

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

466

Experimentalvortrag

Thema:

Erdalkalimetalle

Sebastian Brandt

aus Marburg

SS 1993

Einleitung

Die 2.Hauptgruppe des Periodensystems umfaßt die Elemente :

Beryllium (Be), Magnesium (Mg),

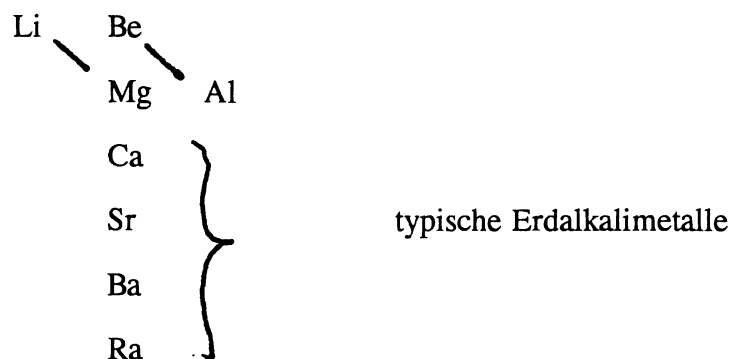
Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) und

Radium (Ra).

Nach den Hauptvertretern dieser Gruppe Ca, Sr, Ba, die mit dem gemeinsamen Namen *Erdalkalimetalle* bezeichnet werden, wird die 2.Hauptgruppe auch *Erdalkaligruppe* genannt.

Den Namen Erdalkalimetalle tragen die genannten Elemente deswegen, weil ihre Oxide in ihrem chemischen Verhalten in der Mitte stehen zwischen den "*Alkalien*", d.h. den Alkalioxiden bzw -hydroxiden, und den "*Erden*", d.h. den Oxiden von Stoffen deren typischer Vertreter das Aluminium (Tonerde) ist.

Die Regel der *Schräganalogie* (Ähnlichkeit des 1.Elementes zur nächsten Hauptgruppe, während das 2.Element zu der zur gleichen Familie gehörenden Nebengruppe überleitet) tritt in der Erdalkaligruppe besonders deutlich in Erscheinung.



Vorkommen:

Die Erdalkalien kommen mit Ausnahme von Be und Ra in der Natur in großen Mengen vor.

Am Aufbau der Erdrinde sind Ca zu 4% und
Mg zu 2% beteiligt.

Sie gehören damit zu den am meist verbreitetsten Elementen.

Entsprechend ihrer großen Reaktionsfähigkeit kommen die Elemente der Erdalkaligruppe *nie* *gediegen* vor, sondern stets in *gebundenem Zustand*.

Beryllium: $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (Beryll)
Smaragd: mit ca. 0,3% Cr_2O_3 grün gefärbter Beryll
Aquamarin: durch Fe-Verbindungen hellblauer Beryll

Magnesium: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (Dolomit) Ganze Gebirge
 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carnallit)
 MgCO_3 (Magnesit)
Es kommt auch im natürlichen Wasser (Verwitterung),
im Meerwasser, und in der organischen Natur fast
stets vor : Blattgrün ;

Calcium: CaCO_3 (Kalkstein, Marmor, Kreide)
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) eine Abart davon ist der Alabaster
 CaF_2 (Flußspat)
Ebenfalls weit verbreitet im natürlichen Wasser und in
der organischen Natur : Knochen, Zähne (Hydroxylapatit)
oder in Eierschalen, Muscheln etc (CaCO_3)

Strontium: SrCO_3 (Strontianit)
 SrSO_4 (Cölestin)

Barium: BaSO_4 (Schwerspat)
 BaCO_3 (Witherit)

Radium: In Pechblende UO_2 (1g/3500kg Erz)
 ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{226}_{88}\text{Ra}$ (Glied der Uran-Zerfallsreihe)

Geschichte:

Durch Brennen von Kalkstein oder Marmor gewonnener Ätzkalk (CaO) wurde schon in sehr alten Zeiten nach Ablöschen zur Bereitung von Baumörtel benutzt.

Daher auch der Name Calcium von calx (lat.) = Kalkstein; Stein

Auch der Gips wurde im Altertum als Mörtel benutzt.

Schon im 1. Jahrhundert n. Chr. wurde dem CaO der noch heute im Baugewerbe übliche Name "Ungelöschter Kalk" gegeben (Dioskorides).

Später wurde es üblich das CaO als Kalkerde und überhaupt die Metalloxide als "Erden" zu bezeichnen.

MgO , bekannt ab dem 18. Jahrh., wurde Bittererde genannt.

Der Name des Magnesiums leitet sich von Magnesia einer Stadt in Kleinasien ab (noch heute wird MgO als Magnesia bezeichnet).

Ab Mitte des 17. Jahrh. wurde das Bittersalz (MgSO_4) als Heilmittel eingesetzt (Auch als Epsomsalz bezeichnet, da es in England aus der Epsomer Mineralquelle gewonnen wurde).

Schwerspat (BaSO_4) wurde 1602 bekannt durch die Bologneser Leuchtsteine (Schwerspat mit organischen Substanzen geglüht = Phosphoreszenz).

1774 wurde von Scheele BaO als neue Erde entdeckt aber ohne zu bemerken das sie dem Schwerspat zugrunde liegt. Dies fand Gahn, das Oxid erhielt den Namen Baryt (von $\beta\alpha\rho\upsilon\varsigma$ griech.: schwer)

Aus einem bald darauf gefundenem Mineral bei Strontian in Schottland (nach diesem Ort hat das Strontium seinen Namen) fand 1793 Klaproth die neue Erde SrO .

4 Jahre später wurde BeO gefunden bei der Analyse von Beryll (daher der Name des Berylliums)

1898 wurde vom Ehepaar Curie und Bemont das Radium (radius lat. Strahl) entdeckt.

Die freien Erdalkalimetalle wurden erstmals von Davy dargestellt; aus der Elektrolyse der schwach angefeuchteten Hydroxide unter Verwendung von Hg als Kathode. Die Erdalkalimetalle durch Erhitzen (Verdampfen) des Hg gewonnen.

Chemie der Eralkalimetalle

Nach der Stellung im Periodensystem kommt den Erdalkalien die *Elektronenkonfiguration* ns^2 zu.

Oxidationsstufen: In stabilen Verbindungen ausschließlich +2 (jeweils Abgabe der beiden s-Elektronen). Im Gaszustand können einfach positiv geladene Ionen nachgewiesen werden, im festen und gelöstem Zustand stabilisieren sie sich jedoch unter Disproportionierung zu den elementaren Metallen und den zweifach geladenen Ionen



Die Zweiwertigkeit stimmt mit der *Kosselschen Theorie* der Bevorzugung *abgeschlossener* (stabiler) *Edelgasschalen* überein.

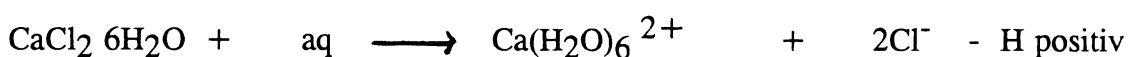
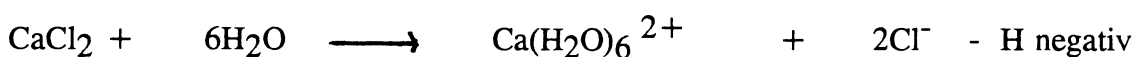
Dies wird durch die Tatsache gestützt, daß trotz relativ hoher 1. und 2. Ionisierungsenergie die Me^{2+} -Ionen gebildet werden.

Erstens da durch die *Gitterenergien* der festen Salze die *Ionisierungsenergien* kompensiert bzw. überkompensiert werden können

und

zweitens in wässriger Lösung durch die *Hydrationsenergie* die *Ionisierungsenergie* ausgeglichen werden kann.

Versuch 1: Hydrationswärmern verschiedener Calciumchloride



$$\text{Freie Enthalpie } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sie sind mäßig harte Metalle von guter elektrischer Leitfähigkeit.

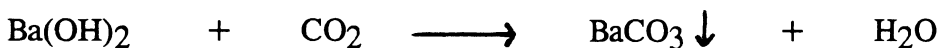
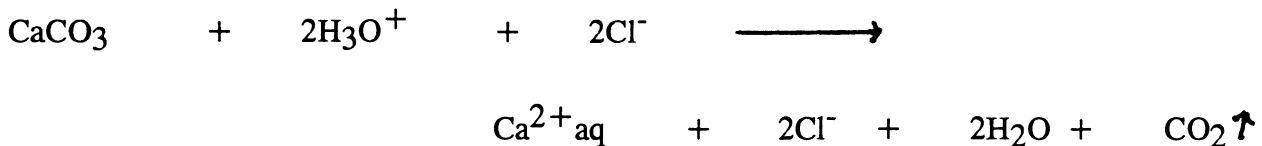
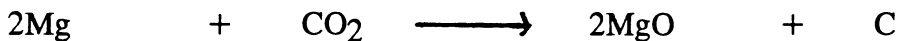
Weiter ist den Erdalkalien gemeinsam der stark *elektropositive Charakter*, der sich in ihrer Stellung weit links in der elektrochemischen Spannungsreihe und in ihrer *starken Affinität zu elektronegativen Elementen* äußert.

Versuch 2a: Reaktion von Magnesium mit Luftsauerstoff



Die hohe Wärmeentwicklung liefert sehr viel Licht weil das gebildete MgO nicht schmilzt und nicht verdampft und somit als fester Körper von geringer spezifischer Wärme äußerst hoch erhitzt wird. (Feuerwerkerei: Magnesiumfackeln, Leuchtkugeln, Blitzlicht bei der Fotografie).

Versuch 2b: Reaktion von Magnesium mit Kohlendioxid (CO₂)



Magnesium reagiert auch mit anderen Oxiden z.B Silicaten. Daraus folgt: Magnesiumbrände nie mit Wasser oder feinem Sand löschen, sondern mit Graugußspänen oder speziellen Abdecksalzen.

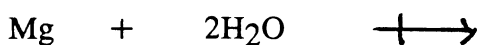
Der Lage ihrer *Standardpotentiale* E^0 (*stark negativ*) nach zersetzen alle Erdalkalien Wasser.
Die Elektronenabgabe erfolgt wahrscheinlich stufenweise:



Versuch 3: Reaktion von Calcium und Magnesium mit Wasser



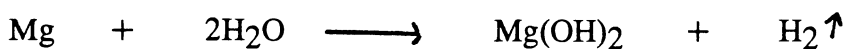
im Gegensatz dazu:



Da das Mg durch eine Oxid- bzw. Hydroxid- Schicht geschützt wird (*Passivierung*). Durch Zugabe von Ammoniumchlorid wird diese aufgelöst.

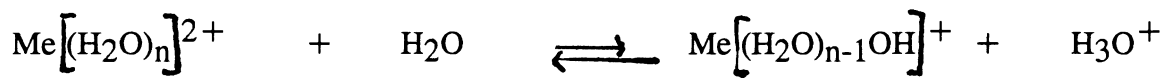


Reaktion des ungeschützten Magnesiums



Die hydratisierten Erdalkali-Ionen sind *Kationensäuren*, deren Säurestärke mit wachsendem Ionenradius (abnehmendes *Ionenpotential*) jedoch stark abnimmt.

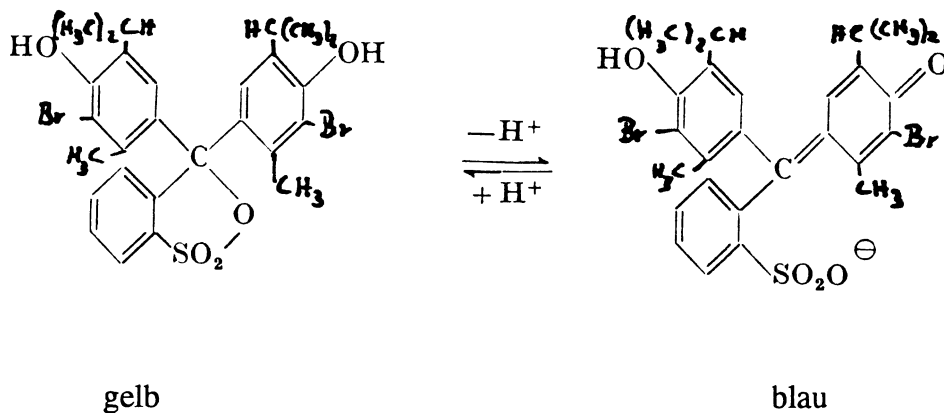
Versuch 4: Kationensäuren



Vom Be $(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ $\text{p}K_S=6,5$ zum Ba $(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\text{p}K_S=13,4$

Indikatorreaktion:

Bromthymolblau



Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse ziehen.

Be (Verbindungen überwiegend kovalent)

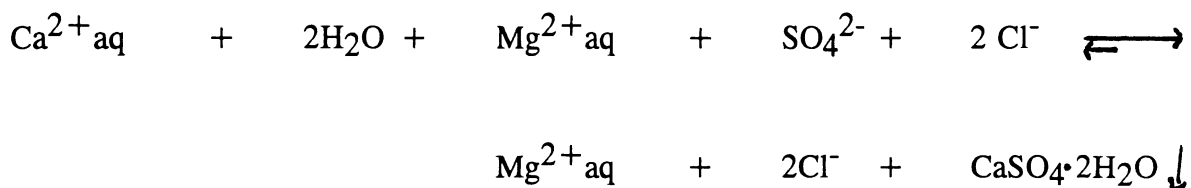
Mg (Tendenz zur Ausbildung kovalenter Bindungen Vorhanden)

Ca, Sr, Ba, Ra (Verbindungen überwiegend ionisch)

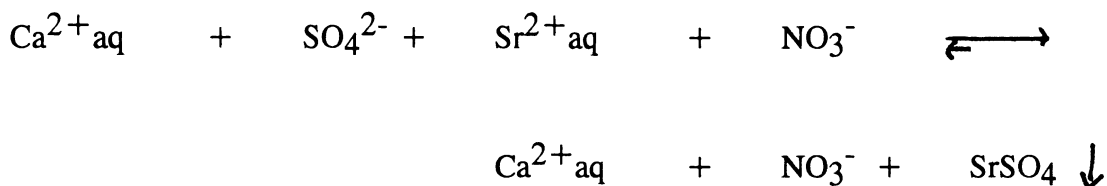
Mit Zunahme der Masse und Radius nehmen in der Reihe

Ca → Ra ab: z.B. Schmelzpunkte und Sublimationswärmern,
Löslichkeiten der Sulfate, Carbonate, Nitrate
zu: z.B. Hydrationsneigung der kristallinen Salze,
thermische Stabilität der Carbonate.

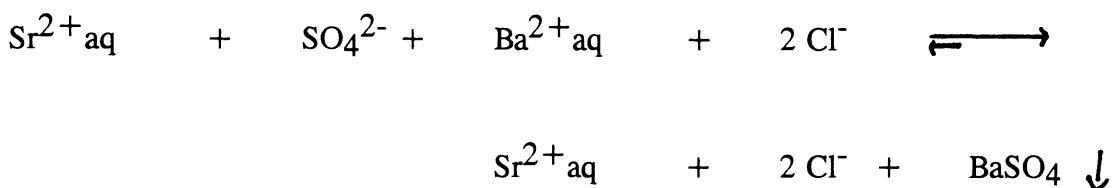
Versuch 5: Schwerlöslichkeit der Erdalkalisulfate



Ein geringer Teil des Calciumsulfats bleibt in Lösung:



wiederum bleibt ein geringer Teil des SrSO₄ in Lösung:



Versuch 6: Schmelzflußelektrolyse von Magnesium (II)-chlorid (MgCl₂)

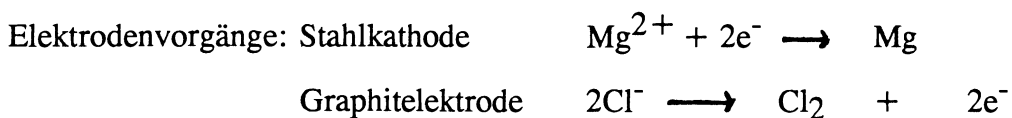
Die *Kathodische Reduktion mit Hilfe von Gleichstrom* ist eine häufig angewandte Methode zur Darstellung und Reinigung von Elementen.

Beginnt man die Elektrolyse einer Elektrolytschmelze in dem man die an die Elektroden (Kathode:Stahl; Anode:Graphit) angelegte Spannung steigert, so tritt bei einem bestimmten Spannungswert (*Zersetzungsspannung*, Differenz der beiden Redoxpotentiale) eine merkbare Elektrolyse ein. Danach wächst der Strom nach dem *Ohmschen Gesetz*:

$$I = \frac{U_a - E_z}{R} \text{ A}$$

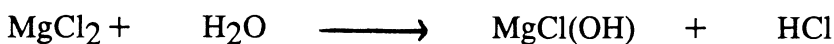
Die Zersetzungsspannung ist zuweilen wesentlich größer als berechnet, wegen der sogenannten *Überspannung* (Häufig durch Gasentwicklung):

Schmelze 700⁰C-750⁰C Spannung etwa 10V und Strom 5-6A



Schmelzgemisch: 20g MgCl₂.6H₂O / 7,5g KCl / 3g NH₄Cl

Durch die Zugabe von Ammoniumchlorid werden folgende Reaktionen verhindert:



wegen



Verwendung der Erdalkalimetalle:

Dabei muß, bei Berücksichtigung der wirtschaftlichen Bedeutung, die Nutzung der Metalle in Form ihrer Elemente

Mg \gg Ca \rangle Be \rangle Ba \rangle Sr

unterschieden werden von der Verwendung in Form ihrer Verbindungen

Ca \gg Mg \rangle Ba \gg Sr \rangle Be

Magnesium:

Wird elementar wegen seiner starken Lichtentwicklung in der Feuerwerkerei verwendet.

In Form von Legierungen (Leichtmetallelegierungen) ist es bekannt durch

Elektronmetall (90% Mg, Al, Cu, Mn)

Magnalium (10-30% Mg)

Duraluminium (0,5 -2,2% Mg, Cu 2,5-5.5%, Mn, Si)

Verbindungen des Magnesiums:

MgO (Magnesia) Sintermagnesia für Auskleidung von metallurgischen Öfen; MgCl₂ wird hauptsächlich für die Magnesium-Herstellung verwendet.

Calcium:

CaCO₃ wichtig für die Bauindustrie, ebenso der Ätzkalk bzw. dessen Hydrat Ca(OH)₂, welches in der Industrie die meist gebrauchte Base ist.

CaSO₄ (verschiedene Kristallwasser) wird als Gips eingesetzt (Stuckarbeiten)

CaC₂ Calciumcarbid zur Acetylenherstellung eingesetzt

CaCN₂ Kalkstickstoff zur Düngemittel-Herstellung

Strontium:

Besitzt nur auf Spezialgebieten Bedeutung (Spezialgläser für Fernseher; Verwendung in Signal- und Pyrotechnik).

Barium:

BaCO_3 findet Verwendung in der Keramikindustrie, Glasindustrie und in photographischen Papieren.

BaSO_4 als Weißpigment ; die Bedeutung der Lithopone ($\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) ist stark zurückgegangen.

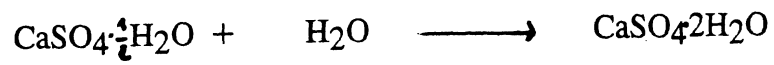
Beryllium:

Konstruktionsmaterial in Kernreaktoren (als Neutronen-Reflektor),

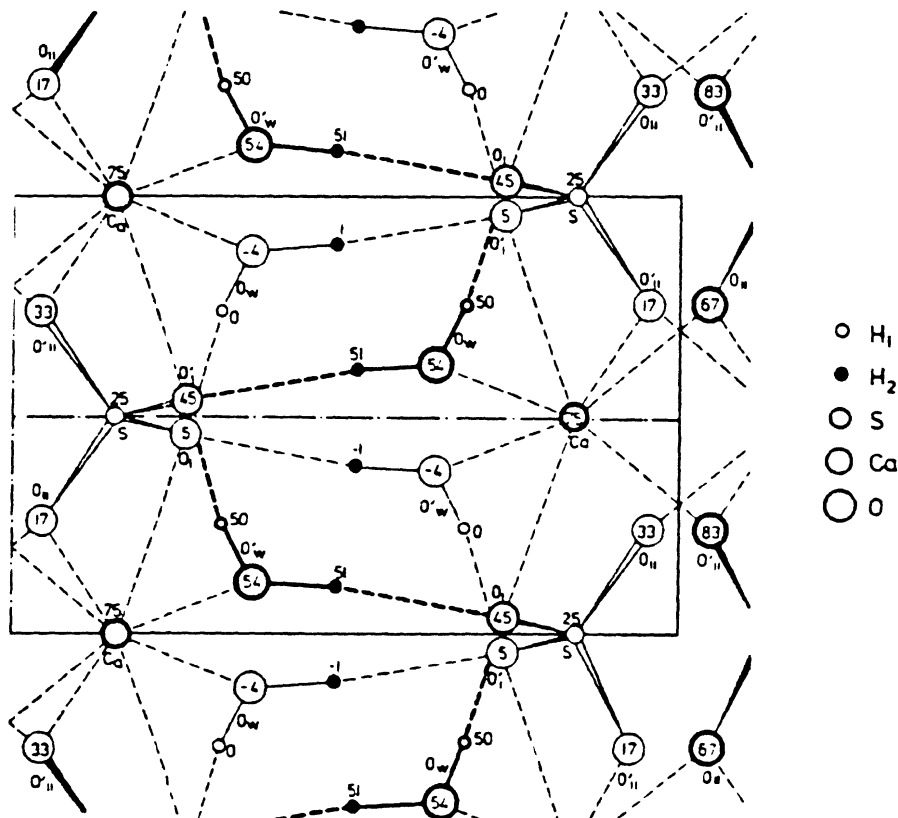
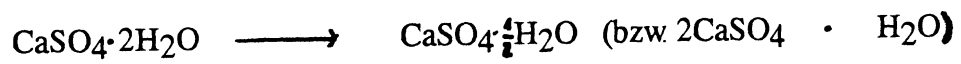
Cu-Be-Legierungen (hohe Härte).

Versuch 7: Abbinden von Gips

Gips bindet unter Aufnahme von Wasser - innerhalb weniger Minuten - ab.



Herstellung des Stuckgips



Versuch 8: Wasserhärte

Ursachen: Härtebildner sind Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen. Die Summe der Salze wird als Gesamthärte bezeichnet.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mmol CaO/L} &= 56 \text{ mg CaO/l} = 5,6 \text{ °dH} \\ &10 \text{ mg} &&= 1,0 \text{ °dH} \end{aligned}$$

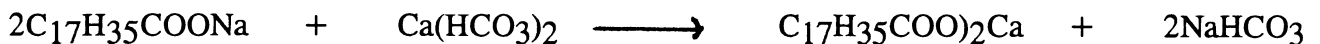
0-4 sehr weich, 4-8 weich, 8-12 mittelhart, 12-18 ziemlich hart, 18-30 hart und über 30 sehr hart

Gesamthärte = temporäre Härte + permanente Härte

Die temporäre Härte verschwindet beim Erhitzen, sie beruht auf den gelösten Hydrogencarbonaten.



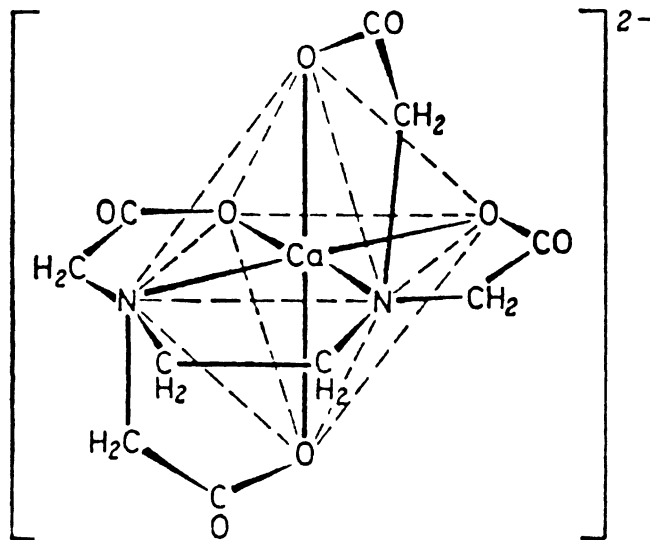
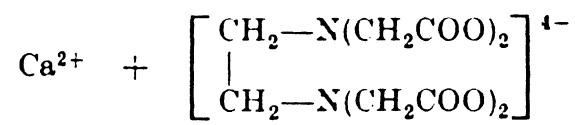
Auswirkungen : Kesselsteinbildung und Kalkseifenbildung.



Enthärtung: Erhitzen, durch Fällungsreagenzien (z.B. Phosphat),

Ionenaustauscher (Amberlit IR 120) und Komplexbildner (EDTA)

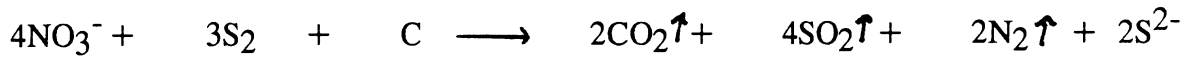
EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure



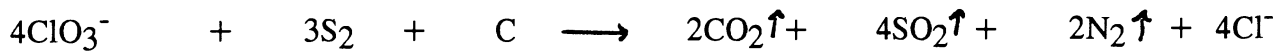
oktaedrischer Komplex durch den 6-zähligen Liganden $[\text{EDTA}]^{4-}$

Versuch 9: Bengalisches Feuer

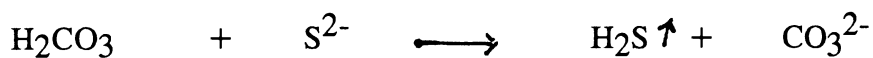
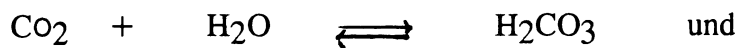
Hauptreaktion:



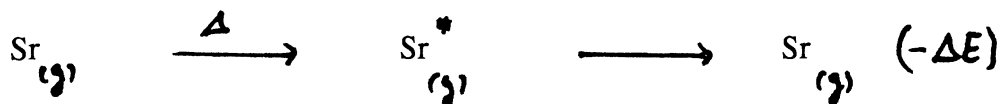
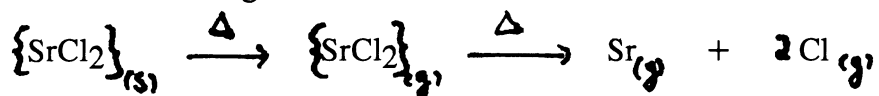
bzw.



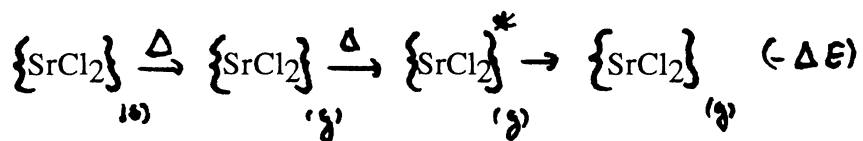
Nebenreaktionen:



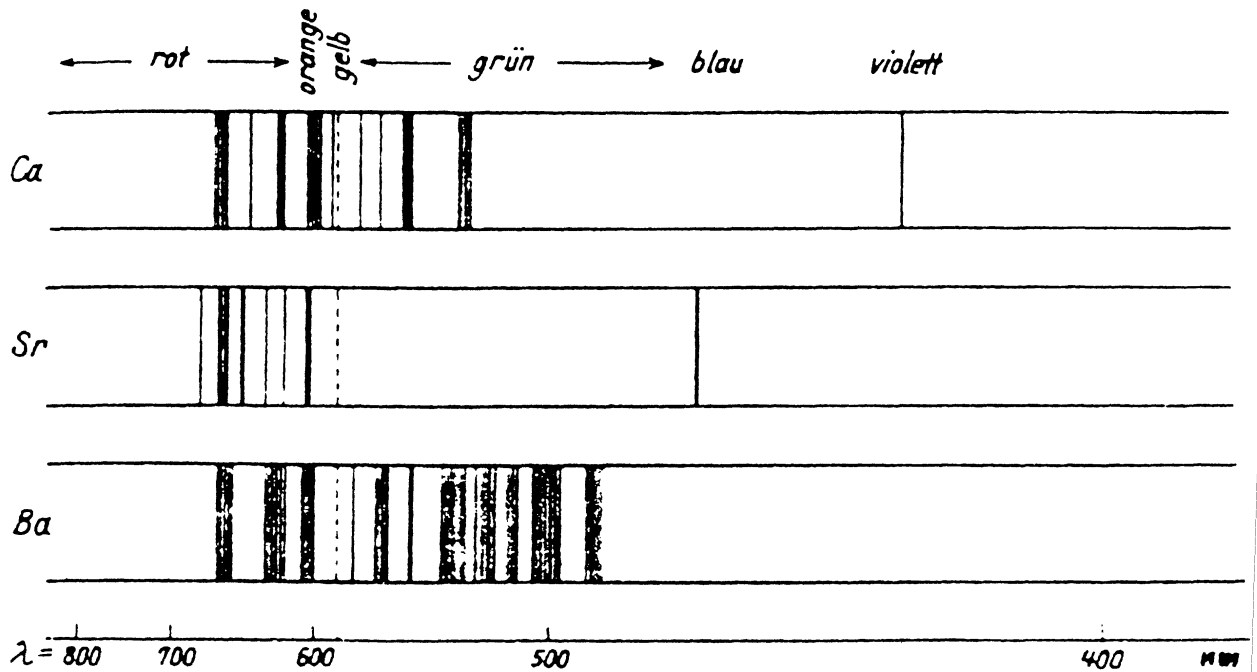
Flammenfärbung:



Bzw.



Beobachtbar sind bei niedrigeren Temperaturen *Bandenspektren* (Spektren von Molekeln) bei höheren Temperaturen *Spektren der freien Atome*.



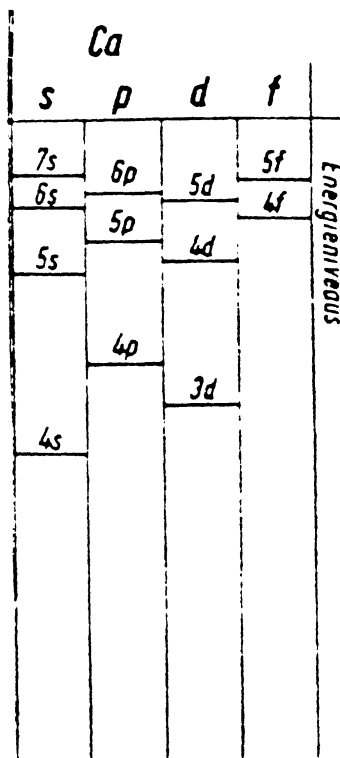
Erdalkaliflammspektren

Zum analytischen Nachweis geeignete Linien der Erdalkali-Flammspektren

Calcium	Strontium	Barium
rot 622,0	orange 605,0	grün 524,2
grün 553,5	blau 460,8	grün 513,7

[nm]

Grund: Die Elektronen können durch Zuführung der thermischen Energie von einem auf ein anderes *Energieniveau* angehoben werden. Dort verweilen sie aber nur etwa 10^{-8} Sekunden und fallen wieder auf tiefer gelegene Energieniveaus zurück. Bei diesem Vorgang wird *Energie in Form von Licht* ($E = h \cdot \nu$) abgegeben.



Literatur:

- Römpp Chemie Lexikon HB 200 18⁹
- Gordin HB
- Beilstein HB
- Chemische Schulrechen VD 150 2-1
- Tieders Brüche VD 150 20-4
- Römpp Chemische Experimente der gelingen VD 11-26
- Hollman-Wiley Anorganische Chemie