonen, Dolomit

z.B. Fällung von  $\text{Mg}^{2+}$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kristallisiert vor NaCl aus

(NaCl nicht hygroskopisch; Feuchtwerden von Kochsalz  $\Leftrightarrow \text{MgCl}_2$ )

Chemisch reines NaCl nicht durch Umkristallisieren aus Wasser möglich  
Löslichkeit von NaCl in kochendem und kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  praktisch gleich gut  
( $0^\circ\text{C}$ : 35.6 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $100^\circ\text{C}$ : 39.1 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ )

Lösung:

In gesättigte NaCl-Lösung HCl einleiten

$\Rightarrow$  Erhöhung der Cl-Ionenkonzentration,

$\Rightarrow$  Überschreitung des Löslichkeitsprodukts  $\Rightarrow$  NaCl fällt aus

# Verwendung von NaCl

Ausgangsprodukt fast aller Na-Verbindungen:

NaOH, Soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Glaubersalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Wasserglas  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , HCl,  $\text{Cl}_2$  uvm.

Speise- Konservierungsstoff = Einpökeln

Aussalzen organischer Farbstoffe

Eis-Kochsalz-Mischungen als Kältemischungen bis  $-21^\circ\text{C}$

# Vorkommen und Darstellung von KCl

## Vorkommen:

Kalialz-Lagerstätten in Straßfurt, Elsaß, Ural, Kanada, New Mexico  
Carnallit  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Hartsalz (Steinsalz, Kieserit  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
plus Sylvin KCl), Sylvinit (Gemisch aus NaCl und KCl),  
Kainit  $\text{KMgCl}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

## Gewinnung:

Carnallit als Edukt

Kalireiche Rohsalze → gemahlen zu Düngesalzen

Reines Carnallit  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

zerfällt beim Lösen in seine Bestandteile  $\Leftrightarrow$  inkongruentes Lösen

KCl kristallisiert beim Eindampfen als schwerer lösliches Salz zuerst aus

# Verwendung von KCl

Edukt für viele Kalium-Verbindungen

am wichtigsten sind kalihaltige Düngemittel:

Kaliammonsalpeter =  $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,

Nitrophoska =  $\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,

Hakaphos =  $\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Harnstoff}$

# KBr und KI

## Darstellung:

Halogenierung von Pottasche

## Verwendung:

in der Photographie, KBr zur Herstellung von AgBr-Emulsionen

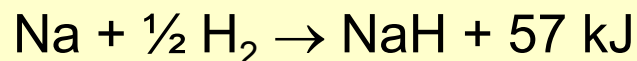
Linsen und Prismen (IR-Durchlässigkeit)

KI in Stärkepapier

# Darstellung und Eigenschaften der Hydride

## Darstellung:

Überleiten von reinem H<sub>2</sub> über geschmolzenes Na bei 250-300°C



Ähnlich bei etwas anderen Bedingungen auch KH, RbH und CsH

## Eigenschaften:

farblose Feststoffe

NaH, KH, RbH, CsH: Bildungsenthalpien etwa -55 kJ/mol,  
zerfallen bereits deutlich unterhalb ihrer Smp.'s in die Elemente

LiH, Bildungsenthalpien etwa -91.23 kJ/mol  
zerfällt nicht unterhalb Smp.

# Struktur der Hydride

Struktur:

NaCl-Typ

Dichte größer als bei Metallen

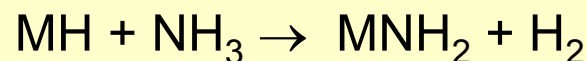
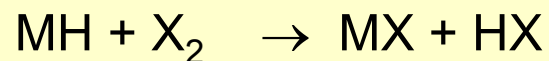
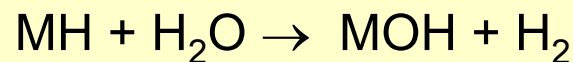
⇔ Metalle kristallisieren im bcc-Typ 68% Raumerfüllung

NaCl = fcc-Typ, 74% Raumerfüllung

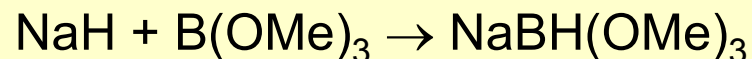
$M^+$  wesentlich kleiner als M

# Reaktionen der Hydride

$2 \text{MH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  NaH: oberhalb von  $230^\circ\text{C}$ , KH bis CsH bei RT :



Starke Basen, wirken deprotonierend, addieren sich an Lewis-Säuren:



Starke Reduktionsmittel

aus vielen Metalloxiden werden die zugehörigen Metalle in Freiheit gesetzt

