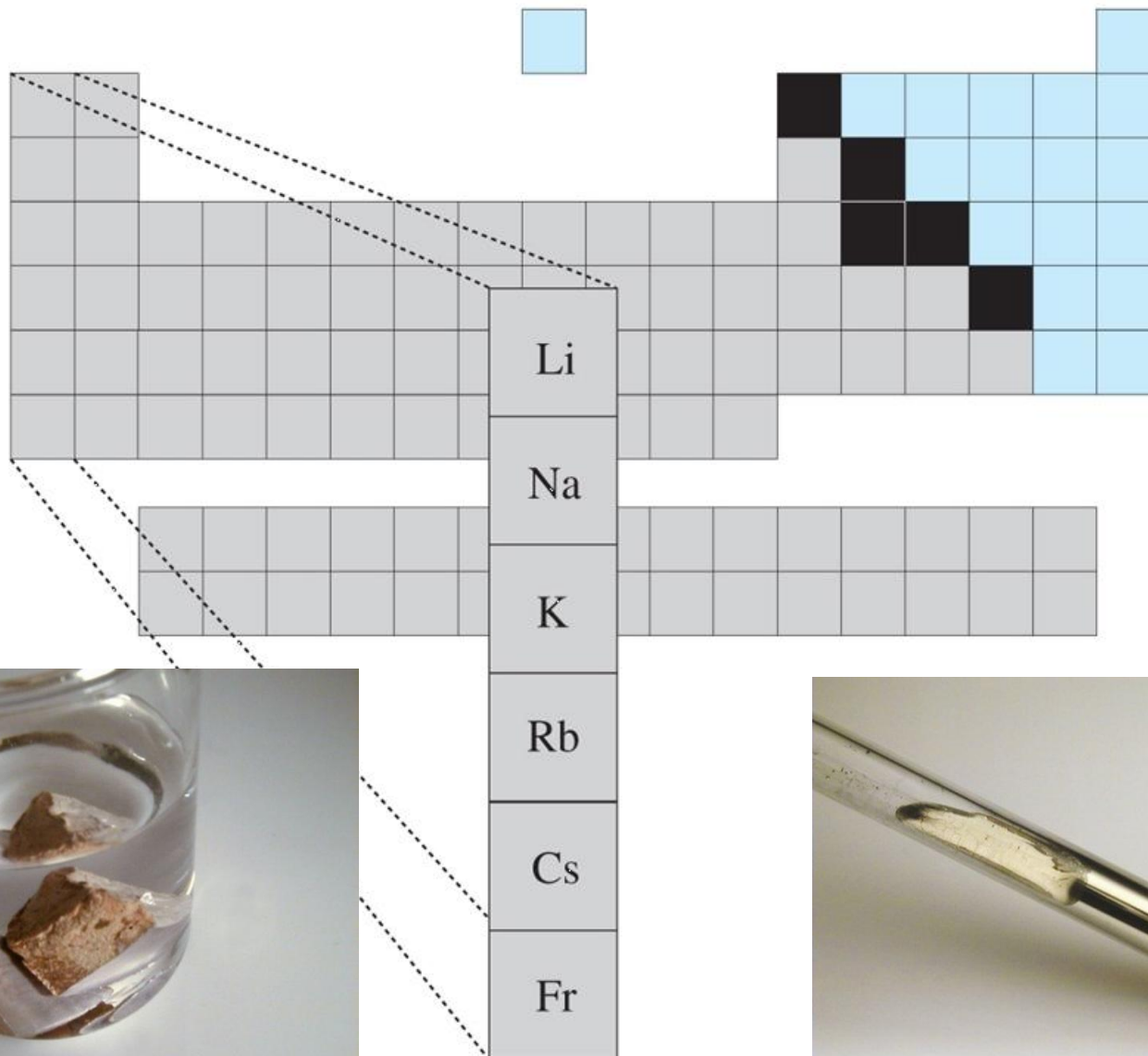


Щелочные металлы



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. natrium.jpg



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. caesium.jpg

Li, Na, K, Rb, Cs (ns^1)

	$r, \text{\AA}^0$	$r, \text{\AA}^+(\text{КЧ}=6)$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
Li	1,57	0,76	0,97	0, +1
Na	1,92	1,02	1,01	0, +1
K	2,36	1,38	0,91	0, +1
Rb	2,53	1,52	0,89	0, +1
Cs	2,74	1,67	0,86	0, +1

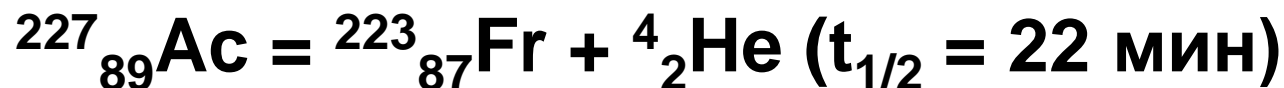
Распространенность и минералы

- **Li** – 29 место; $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (сподумен)
- **Na** – 6 место; NaCl (галит, кам. соль),
- **K** – 8 место; $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит),
 KCl (сильвин)
- **Rb** и **Cs** - 26 и 38 место;
- **Fr** - радиоактивен



Открытие элементов

- **Li – 1817 г.**, Берцелиус; греч. «литос» - камень
- **Na – 1807 г.**, англ. Дэви
- **K – 1807 г.**, англ. Дэви, араб. «алкали» - щелочное в-во
- **Rb - 1861 г.**, нем. Бунзен и Кирхгоф; лат. «рубидос» - красный
- **Cs - 1861 г.**, нем. Бунзен и Кирхгоф; лат. «цесиус» - небесно-голубой
- **Fr – 1939 г.**, фр. Перей (ж), в честь Франции



Получение

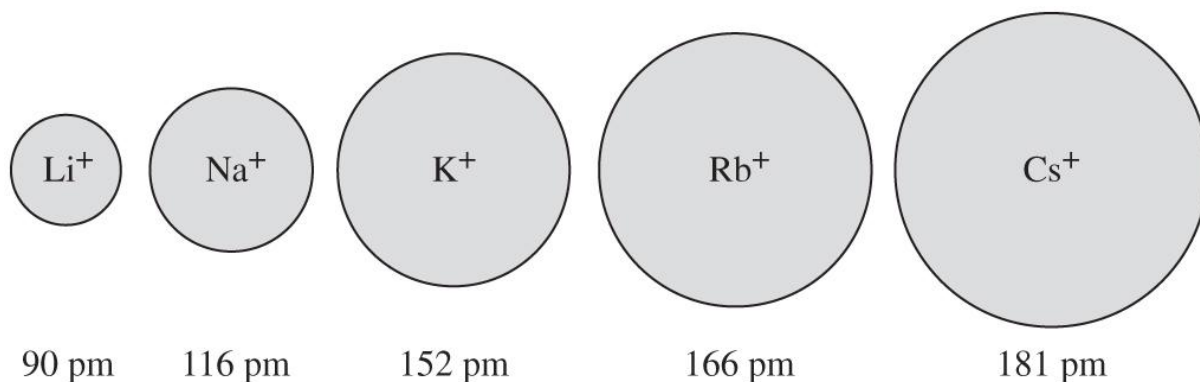
- Электролиз **расплавов** MCl или MOH ($M = Li, Na, K$)

Катод: $M^+ + e = M$

Анод: $2OH^- - 2e = H_2O + 1/2O_2$ (или Cl_2)

- $2MCl + Ca = 2M + CaCl_2$ ($M = Rb, Cs$) $700^\circ C$, вакуум

Особенности Li



Li резко отличается от остальных ЩМ, похож на Mg (диагональное сходство). Ковалентный характер связей.



Остальные M реагируют с N₂ только в эл. разряде и выход M₃N низкий

Н/р в воде: LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄ (как и соли Mg²⁺)

Основные свойства

1) Степень окисления **ТОЛЬКО +1**

2) Щелочные металлы. Очень реакционноспособные

3) Диагональное сродство: Li и Mg.

4) MOH – растворимы в воде, **ЩЕЛОЧИ**

Каустическая сода NaOH - 45 млн. т. в год

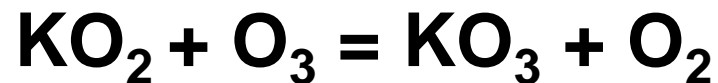
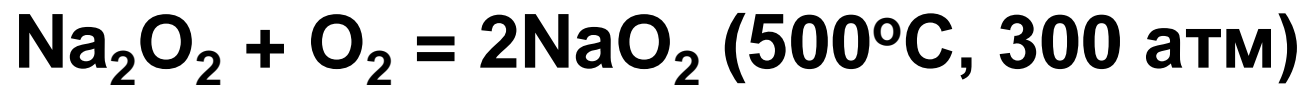
Св-ва простых веществ

- 1) Реакции с водой (K, Rb, Cs – взрываются, иногда Na)
- 2) $M + H_2 = 2M^+H^-$ (солеобразные гидриды)
 $NaH + H_2O = NaOH + 1/2H_2$
- 3) $2M + X_2 = 2MX$ (некоторые очень бурно)
- 4) $2M + S = M_2S$ (можно синтезировать другие халькогениды и полихалькогениды M_2Q_x)

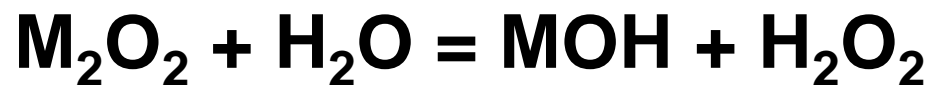
Горение М

	Li	Na	K	Rb	Cs
оксид	Li_2O	Na_2O мало			
пероксид	Li_2O_2 мало	Na_2O_2	K_2O_2 мало		
надпероксид			KO_2	RbO_2	CsO_2

M-O соединения



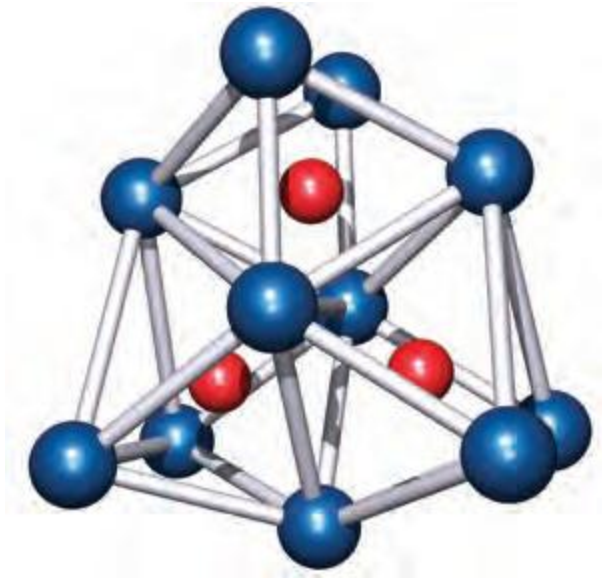
Реакции с водой:



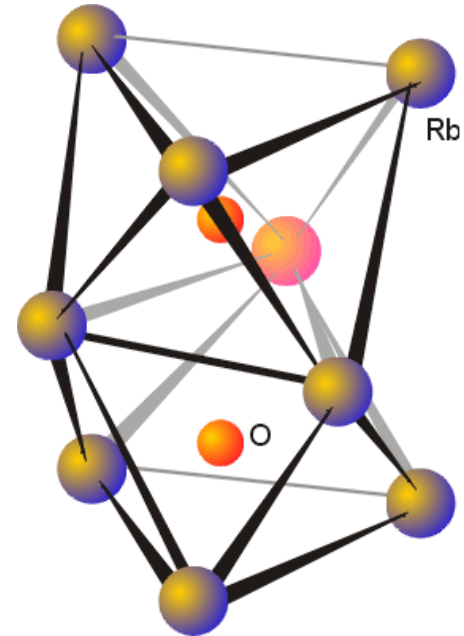
Низшие оксиды

Получаются при взаимодействии М с дозируемым количеством кислорода

$\text{Rb}_6\text{O} = (\text{Rb}^+)_6(\text{O}^{2-})(4e)$, Rb_9O_2 , Cs_4O_4 и другие

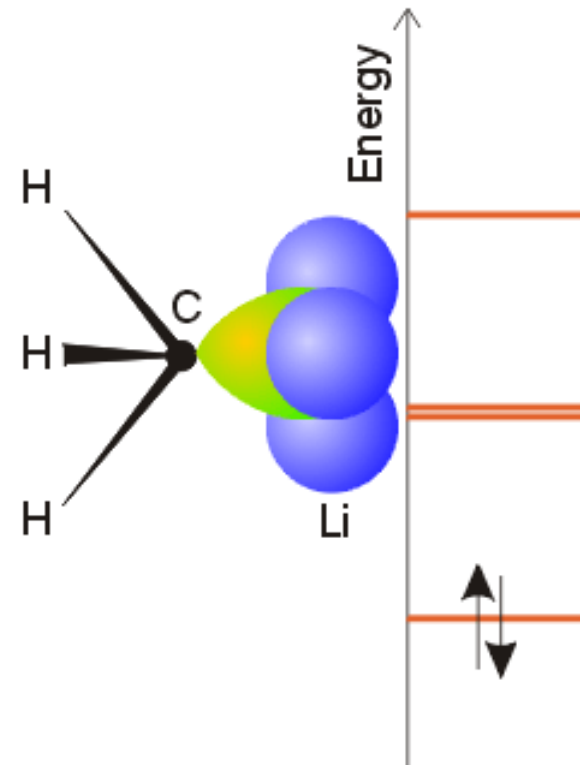
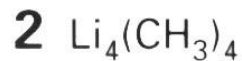
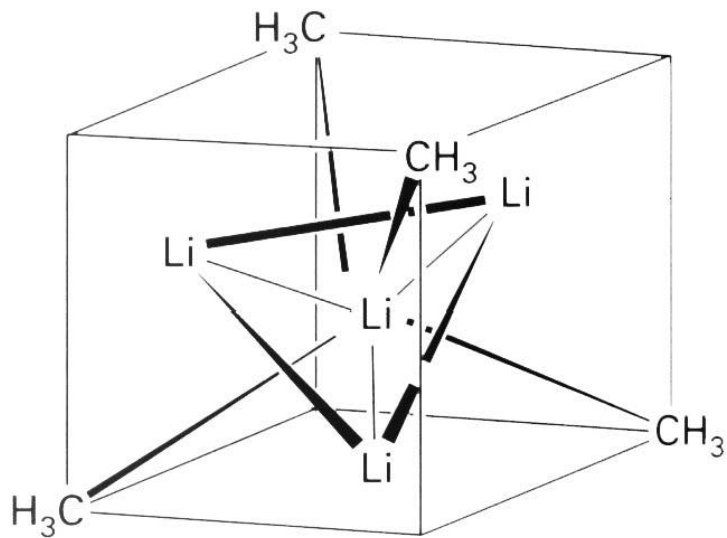


Cs_{11}O_3



Rb_9O_2

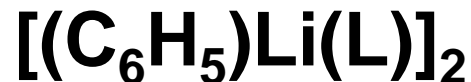
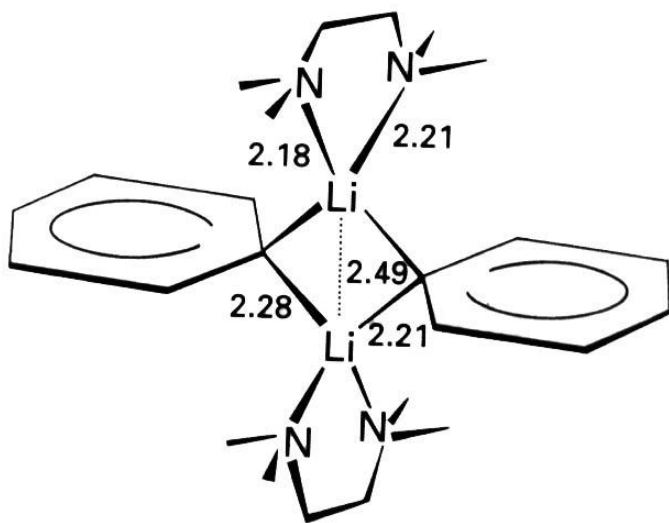
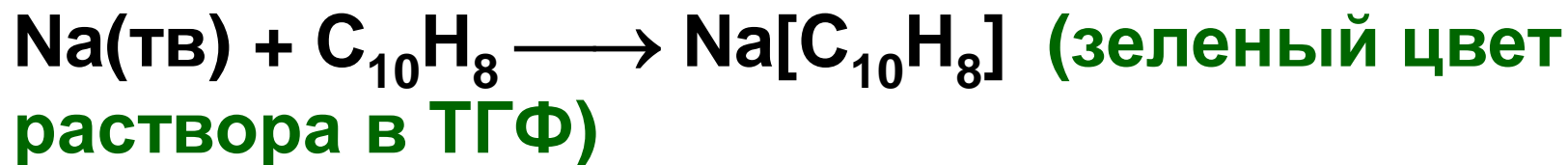
MOC



Методы работы в инертной атмосфере

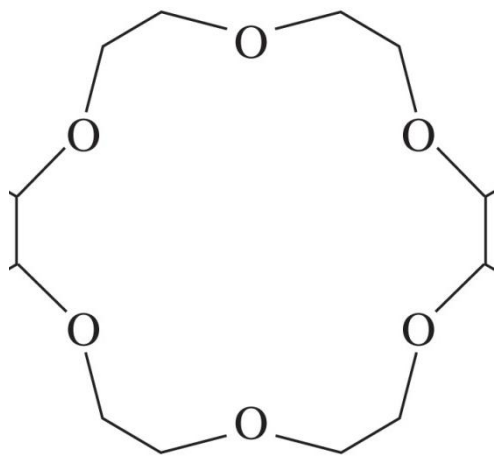


МОС щелочных металлов

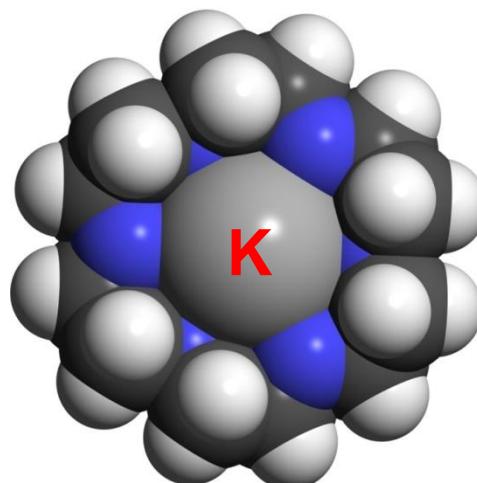


Комплексы

Отсутствие склонности к образованию ковалентных связей, поэтому комплексы с монодентатными лигандами очень не прочные. Li – лучший комплексообразователь.



18-краун-6



[K⁺@(18-краун-6)]

Электриды и алкалиды

$\text{Na}_{\text{ТВ.}} = \text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^-(\text{solv})$ в жидком NH_3

Растворы **СИНЕГО** цвета, стабильные, хорошие гомогенные восстановители.

$\text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^-(\text{solv}) + \text{NH}_3 = \text{NaNH}_2(\text{solv}) + 1/2\text{H}_2\uparrow$

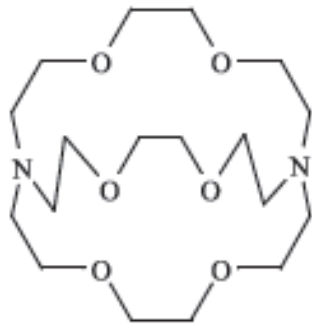
РСА: $[\text{Cs}(18\text{-краун-6})_2]^+\text{e}^-$

Раствор Na в этилендиаминае $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

$2\text{Na}_{\text{ТВ.}} = \text{Na}^+(\text{solv}) + \text{Na}^-(\text{solv})$

$[\text{Na}(\text{crypt-222})]\text{Na}$ – золотисто-желтый

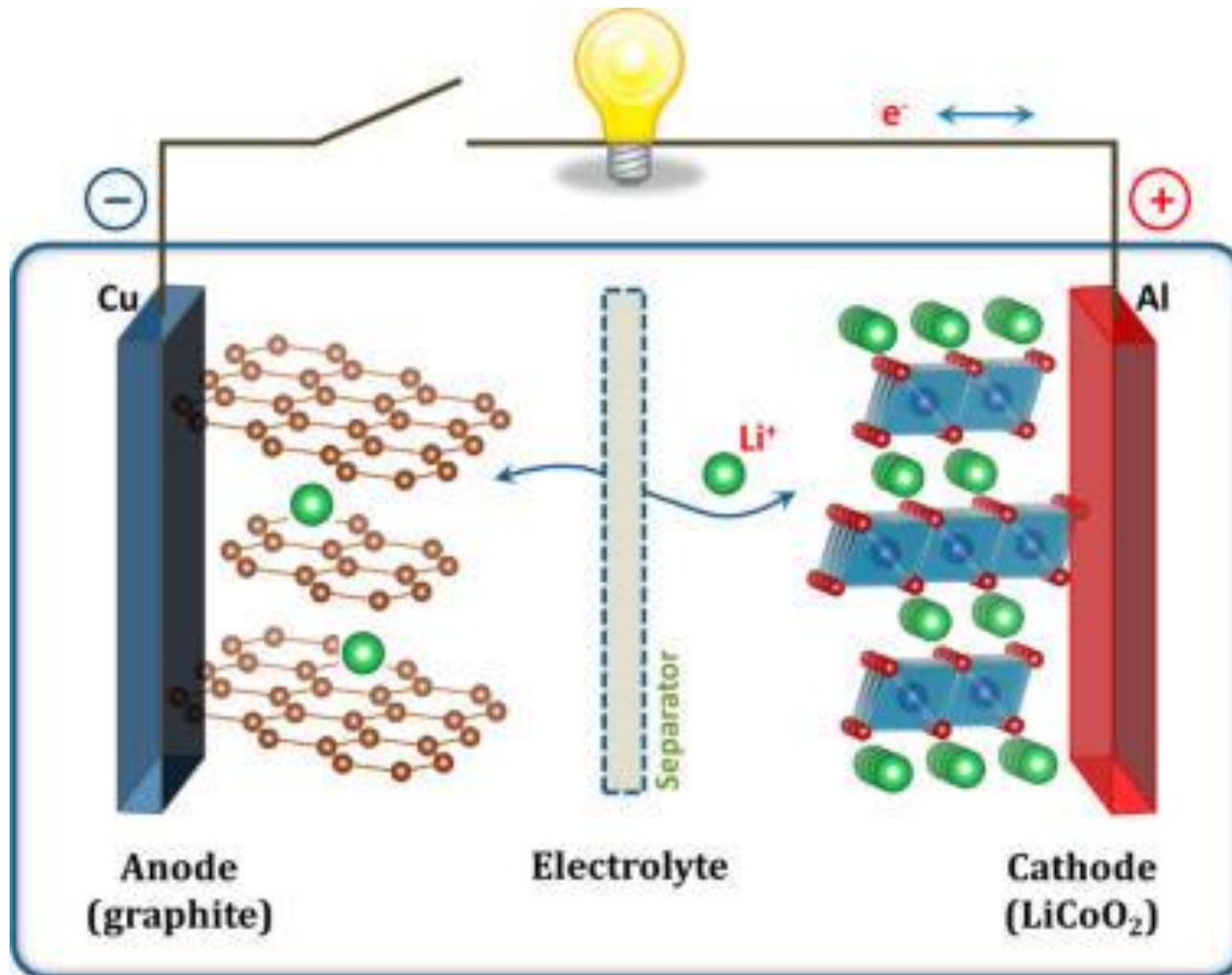
$r(\text{Na}^-) = 2,30 \text{ \AA}$ (как у I⁻!!! $r = 1,02 \text{ \AA}$ для Na^+)



Известны K^- , Rb^- , Cs^-



Li-ионные батареи



Литий – золото 21 века?

Li-ионные батареи

Катодные материалы: LiCoO_2 , LiNiO_2 ,
 LiMn_2O_4

Анодные материалы: графит (LiC_6),
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Электролиты: LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4



Первая коммерческая батарея 1991 г. (Sony)

