

2. Erdalkalimetalle

Gliederung

- 2.1 Vorkommen
- 2.2 Gruppeneigenschaften
- 2.3 Darstellung
- 2.4 Technische Verwendung
- 2.5 Erdalkalimetallsalze
- 2.6 Berylliumverbindungen
- 2.7 Magnesiumverbindungen
- 2.8 Calciumverbindungen
- 2.9 Bariumverbindungen
- 2.10 Biologische Aspekte

*Gruppe
2 bzw. IIA*

4
Be
12
Mg
20
Ca
38
Sr
56
Ba
88
Ra

„Erdalkalimetalle“

2.1 Vorkommen

Anteil am Aufbau der Erdkruste

Be: $2.7 \cdot 10^{-4}\%$, Mg: 1.9%, Ca 3.4%, Sr: $3.6 \cdot 10^{-2}\%$, Ba: $4 \cdot 10^{-2}\%$

Beryllium (beryllos)

griech.: Beryll



Beryll, Smaragd, Aquamarin

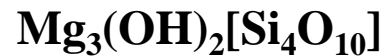
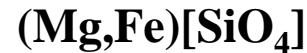
Chrysoberyll

Phenakit



Magnesium (Magnesia)

Stadt in Kleinasien

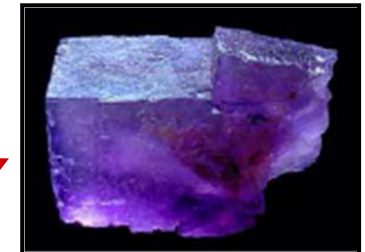


Dolomit

Olivin

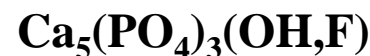
Talk

Spinell



Calcium (calx)

lat.: Kalk



Gips

Calcit, Aragonit

Fluorit

Apatit



Strontium (Strontian)

Ort in Schottland



Cölestin

Strontianit



Barium (barys)

griech.: schwer



Schwerspat

Witherit

2.2 Gruppeneigenschaften

Alle Elemente der Gruppe sind typische Metalle und kommen in der Oxidationsstufe +II vor

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Ordnungszahl	4	12	20	38	56
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ²	[Ne] 3s ²	[Ar] 4s ²	[Kr] 5s ²	[Xe] 6s ²
Elektronegativität	1.5	1.2	1.0	1.0	1.0
Ionisierungsenergie [eV]	9.3	7.6	6.1	5.7	5.2
Ionenradius Me²⁺ für KZ 6 [pm]	59	86	114	132	149
Schmelzpunkt T_m [°C]	1287	650	842	777	727
Siedepunkt T_b [°C]	2470	1093	1484	1412	1845
Dichte [g/cm³]	1.90	1.74	1.55	2.63	3.50
Flammenfärbung	-	-	ziegelrot	karminrot	grün

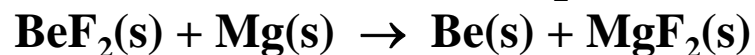
- Beryllium weicht in seinen phys. Eigenschaften von den anderen Erdalkalimetallen ab
- Verbrennung der Metall liefert Oxide, beim Ba entsteht auch ein Peroxid (BaO₂)
- Mit Stickstoff bilden sich Nitride Me₃N₂
- Der basische Charakter der Hydroxide nimmt mit steigender Ordnungszahl zu
- Mit zunehmender Basizität nimmt auch die Stabilität der Carbonate und Nitrate zu

2.3 Darstellung

Durch Schmelzflusselektrolyse oder durch chemische Reduktionsverfahren

Beryllium

Durch Reduktion von BeF_2 mit Mg im Graphittiegel bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$



Magnesium

Durch Schmelzelektrolyse von MgCl_2 bei $700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$



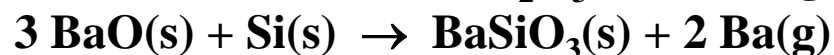
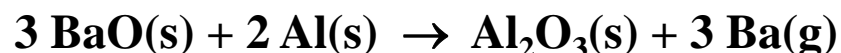
Wasserfreies $\text{MgCl}_2(\text{s})$ erhält man gemäß $\text{MgO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$

Calcium, Strontium

Durch Schmelzelektrolyse der Chloride im Gemisch mit den Fluoriden (Eutektikum)

Barium

Durch Reduktion von BaO mit Al oder Si bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum



BaO erhält man durch thermische Zersetzung von $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2\uparrow$

2.4 Verwendung

Beryllium

- **Niedriger Neutronen-Absorptionsquerschnitt** → Moderator und Reflektor für Neutronen
- **Geringe Dichte** → Austrittsfenster für Röntgenstrahlungsquellen
- **Be-Cu-Legierungen** → gute Leitfähigkeit und mit Stahl vergleichbare Härte
- **Be-Ni-Legierungen** → Uhrfedern und chirurgische Instrumente

Magnesium

- **Dichte = 1.74 g/cm³** → Mg-Legierungen als Leichtmetalle im Flugzeug- und Automobilbau
- **Als Energieträger der Zukunft?:** $2 \text{ Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ MgO(s)}$ $\Delta H^0_{\text{R}} = -1204 \text{ kJ/mol}$

Calcium, Strontium und Barium

- **Calcium** findet Verwendung als Reduktionsmittel in der Metallurgie
- **Ba** wird als Gettermaterial in Kathodenstrahlröhren und Entladungslampen eingesetzt
- Das Mischoxid BaO/SrO/CaO reagiert bei hohen Temperaturen mit Wolfram und wird als thermionischer Elektronenemitter eingesetzt:
 $\text{BaO} + \text{W} \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6 + 3 \text{ Ba}$ (guter thermischer e⁻-Emitter)
- **BaO** wird als Zusatz in Gläsern eingesetzt, um den Absorptionsquerschnitt für Röntgenstrahlung zu erhöhen
- **CaO** zeigt weiße Thermolumineszenz ⇒ “Kalklichtlampen” (limelight)

2.5 Erdalkalimetallsalze

Der kovalente Charakter der Salze und die Löslichkeit hängen stark von der Ionenladungsdichte (ILD) der Kationen ab

Ion	KZ	Radius [pm]	ILD [C/mm ³]						
Be ²⁺	4	41	1100	↑	Kovalenter Charakter der Salze				
	6	59	370						
Mg ²⁺	4	71	210			↓	Löslichkeit der Hydroxide		
	6	86	120						
Ca ²⁺	6	114	52					Löslichkeit der Sulfate	
	8	126	38						
Sr ²⁺	6	132	33						
	8	140	28						
Ba ²⁺	6	149	23						
	8	156	20						

Verbindungen des Magnesiums und insbesondere des Berylliums zeigen einen ausgeprägten kovalenten Charakter:

- Mg bildet Grignard-Verbindungen R-MgBr (R = Alkyl)
- Be bildet koordinative Bindungen aus, z. B. im $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ und $(\text{BeCl}_2)_n$

2.5 Erdalkalimetallsalze

Die Hydratation der Erdalkalitionen hängt von der Ionenladungsdichte ab

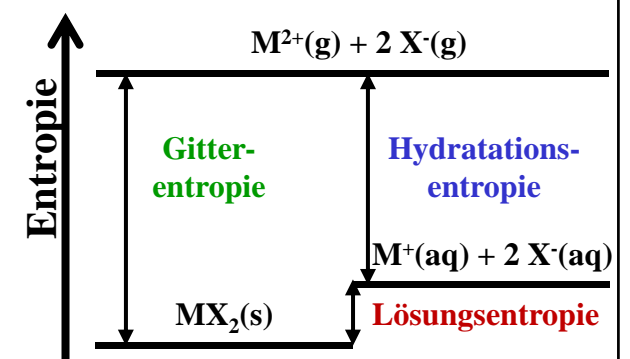
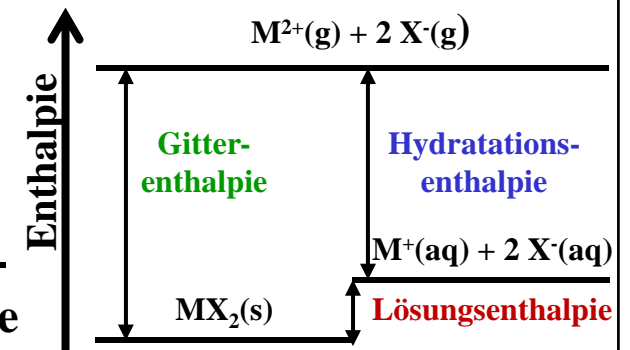
Ion	Chloride	Nitrate	Sulfate
Mg ²⁺	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Ca ²⁺	CaCl ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Sr ²⁺	SrCl ₂ ·6H ₂ O	Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	SrSO ₄
Ba ²⁺	BaCl ₂ ·2H ₂ O	Ba(NO ₃) ₂	BaSO ₄

Lösungsenthalpie = Hydratationsenthalpie – Gitterenthalpie

Lösungsentropie = Hydratationsentropie – Gitterentropie

Freie Lösungsenthalpie = Lösungsenthalpie – T·Lösungsentropie

bzw. $\Delta G^0_L = \Delta H^0_L - T \cdot \Delta S^0_L$



2.5 Erdalkalimetallsalze

Löslichkeit der Erdalkalimetallsalze in Wasser

Hohe Löslichkeit

Freie Lösungsenthalpie $\Delta G^0_L = \Delta H^0_L - T^* \Delta S^0_L < 0$

$\Rightarrow \Delta H^0 < 0$

$\Rightarrow T \Delta S^0 > 0$

Niedrige Löslichkeit

Freie Lösungsenthalpie $\Delta G^0_L = \Delta H^0_L - T^* \Delta S^0_L > 0$

$\Rightarrow \Delta H^0 > 0$

$\Rightarrow T \Delta S^0 < 0$

Beispiel MgCl₂

Gitterenthalpie [kJ/mol]	Hydratationsenthalpie [kJ/mol]	Lösungsenthalpie [kJ/mol]
-2523	-2677	-154
Gitterentropie [J/Kmol]	Hydratationsentropie [J/Kmol]	Lösungsentropie [J/Kmol]
360	-475	-115

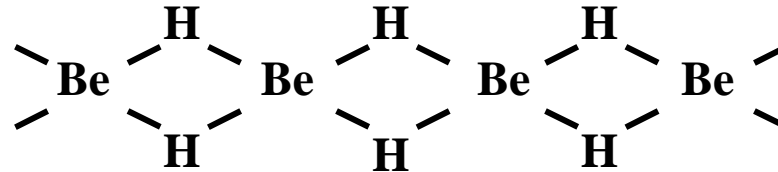
Freie Lösungsenthalpie $\Delta G^0_L = -154 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} * (-115 \text{ J/Kmol}) = -120 \text{ kJ/mol}$
(bei RT = 298 K)

2.6 Berylliumverbindungen

Berylliumverbindungen sind ähnlich wie die Borverbindungen durch Elektronenmangel gekennzeichnet, bilden kovalente Bindungen und sind extrem giftig

Wasserstoffverbindungen

- Polymere $(\text{BeH}_2)_n$ -Ketten



Halogenverbindungen

- BeF_2 ist isoelektronisch zu SiO_2 und isotyp zu α -Quarz bzw. β -Cristobalit
- BeF_2 löst sich in H_2O und bildet mit Fluoriden Fluoroberyllate:
 $[\text{BeF}_3]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$
- BeCl_2 liegt als $(\text{BeCl}_2)_n$ polymer vor und ist isoelektronisch zum faserförmigen SiO_2 , beim Erhitzen bilden sich erst dimere $\text{Cl}=\text{Be}(\mu\text{-Cl})_2\text{Be}=\text{Cl}$, dann monomere $\text{Cl}=\text{Be}=\text{Cl}$ Moleküle

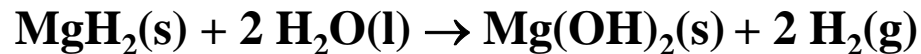
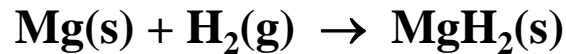
Sauerstoffverbindungen

- $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist amphoter: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$
- BeO hat Wurtzit-Struktur und ist sehr hart \Rightarrow Hochtemperaturkeramiken

2.7 Magnesiumverbindungen

Magnesiumsalze sind häufig hygroskopisch und kommen daher als Trocknungsmittel zum Einsatz (MgCl_2 , MgSO_4)

Wasserstoffverbindungen



ionisch kristallisiert in der Rutil(TiO_2)-Struktur

Halogenverbindungen

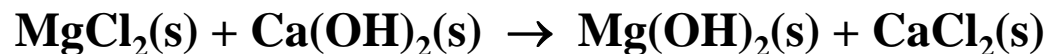
MgF_2 zur Entspiegelung von optischen Gläsern (niedriger Brechungsindex $n_D = 1.38$)

MgCl_2 zum Trocknen von Gasen \Rightarrow bildet Hexahydrat

Sauerstoffverbindungen



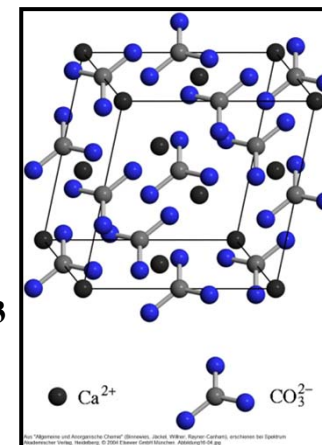
MgO dient als Neutralisierungsmittel, Tiegel- und Ofenmaterial sowie zur Frontplattenbeschichtung von Plasmabildschirmen wegen der hohen Sekundärelektronenemission



2.8 Calciumverbindungen

Verbindungen des Calciums sind als Baustoffe in der Biologie und in der Baustoffindustrie von enormer Bedeutung

Kalkstein **Struktur von Calcit**



Halogenverbindungen

- CaF₂ Fluorapatit, wichtig in Fluorchemie
- CaCl₂ Trockenmittel, bildet Hexahydrat
- Nebenprodukt der Sodaproduktion: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Sauerstoffverbindungen

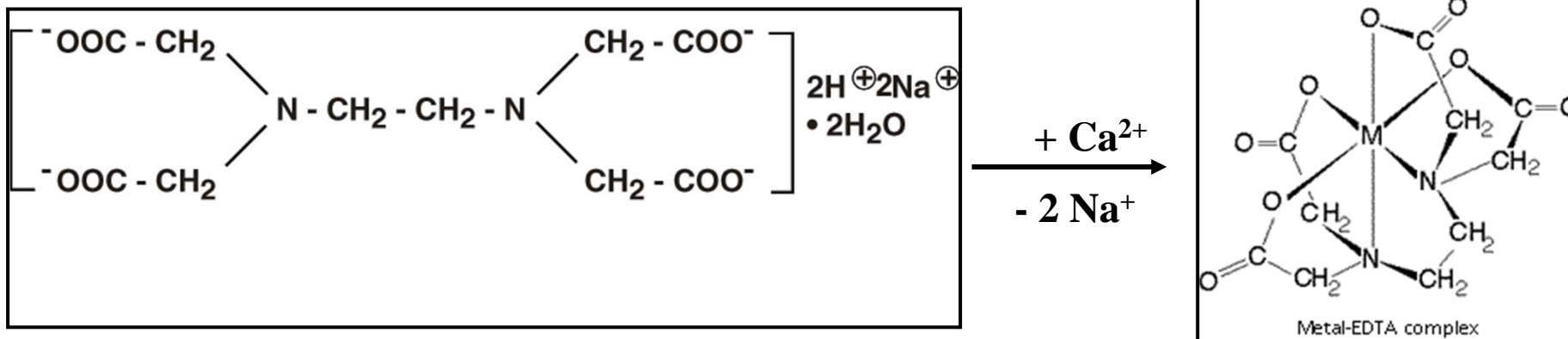
- $\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaO}$ „gebrannter Kalk, Ätzkalk“
- $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ „Kalk“
- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ „gelöschter Kalk“
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ „Kalkmörtel“
- CaCO₃ als Vaterit, Aragonit (Perlen) und Calcit (Kalkspat, Kalkstein, Kreide, Marmor)
- Doppelspat (Calcit) ist als Kristall doppelbrechend, d.h. der Brechungsindex ist richtungsabhängig, was zu einer Verdoppelung des Lichtstrahls führen kann
- CaCO_3 (schwerlöslich) + H₂O + CO₂ → Ca(HCO₃)₂ (leicht löslich)

Foraminiferen



2.8 Calciumverbindungen

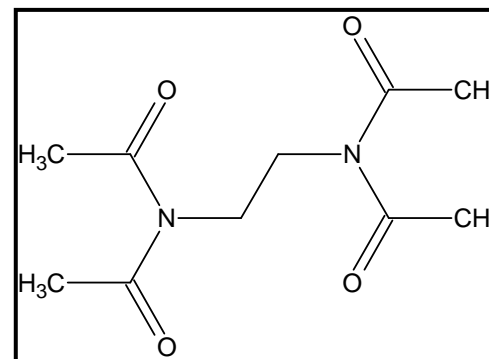
Calcium und andere zweiwertige Metallkationen bilden mit dem Chelatliganden EDTA (Ethyldiamintetraacetat) besonders stabile Komplexe



EDTA wird als Komplexbildner in Waschmitteln zur Reduktion der Wasserhärte durch Komplexierung der Ca^{2+} -Kationen verwendet

⇒ Das Ca^{2+} -Kation ist oktaedrisch durch 4 O- und 2 N-Atome koordiniert, wobei sich sterisch günstige 5-Ringe ausbilden

TAED (Tetraacetylethylendiamin) wird als Bleichaktivator in Waschmitteln eingesetzt



2.9 Bariumverbindungen

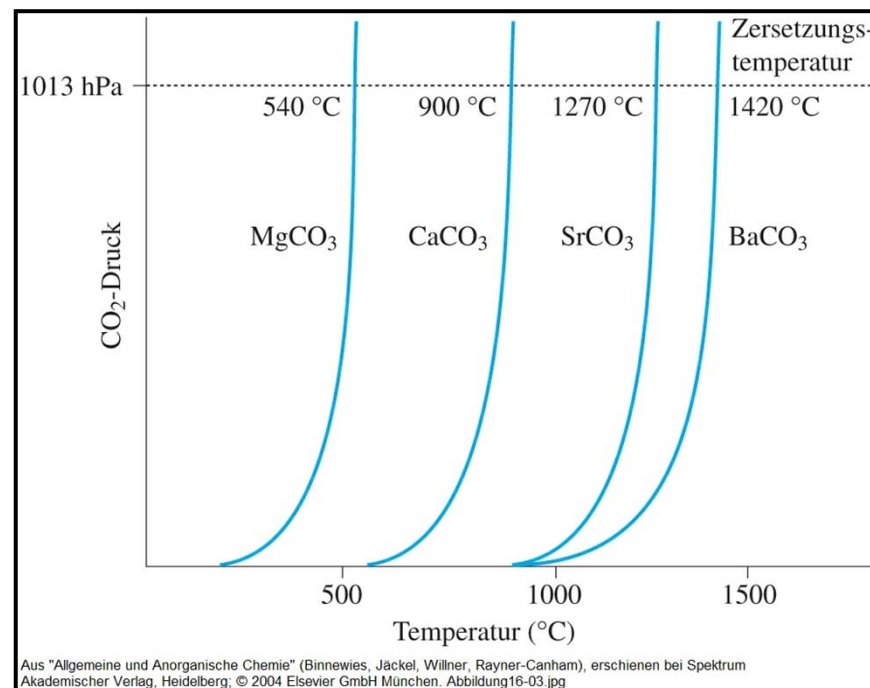
Bariumverbindungen sind vor allem wegen der hohen Dichte und der niedrigen Elektronenaustrittsarbeit von Bedeutung

Leicht lösliche Ba-Salze

- BaX_2 (X = F, Cl, Br) ist stark giftig
- $\text{BaCO}_3 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_3\text{O}^+$
⇒ Mäuse- und Rattengift
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als Grünfeuer ⇒ Pyrotechnik
- $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{BaO}$ (Elektrodenmaterial)
- $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$ „Barytwasser“
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Schwer lösliche Ba-Salze

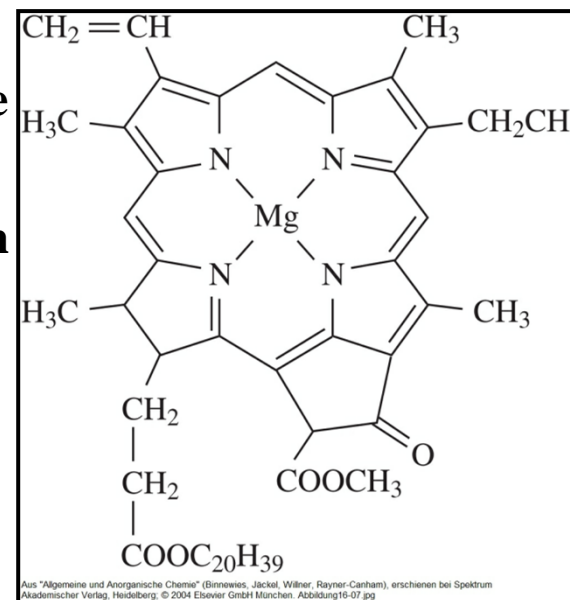
- BaSO_4 ⇒ Kontrastmittel, Weißpigment, Weißstandard
- $\text{MeSO}_4 + \text{C} \rightarrow 4 \text{CO} \uparrow + \text{MeS}$ (Me = Ca, Sr, Ba)
- Diese Me-Sulfide werden durch eine Eu^{2+} Dotierung in effiziente Leuchtstoffe überführt
⇒ Anwendung von **MgS:Eu**, **CaS:Eu** oder **SrS:Eu** als Lumineszenzkonverter in LEDs



2.10 Biologische Aspekte

Magnesium

- Mg^{2+} spielt eine große Rolle in der Bioanorganischen Chemie
 - ⇒ Metallzentrum im Chlorophyll (Photosynthese)
 - ⇒ Im aktiven Zentrum von ATPasen und anderen Enzymen
 - ⇒ PCR (Polymerase Chain Reaction)
- Intrazelluläre Flüssigkeiten

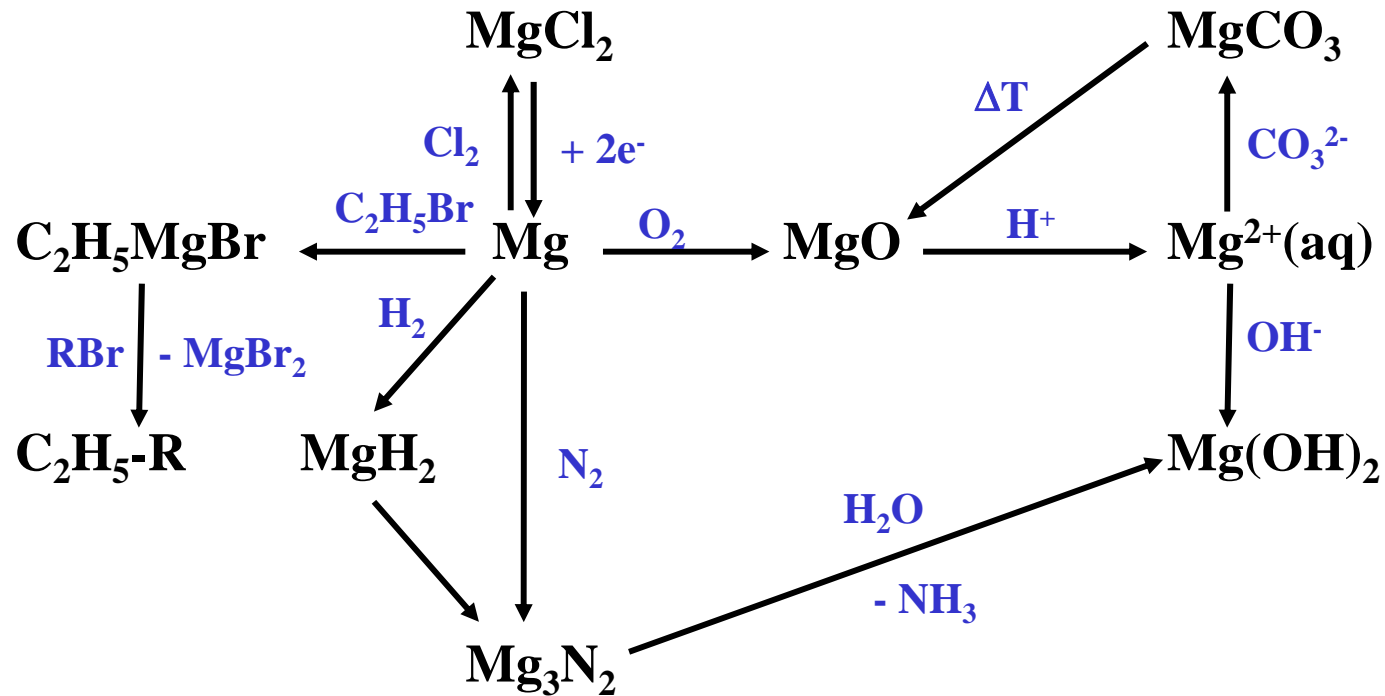


Calcium

- Extrazelluläre Flüssigkeiten
- Bedeutung bei der Blutgerinnung und Muskelkontraktion
- Exoskelette: CaCO_3
 - Molluska (Muscheln, Schnecken)
 - Cnidaria (Korallen, Nesseltiere)
- Endoskelette: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{X})$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ „Lumineszenz durch Dotierungen“
 - Chordata bzw. Vertebrata (Wirbeltiere)
 - Cephalopoda (Kopffüßer)

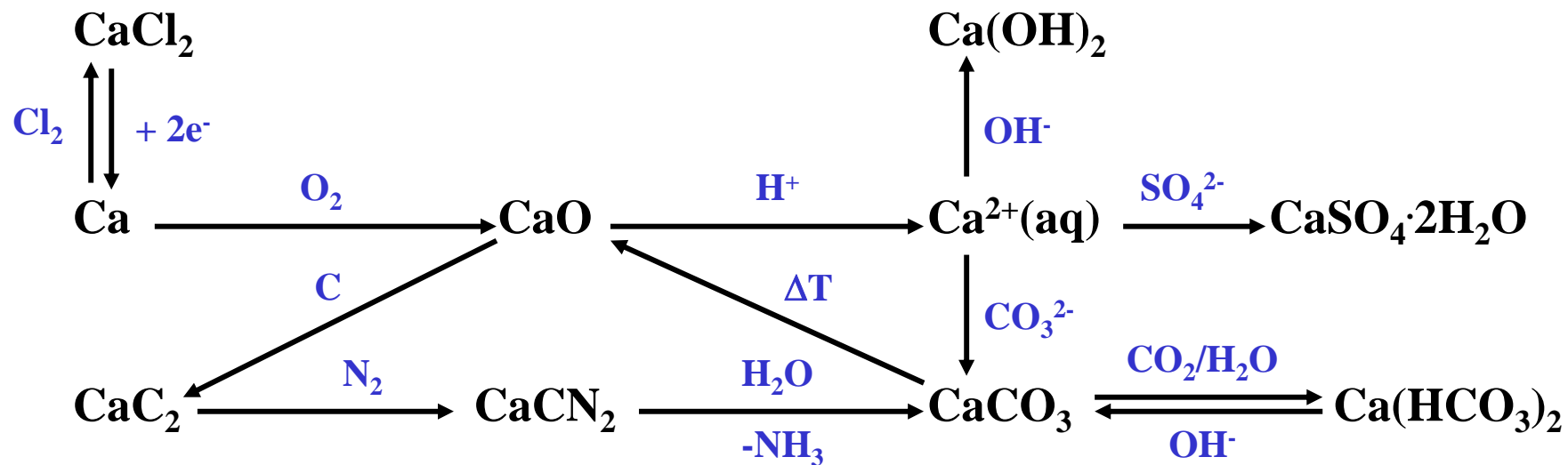
Übersicht Magnesiumchemie

Oxidationsstufen: 0, +II



Übersicht Calciumchemie

Oxidationsstufen: 0, +II



Übersicht Bariumchemie

Oxidationsstufen: 0, +II

