



Experimentalvorlesung

Hauptgruppenchemie

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



Die 2. Hauptgruppe – Die Erdalkalimetalle

■ Inhalt

- **Beryllium**
- **Magnesium**
- **Calcium**
- **Strontium und Barium**
- **Radium**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

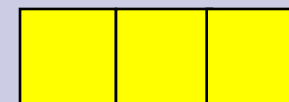
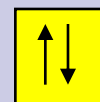
<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



Die 2. Hauptgruppe

Be**Mg****Ca****Sr****Ba****Ra**

- Be-Ra: Metall
- es fehlen 6 Elektronen zur Edelgasschale: $ns^2 np$
(keine Anionenbildung)
- Abgabe von 2 Elektronen (M^{2+}),
- meist werden ionische Bindungen ausgebildet
- Salze (Chloride, Sulfate, Carbonate)





Beryllium

(engl. beryllium; griech. beryllós (" hellgrüner Stein"))

- stahlgraues **Leichtmetall**
- luftbeständig
- gute elektrische Leitfähigkeit,
- gute Wärmeleitfähigkeit
- -273°C **Supraleiter**
- Das Wort **Brille** leitet sich ab vom Beryll – Glas zum Vergrößern
- **Extrem giftig!**





Vorkommen: Aquamarin und Smaragd

Beryll:

Beryllium-Aluminium-Silicat

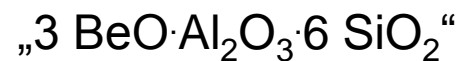
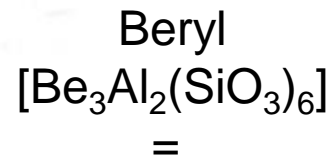
Grün gefärbte Kristalle des Berylls werden

als **Smaragd**

blau gefärbte als **Aquamarin** bezeichnet.



Fe und Ti färben **blau**



Cr färbt den Beryll **grün**,



Geschichte

- 1798: Nicolas Vauquelin stellte aus dem Mineral Beryll **Berylliumoxid** (Beryllerde) her
- Aufgrund des süßen Geschmacks der Berylliumsalze nannte er das vermutete Element zunächst **Gluciumum**.
- Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) stellte kurz darauf die gleiche Erde her und nannte das Element **Beryllium** nach dem Mineral Beryll.
- Das chemische Symbol "Be" führte J.J. Berzelius im Jahre 1814 ein.
- Das Element in unreiner Form konnte erst im Jahre 1828 von F. Wöhler in Berlin durch die **Reduktion** von Berylliumchlorid mit Kalium hergestellt werden.



*Louis Nicolas Vauquelin
(1763-1829)*



Beryllium: Chemische Eigenschaften

- Ähnlich dem Aluminium (**Schrägbeziehung**, B/Si)
- Ladung/Radius-Verhältnis 6.5 vs 6.0 Al (cf. 3.1 für Mg)
- BeH_x **hochpolymer** wie beim $(\text{AlH}_3)_x$ (cf. MgH_2 ionisch)
- BeO extrem **hart** wie Korund (Al_2O_3)
- $\text{Be}(\text{OH})_2$ wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ **amphoter**, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nicht
- kein stabiles Carbonat BeCO_3 / **$\text{BeO} + \text{CO}_2$** , MgCO_3 schwerlöslich und stabil





Chemische Eigenschaften

- Wasser und kalte Salpetersäure greifen das Metall nicht an. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure wie auch verdünnte Alkalilaugen reagieren mit Beryllium unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und den entsprechenden Berylliumsalzen:



- Berylliumstaub: ist extrem giftig und wirkt für den menschlichen Organismus **stark krebserzeugend**. Der MAK-Wert für Berylliumstäube liegt bei **$2 \cdot 10^{-6} \text{g}$** pro Kubikmeter Raumluft.



Darstellung

Zuerst werden die Berylliumminerale mit fluorhaltigen Verbindungen geröstet oder mit Fluor erhitzt.



sehr reines Be durch **Schmelzflusselektrolyse** von BeF_2



Verwendung

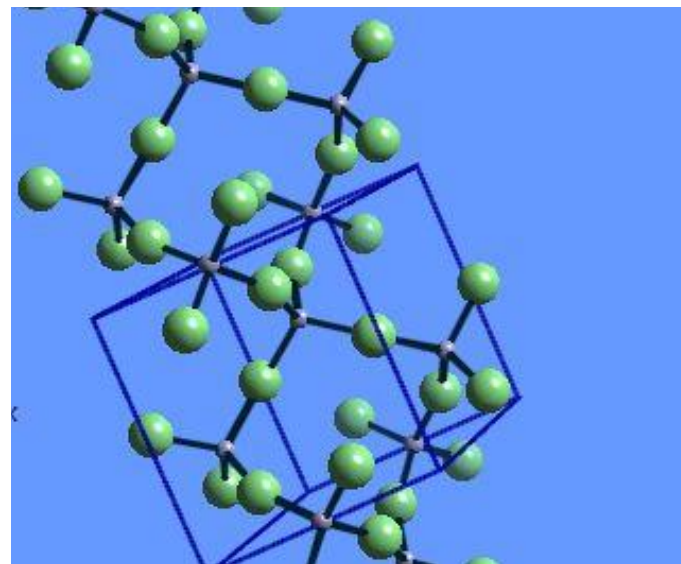
- Legiert man Metalle wie Cu, Al, Ni, Fe mit 2-8% Be, werden die Härte, die Festigkeit, die Temperaturempfindlichkeit und die Korrosionsbeständigkeit stark verbessert.
- **Legierungen** sind sehr elastisch. Sie dienen zur Herstellung von Kontaktfedern in Elektromotoren, von Uhrfedern, von chirurgischen Instrumenten, von Bremsen in Flugzeugen und von mechanischen Präzisionsteilen aller Art.
- Be als **neutronenbremsende Substanz** in Kernkraftwerken und Kernwaffen
- Herstellung von **Röntgenfenstern**. Reines Be lässt die Röntgenstrahlen etwa 17 mal besser durch als Al





Berylliumfluorid

isovalenzelektronisch zu SiO_2 ,
durchsichtiges Glas

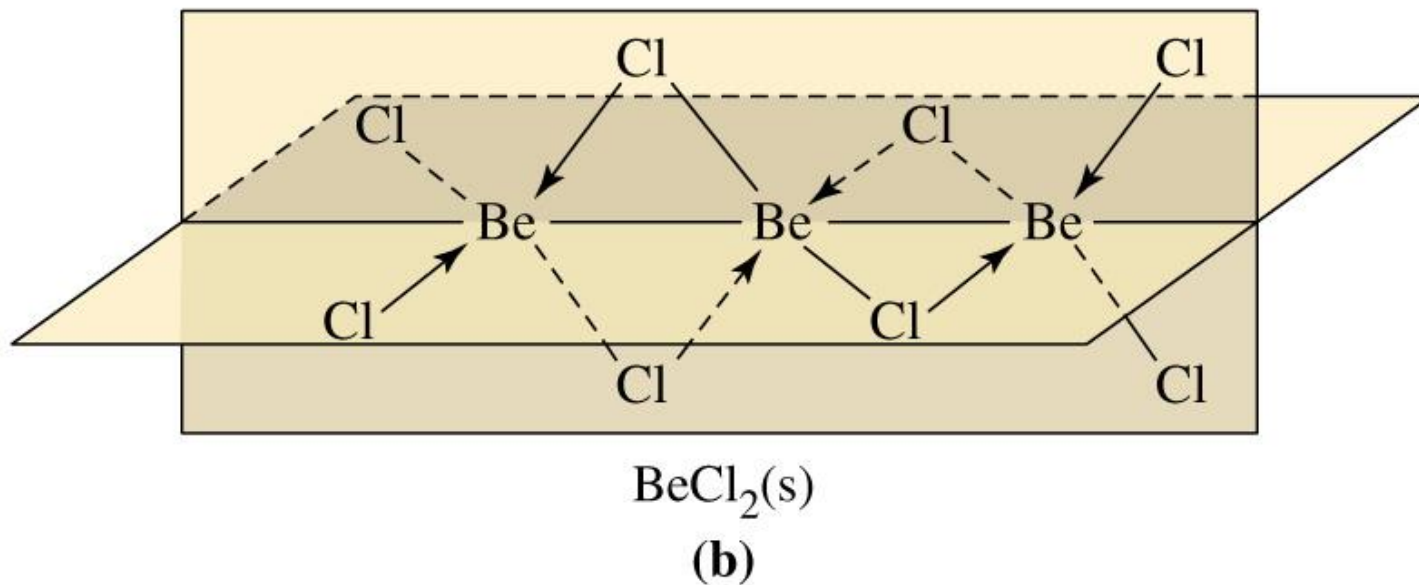
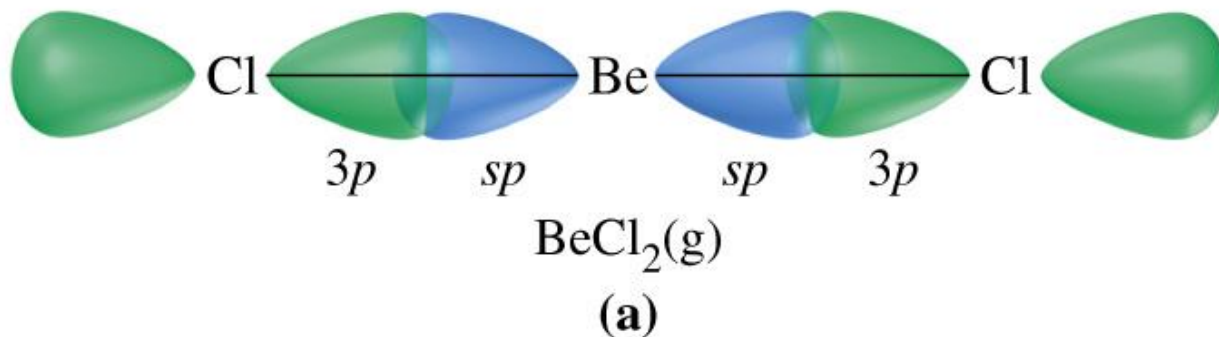


- Thermolyse von $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$:



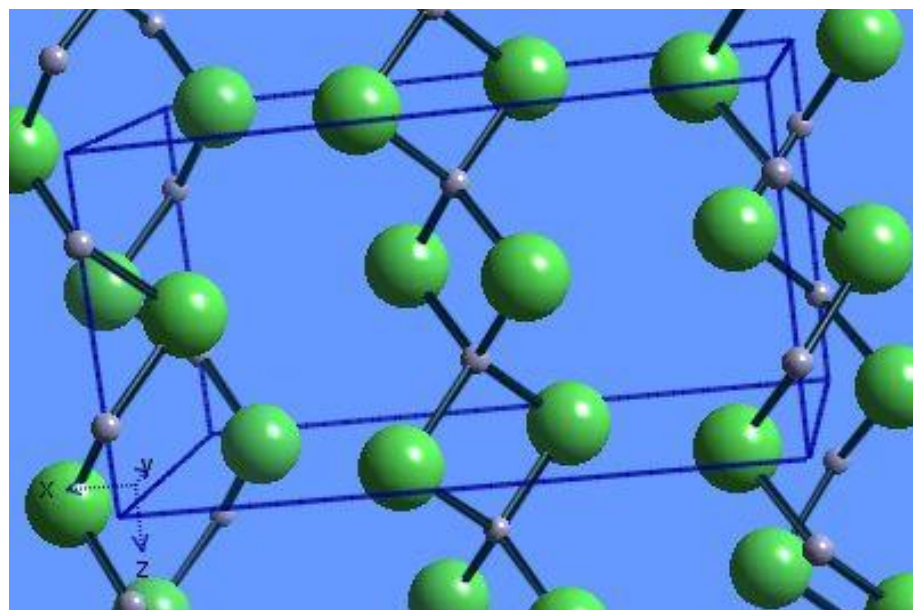


Berylliumdichlorid





BeCl₂: Struktur

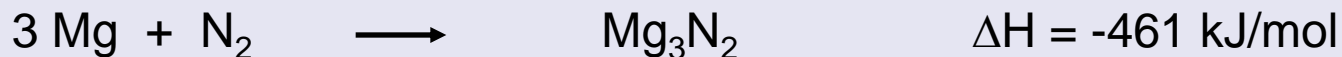
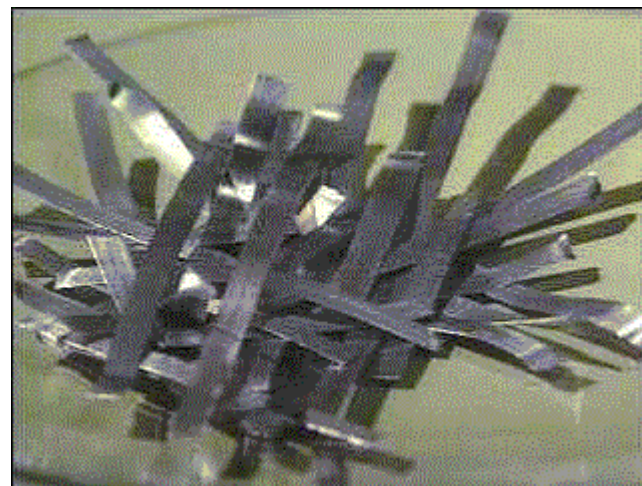




Magnesium

nach der Stadt Magnesia in Kleinasien

- Reines Magnesium ist ein silberweiß glänzendes **Leichtmetall**,
- An der Luft läuft es infolge Oxidation grau an (**Passivierung**)
- Beim Erhitzen verbrennt es oberhalb von 500°C mit blendend weißer Flamme zu MgO und Mg₃N₂



Brennendes Magnesium erreicht Temperaturen von mehr als 2500°C



Mg: Geschichte

Magnesiumverbindungen lange bekannt
(Heilmittel z.B. **Bittersalz** bei Verstopfung)

1755: Joseph Black: Elementcharakter des Metalls.

1808: Sir Humphrey Davy: **Schmelzfluss-Elektrolyse** von
Magnesiumerde ($\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$) reines Magnesium dar.

1814: J. J. Berzelius: "Mg" als Symbol



Sir Humphrey Davy



Magnesium: Vorkommen

- Nicht elementar → Silikate, Carbonate (z.B. **Dolomit**)
- wichtigstes Magnesiumerz stellt der **Magnesit**
- Meersalze, z.B. **Magnesiumchlorid** bis zu 15% Salzgehalts
- Mineralquellen führen **Bittersalz** (MgSO_4)



Magnesit: MgCO_3



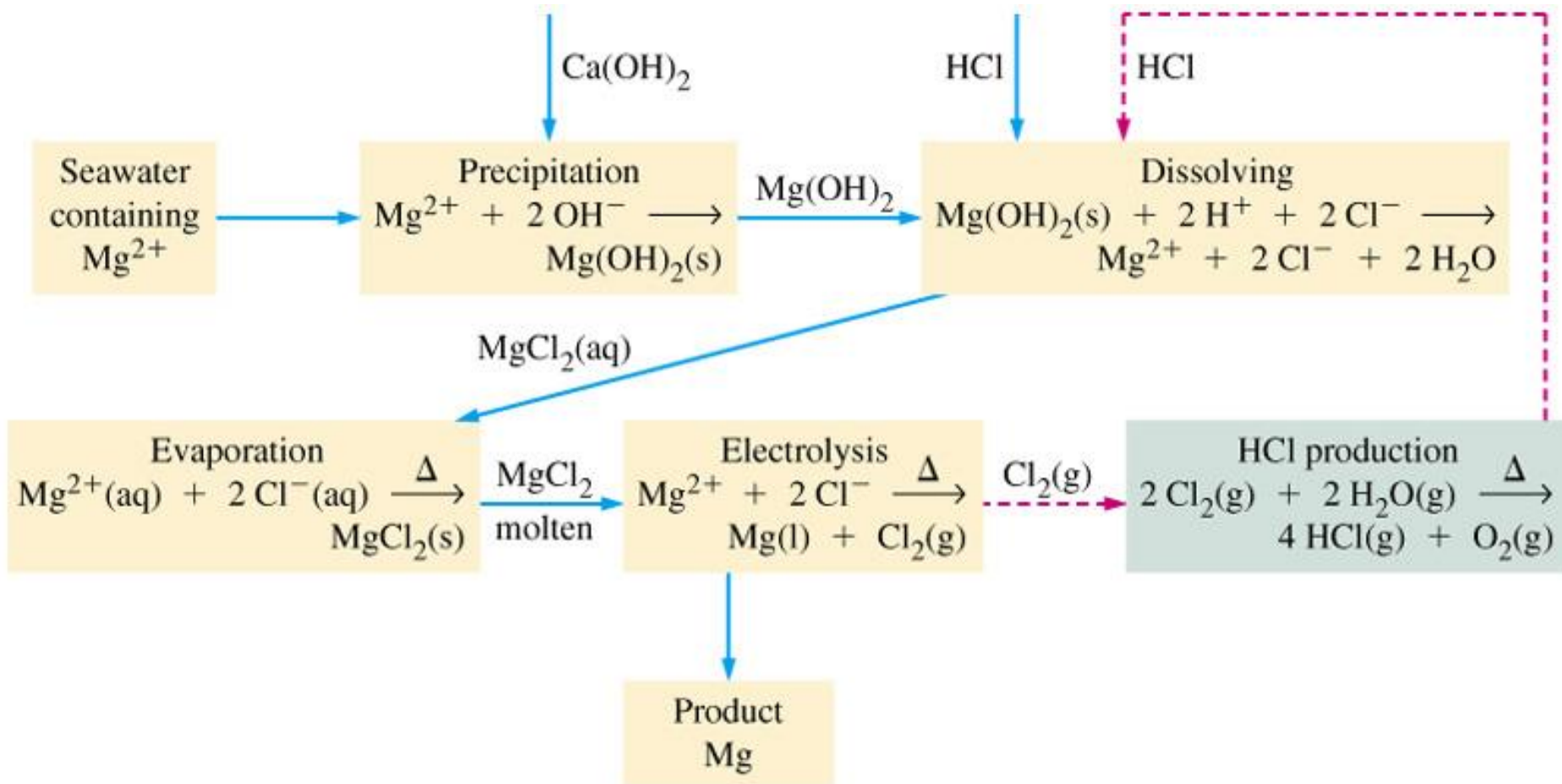
Mg-Mangel

*Magnesiumsalze spielen vor allem bei den Pflanzen im Stoffwechsel eine bedeutende Rolle. Sie dienen zum Aufbau des **Chlorophylls** und ermöglichen so die Fotosynthese.*



Darstellung

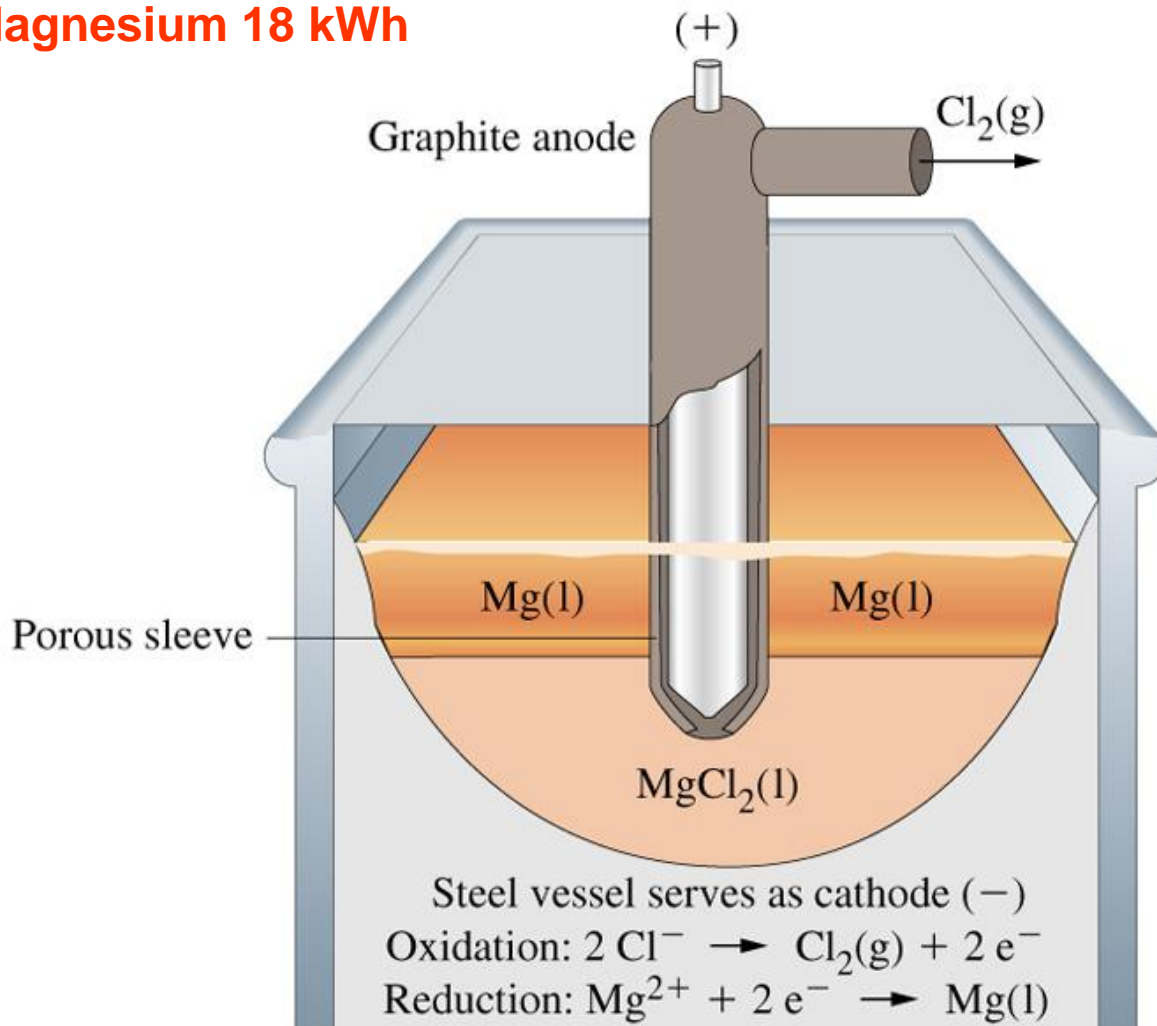
DOW-Verfahren





Schmelzflußelektrolyse

Für 1kg Magnesium 18 kWh





Darstellung durch Reduktion

- thermische Reduktion von MgO:

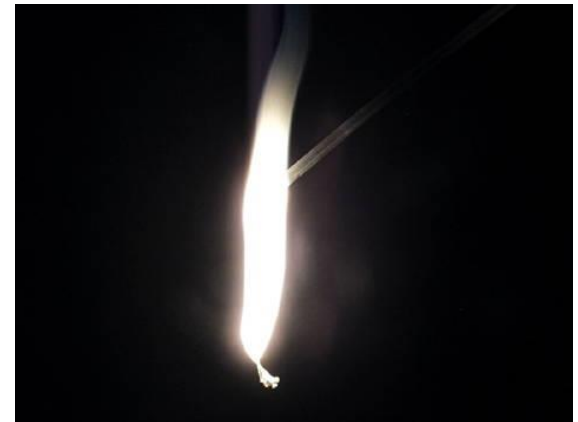


2000°C, Elektroofen



Magnesium: Chemische Eigenschaften

- Magnesium brennt mit O₂-haltigen Substanzen z.B. CO₂, SO₂ etc.
- Brennt **unter Wasser** (Magnesiumfackeln beim Tauchen)
- Brennendes Magnesium erreicht Temperaturen von mehr als **2500°C**.
- Magnesiumbrände dürfen können **nicht** mit Wasser gelöscht werden. Das Wasser wird dabei teilweise zersetzt, und es erfolgt eine fast explosionsartige Reaktion, da Wasserstoff entsteht.
- Zum Löschen verwendet man am besten **Sand**.





Experiment

■ Magnesium im Trockeneisblock

Zwei innen ausgehöhlte Blöcke Trockeneis müssen genau aufeinander passen. In die etwa eigroße Aushöhlung des einen Trockeneisblockes werden feine Magnesiumspäne gegeben und mit dem Bunsenbrenner gezündet. Nun legt man den zweiten Trockeneisblock darüber. Die Trockeneisblöcke leuchten im abgedunkelten Hörsaal. Das Magnesium verbrennt im Trockeneis unter Luftabschluss zu Magnesiumoxid und Kohlenstoff.



Experiment

- **Magnesiumband** verbrennen

- **Magnesiumblitz**

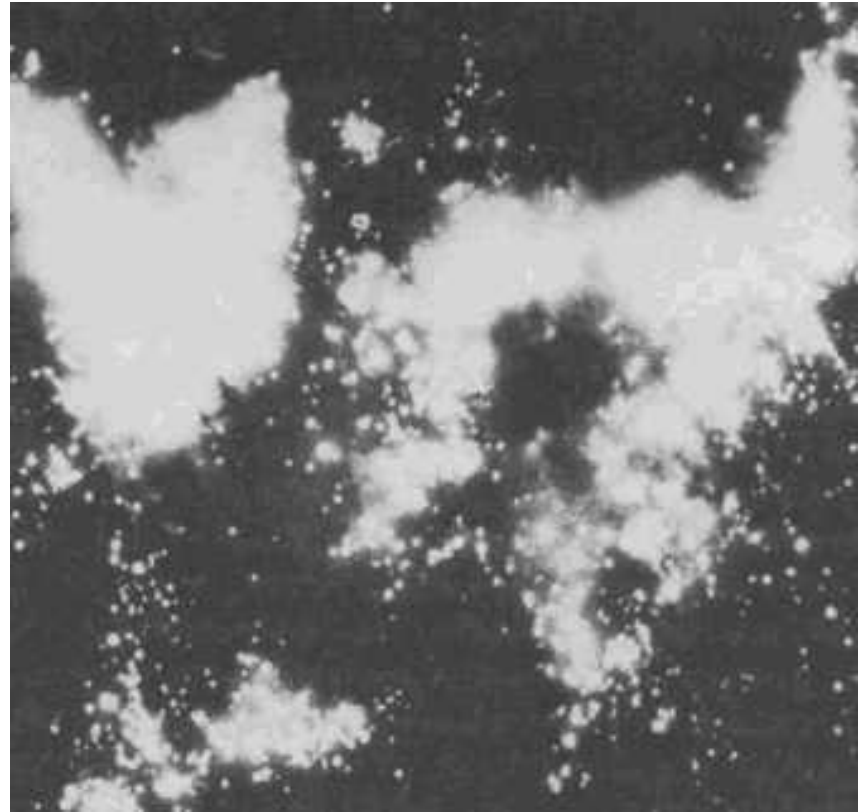
10g Bariumperoxid und 15g Magnesiumpulver werden durch Schütteln gemischt. Dieses Gemisch wird zu einem Häufchen aufgeschüttet und darauf etwa 0,3g gepulvertes Kaliumpermanganat gegeben. Dann werden einige Tropfen Glycerin darauf getropft.

Kaliumpermanganat oxidiert Glycerin. Die dabei frei werdende Wärme entzündet das Bariumperoxid-Magnesiumgemisch, das nach ca. 20 Sekunden blitzartig verbrennt.



Magnesium Fackeln

- „Aber das Schlimmste war für mich das Schauspiel, welches sich am Himmel bot und mich das Gruseln lehrte. Der Himmel über ganz Dresden war erleuchtet von sogenannten **“Christbäumen“**. Ansammlungen von **Magnesium-fackeln**, welche an Schirmen oder Ballons am Himmel hängen. Diese **“Christbäume“** dienen bei einem Luftangriff als Zielmarkierungen für die anfliegenden Bomberverbände. Es war taghell. Mir stockte der Atem. Die Luft roch, als würden tausend Wunderkerzen brennen. „



13. Februar 1945 Luftangriff auf Dresden



Mg: Säure-Base-Eigenschaften – Mg-Organische Verbindungen

- **siedendes Wasser :**



- **Auflösen in Säuren (z.B. Salzsäure):**



- **Laugenresistent!**

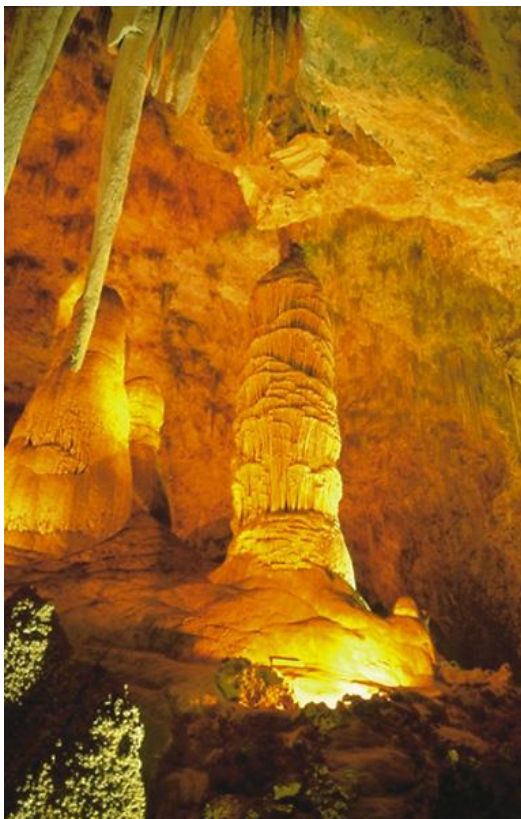
- **Grignard-Verbindungen:**



(Anwendung: Synthese von Alkohole, Carbonsäuren oder Ketone benötigt werden.)

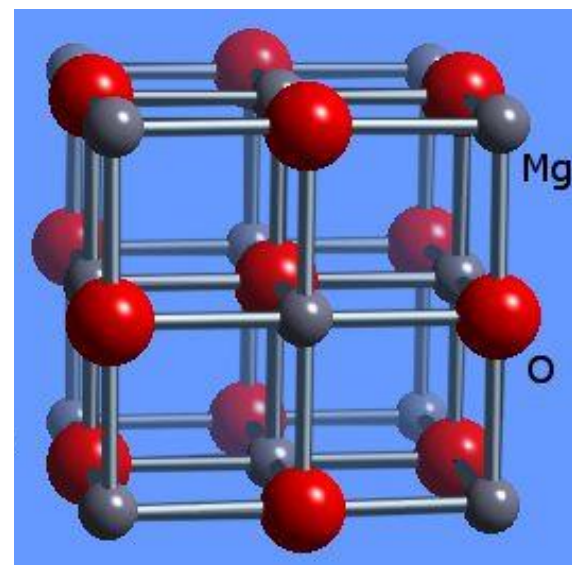


Magnesiumoxid



Dolomit

NaCl-Struktur





Magnesium: Verwendung

- Magnesiumlegierungen (mit Al)
- Leicht, fest, korrosionsbeständig
- Kraftfahrzeugen, Flugzeugen, Schiffen und Maschinenbauteilen
- Die NASA verwendete für die Saturn-V-Rakete eine Magnesiumlegierung mit 84,75% Mg, 14% Li und 1,25% Al
- Gebrauchsgegenständen wie Spitzer oder hochwertigen Fotostativen
- Blitzlicht, Feuerwerkskörper





Verwendung

- Mg/Al/Zn/Mn-
Leichtmetallfelgen besser als
Alufelgen



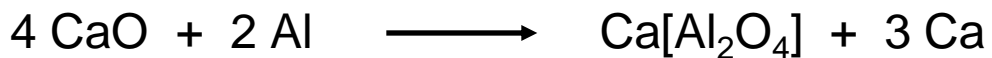


Calcium; lat. *calx* ("Kalkstein")

- 1808 Sir Humphry Davy: Elektrolyse von Ca(OH)_2
- 1898 H. F. Moissan reines Ca durch Reduktion von wasserfreiem Calciumiodid mit Natrium

Darstellung

Redoxreaktion mit Al und CaO (99% Ca):



Reinigung: Vakuumdestillation



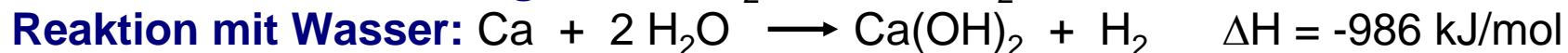
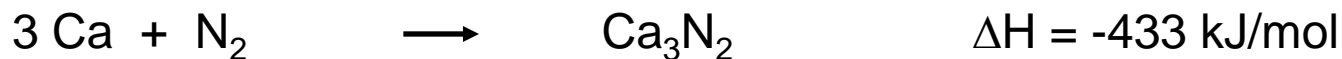
Sir Humphry Davy
(1778-1829)



Calcium: Eigenschaften

- silberweiß glänzendes **Leichtmetall**,
- an Luft läuft blaugrau
- relativ **weich** und dehnbar.
- sehr negatives Normalpotential, **unedles Metall**

Luftverbrennung:





Marmor

Calciumcarbonat

Vorkommen:

Kalkstein, Calcit, Marmor, Tropfstein, Kalkschiefer, Kreide, Aragonit



Versteinerte Muscheln aus Kalkstein



Aragonit

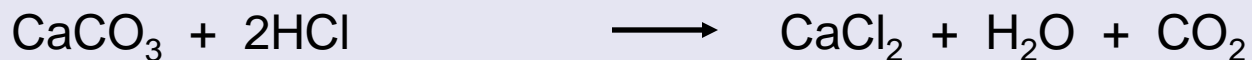


Die Tränen der Götter:
Perlen



Wasserlöslichkeit:

fast unlöslich (bei 20 °C 0,014 g/l)



Kalk kann durch Säuren oder CO₂-Zusatz gelöst werden



Die Geschichte der Kalknutzung

- Kalkstein und Marmor wurden schon in der **Antike** abgebaut und verarbeitet.
- **Cheopspyramide** über 2 Millionen Kalksteinblöcken
- In der **Bibel** wurden die Begriffe "**Kalkmörtel**" und "Kalktünche" verwendet.
- Philosoph Theophrast (geb. um 327 vor Chr.) berichtete über das Brennen von Kalk zu **Branntkalk** und über die Herstellung von Kalkmörtel.
- Der lateinische Name **calx** taucht bei Gaius Plinius dem Älteren (23-79 n. Chr.) auf.
- Die Römer führten den Kalk als Baustoff in Germanien ein und entwickelten die **Kalkbrenntechnik** zu einem hohen industriellen Standard.



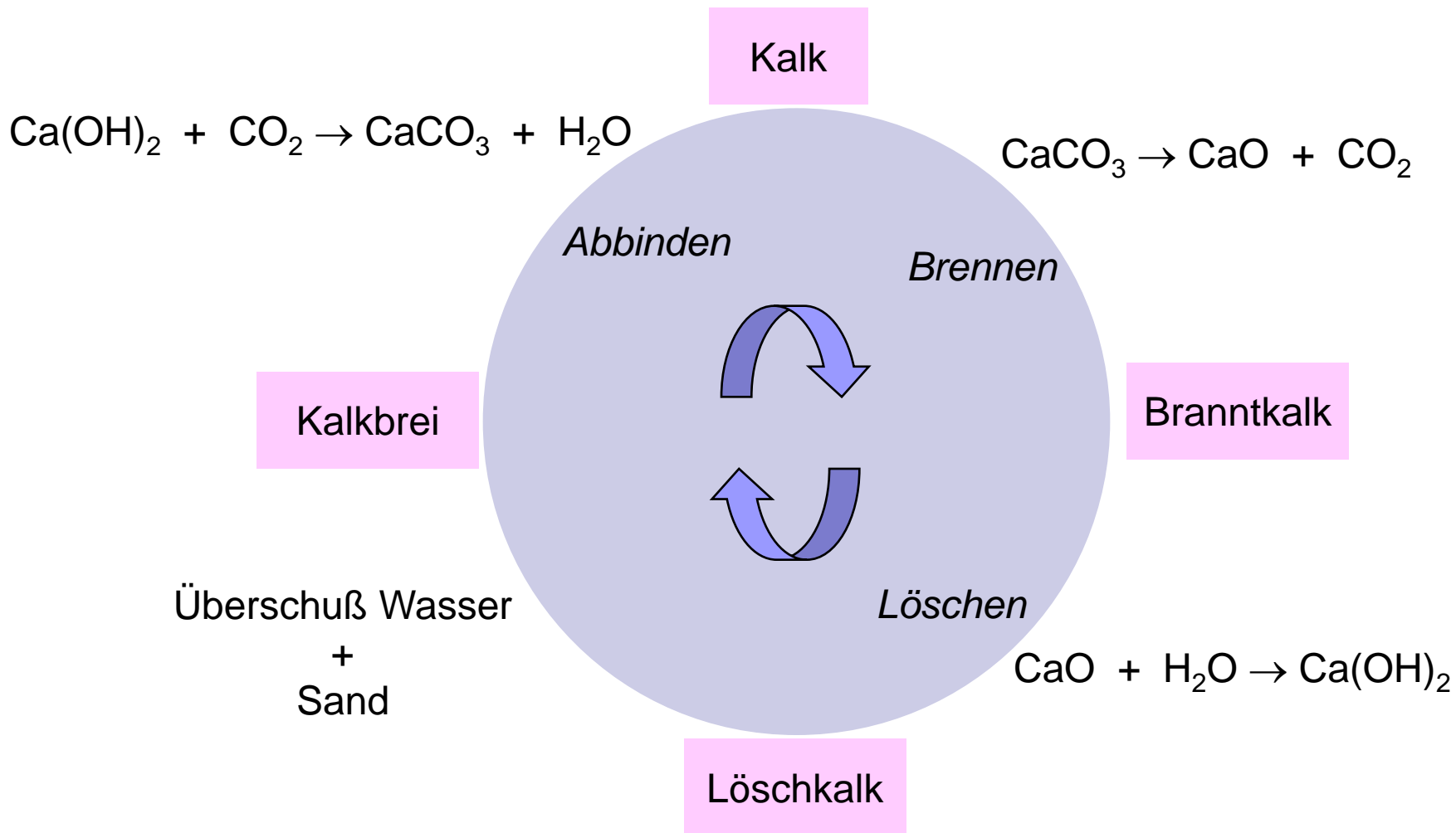
Die 137 Meter hohe Cheopspyramide



Eine Kalkfabrik um 200 n. Chr. (Iversheim bei Bad Münstereifel)

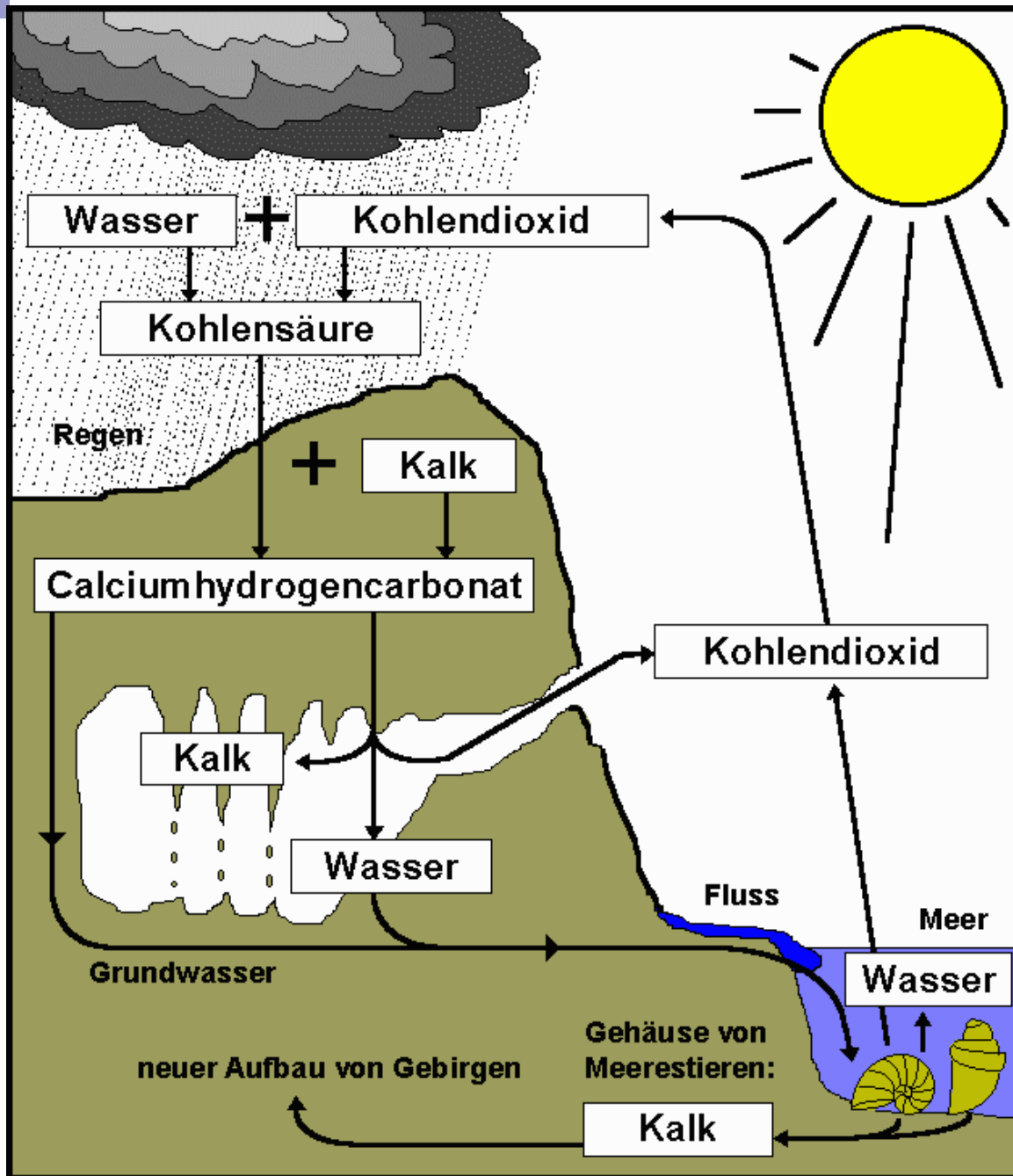


Kalkbrennen, Kalklöschen, Mörtel





Natürlicher Kalkkreislauf





Experimente

- **Flammenfärbung** von Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -Salzen
- **Ausfällen der Sulfate** – CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4
- **Kalklöschen**
CaO in Wasser geben
- **Ausfällen von CaCO_3** aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CO_2 und Lösen mit überschüssigen CO_2 .
- Eine Mischung von festen **MgBr_2 und SnCl_2** im Mörser zerreiben → Fluoreszenz !
- **CaH_2 mit Wasser versetzen**



Kalk: Verwendung

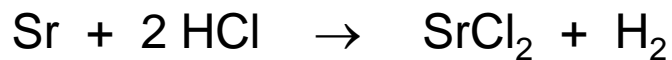
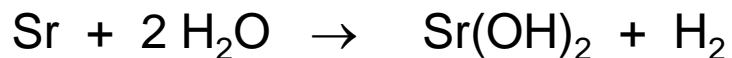
- Herstellung z.B. Mörtel, Soda, Pottasche, CaC_2
- Zement, Beton, etc.
- Kalksteine zum Häuser- und Straßenbau;
- Düngemittel, Kreide (z.B. Champagnerkreide)
- Weisspigment;
- als Zuschlag (Schmelzmittel) bei Stahlerzeugung
- als Schleif- und Poliermittel in Zahncremes





Strontium (nach dem Mineral "Strontianit")

silberweiß glänzendes, relativ weiches Leichtmetall, das an der Luft gelbgrau anläuft.



Blauer Coelestin
 SrSO_4



Strontianit
 SrCO_3

1795 von dem schottischen Arzt
Adair Crawford (1748-1795) entdeckt



Barium

griech. barys ("schwer")

- silberweiß glänzendes Leichtmetall, das an der Luft grauschwarz anläuft
- eines der unedelsten Metalle und ein sehr starkes Reduktionsmittel
- Feines Bariumpulver ist pyrophor
- $\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
(heftiger als bei Ca und Sr)
- Barium und seine Salze sind giftig
- Bariumoxid 1772 entdeckt von Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)



Baryt, Schwerspat, Bariumsulfat



Experimente

■ 9 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 6 g NH_4SCN

werden in einem 400 ml Becherglas miteinander verrührt, dabei erfolgt starke Abkühlung.

■ Bengalische Feuer

10g KClO_3 , 10g Puderzucker , 20g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (rot)

10g KClO_3 , 10g Puderzucker , 20g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (grün)

Die abgewogenen Substanzmengen werden auf einen großen Bogen Papier gegeben und vorsichtig gemischt und zu einem Haufen auf eine feuerfeste Unterlage aufgeschüttet. Die Mischungen werden mit 1-2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gezündet.



Radium

lat. radius ("Strahl")

- blauweiß glänzendes, relativ weiches und radioaktives Schwermetall
- Leuchtet im Dunkeln
- Chemie ähnelt dem Barium, aber noch reaktionsfreudiger
- sehr giftig und krebserzeugend
- Die Radiumionen lagern sich in den Knochen ab und bleiben dort sehr lange erhalten. Erst nach 45 Jahren ist in den Knochen die Hälfte des eingelagerten Radiums abgebaut.
- Zur Gewinnung von 1 Gramm Radium müssen bis zu 10000 Tonnen Uranerz verarbeitet werden





Geschichte und Darstellung des Radiums

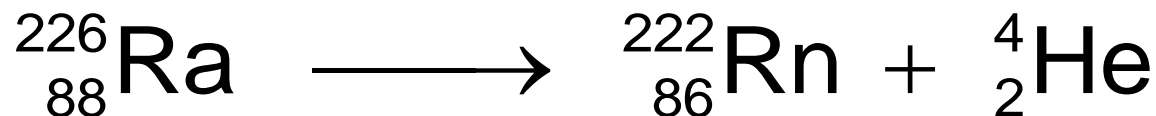
- 1896 Henri Becquerel (1852-1908): radioaktive Strahlung des Urans entdeckt.
- Das Forscher-Ehepaar Marie Curie (1867-1934, geboren in Polen) und Pierre Curie (1859-1906) wies im Jahre 1898 die neuen Elemente Radium und Polonium in der Pechblende nach.
- Sie kamen aufgrund der starken α -Strahlung des Erzes auf die Entdeckung.
- Durch die Aufarbeitung von zwei Eisenbahnwaggons Pechblende erhielten sie etwa 100mg Radiumbromid.



Die Curie's



Henri Becquerel



$T_{1/2} = 1602$ Jahre

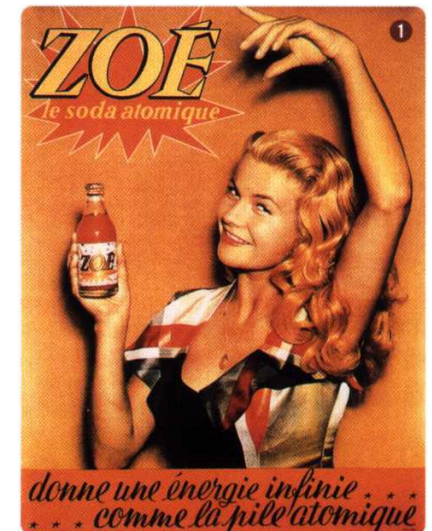


Radium: Verwendung

- Radium besitzt praktisch **keine technische Bedeutung** mehr.
- Früher diente es zur Strahlentherapie und zur
- Herstellung von **nachleuchtenden Leuchtmassen**, z.B. für Wecker und Uhren.
- So erkrankten viele Frauen in Fabriken, die die **Leuchtfarbe** mit einem Pinsel auftrugen, an Zungenkrebs, da sie die Pinsel immer wieder mit Speichel befeuchteten und so in Kontakt mit dem Radium kamen.
- **Radithor** = mit ^{226}Ra ("Radium") und ^{228}Ra ("Mesothorium") versetztes Wasser



Rolex-Uhr um 1940 mit Zeigern und Zifferblatt aus radiumhaltigem Material





Radiumbad Oberschlema



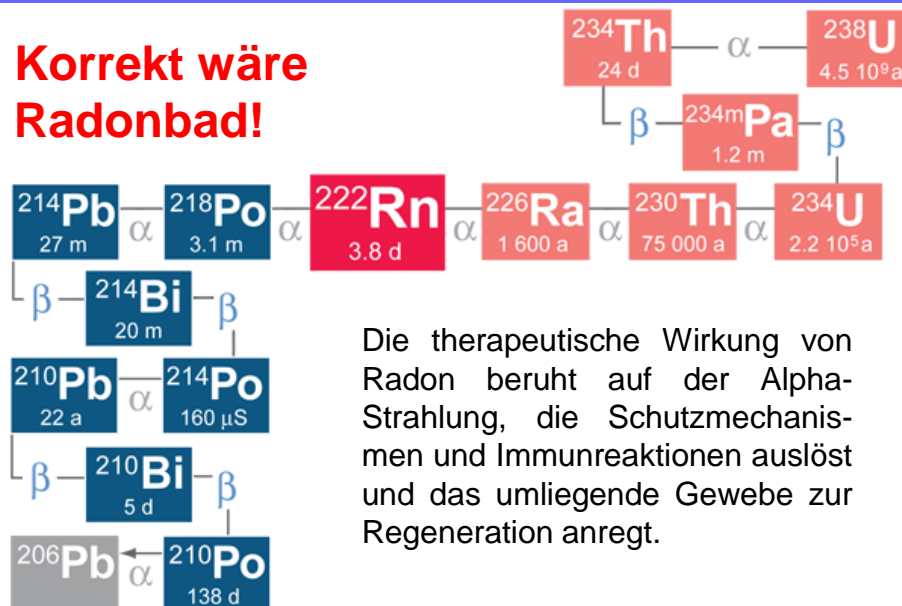
Kurausweis



Radiumwasserflasche

SAG Wismut
(Tarnname!)
Uranerze

**Korrekt wäre
Radonbad!**



Die therapeutische Wirkung von Radon beruht auf der Alpha-Strahlung, die Schutzmechanismen und Immunreaktionen auslöst und das umliegende Gewebe zur Regeneration anregt.



weltweit stärkste Radiumquelle in
Bad Schlema