

# Литий.

## Общая характеристика элементов подгруппы 1А

Редкие щелочные элементы (Li, Rb, Cs) S-элементы.

-низкий потенциал ионизации первого электрона - от  $-3,79$  (Cs) до  $-5,39$  eV (Li).

-вторичный потенциал ионизации -  $-75,62 \rightarrow$  с. о. только +1

-связь ионная. Ковалентная может быть в газообразных молекулах ( $\text{Na}_2$ ,  $\text{Cs}_2$ ).

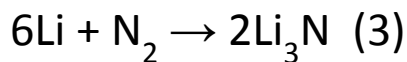
Химические и физические свойства меняются с↑ размера и массы атома.

# Общая характеристика элементов подгруппы 1А

- При переходе от лития к цезию последовательно уменьшается:
- температура плавления и теплота сублимации металлов (литий -  $t_{\text{пл}}^{\circ} = 180,2^{\circ}\text{C}$ ; цезий -  $t_{\text{пл}}^{\circ} = 28,5^{\circ}\text{C}$ );
- энергия образования кристаллических решеток всех солей, за исключением солей с очень небольшими анионами;
- эффективные размеры гидратированных ионов и энергии гидратации;
- прочность ковалентных связей в молекулах  $\text{M}_2$ ;
- потенциалы ионизации (литий -  $5,39\text{eV}$ , цезий -  $3,89\text{eV}$ ).

# Отличия лития от щелочных элементов

- Литий наименее активен.
- Он медленно реагирует с водой при 25°C. (натрий реагирует активно, калий воспламеняется, а рубидий и цезий реагируют с взрывом).
- Только литий реагирует с азотом (также как и магний):



- Гидрид лития стабильнее гидридов других щелочных элементов, его можно расплавить без разложения.
- При сжигании лития на воздухе или в кислороде образуется только  $\text{Li}_2\text{O}$ . (остальные ( $\text{M}_2\text{O}_2$ ) и надпероксиды ( $\text{MO}_2$ )).
- Гидроксид лития существенно менее растворим в воде, чем гидроксиды других ЩЭ.
- Растворимость различных литиевых солей заметно отличается от растворимости солей других ЩЭ.

$\text{LiF}$  мало растворим,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  хорошо растворимы, в том числе в спирте и ацетоне, плохо растворимы  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Сульфат лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) в отличие от сульфатов других ЩЭ не образует квасцов.

## Литий. Физические свойства

- Литий был открыт в 1817 году Арфведсоном в минерале петалите ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ) -  $(\text{Li}, \text{Na}) \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10})$ .
- Металлический литий был получен в 1818 году Деви разложением оксида лития.
- Литий достаточно хорошо распространен в природе. Его кларк составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  вес.%, что превышает содержание золота, серебра, ртути, сурьмы и олова.
- У лития два стабильных изотопа:  ${}^6\text{Li}$  (7,52%) и  ${}^7\text{Li}$  (92,48%)
- Имеет две полиморфные модификации:  $\alpha$  (25°C) кубическая объемноцентрированная и  $\beta$  (-133°C) кубическая гранецентрированная
- Плотность лития  $0,5534\text{г/см}^3$  – самый легкий металл
- Нормальный потенциал лития  $\phi^0$  - -3,02в; в растворе -2,1в (наиболее электроотрицательный)

# Литий. Химические свойства

Для лития характерны все реакции, что и для других щелочных металлов (протекают менее активно)

**Сухой воздух** – очень медленно и при нагревании

**Влажный воздух** – быстро  $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2$

**Кислород** (при нагревании) –  $\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}$

**Хлор, бром, фтор** – при комнатной температуре; **йод** – при нагревании

**Сера** (и ее пары), **углерод, кремний,  $\text{CO}_2$**  – при нагревании

**Водород** - 500-800°C

**Азот** – при комнатной температуре  $\text{Li}_3\text{N}$

**Разбавленные кислоты** – бурно  $\rightarrow$  соли +  $\text{H}_2$

**Концентрированная серная кислота** – медленно

**Концентрированная азотная** – бурно со взрывом

**Аммиак** –  $\text{NH}_{3(\text{ж})} + \text{Li} = \text{LiNH}_2$  (амиды) (растворы синего цвета)

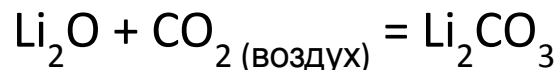
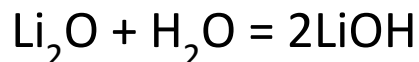
**Металлы** (кроме железа) – образует сплавы, за счет интерметаллидов или областей твердых растворов

**Органические соединения**, их галогенпроизводные – металорг.

# Химия соединений лития

## Соединения с кислородом

$\text{Li}_2\text{O}$  – бесцветное кристаллическое в-во (гранецентрированная кубическая решетка – типа флюорита)  $T_{\text{пл}}$  - 1570°C;  $T_{\text{кип}}$  - 2600°C



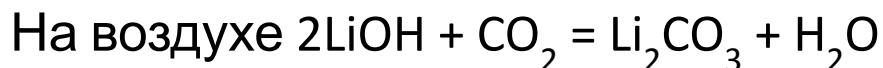
В присутствии оксида лития корродируют практически все металлы кроме платины, никеля, золота - ниже 1000°C

**Получение:** при  $t > 200^\circ\text{C}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{LiOH}$  - бесцветное кристаллическое в-во  $T_{\text{пл}}$  - 462°C

растворимость: 12,7 г/100г воды (20°C) и 17,5 г/100г воды (100°C).

При  $t > 1000^\circ\text{C}$  полностью диссоциирует  $2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$



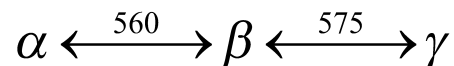
**Получение:**  $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$ ;  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{LiOH} + \text{BaSO}_4 \downarrow$

-Электролиз  $\text{LiCl}$  на ртутном катоде с последующей промывкой водой амальгамы лития  $\text{HgLi} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{Hg} + \text{H}_2 \uparrow$

-В промышленности  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{LiOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$

# Химия соединений лития

$\text{Li}_2\text{SO}_4$  - бесцветное кристаллическое в-во, имеет три полиморфные модификации (моноклинная, гексагональная, кубическая).



- растворимость высокая (коэффициент растворимости отрицательный)

-восстанавливается водородом (620-700°C), аммиаком (720-800°C) до сульфида лития

-Образует двойные сульфаты  $\text{MLiSO}_4$  (M –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ )

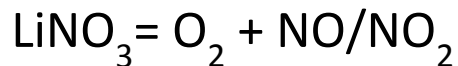
-Не образует квасцов  $\text{M}^1\text{Al}(\text{Fe})(\text{SO}_4)_2$

**Получение** -  $\text{LiCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

$\text{LiNO}_3$  – бесцветное кристаллическое в-во ( $t_{\text{пл}} 254^\circ\text{C}$ )

-растворимость высокая, но резко  $\downarrow$  с  $\uparrow$  температуры

-при  $t > 600^\circ\text{C}$



**Получение**  $\text{LiOH}(\text{LiCO}_3) + \text{HNO}_3 = \text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O} (+\text{CO}_2) \rightarrow$  упаривание и прокалка в вакууме

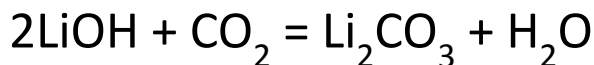
**Применение** высаливатель при экстракции

# Химия соединений лития

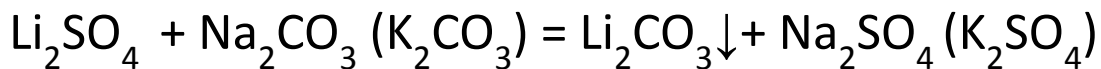
$\text{LiCO}_3$  бесцветное кристаллическое в-во ( $t_{\text{пл}} 254^\circ\text{C}$ ). Одно из важнейших в технологии лития

- Растворимость не высокая 1,33г/100г  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 21,5г/100г  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - 110,5г/100г  $\text{H}_2\text{O}$ ) коэффициент растворимости отрицательный
- В водных р-рах гидролизуется
- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (суспензия) +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  =  $2\text{LiHCO}_3$  (раствор)  $\rightarrow$  нагрев  $90^\circ\text{C}$   $\rightarrow$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (суспензия) +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

## Получение



В промышленности ( $90^\circ\text{C}$ )





# Химия соединений лития

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  – бесцветное кристаллическое вещество, термически устойчивое

Растворимость 1,5г/л

**Применение** в технологии для доизвлечения из маточных растворов

В аналитической химии – весовое определение лития

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  – диалюминат лития, белое кристаллическое вещество

Растворимость 0,05г/л

Из водных растворов кристаллизуется -  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

**Применение** в технологии для извлечения лития из сточных вод

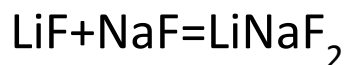
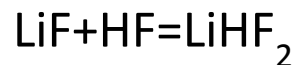
# Химия соединений лития

## Соединения лития с неметаллами

### Галогениды

**LiF** бесцветное кристаллическое вещество ( $t_{пл} 870^{\circ}\text{C}$ )

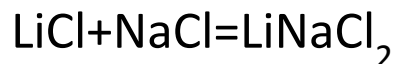
Растворимость 1,5г/л в воде, хорошо растворим в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$



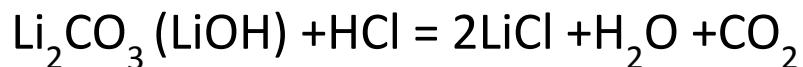
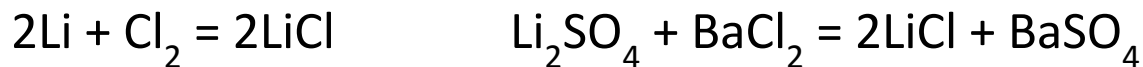
**Применение** – выделение из маточных растворов, присадка к электролиту при получении алюминия

**LiCl** бесцветное кристаллическое вещество ( $t_{пл} 614^{\circ}\text{C}$ ) важно для технологии лития

Чрезвычайно гигроскопичен (расплывается на воздухе) – используют как дегидратирующий агент



### Получение

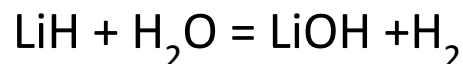


# Химия соединений лития

## Гидриды лития

**LiH** -бесцветное кристаллическое вещество, обладает высокой электропроводностью.

Электролиз в расплаве к – литий; а – H<sub>2</sub>



Можно использовать как источник водорода, в 1 кг – 2,8м<sup>3</sup> водорода

**LiAlH<sub>4</sub>** алюмогидрид лития, бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворим в органических растворителях

Используют в качестве растворителя в органическом синтезе

**LiBH<sub>4</sub>** боргидрид лития, белое кристаллическое вещество

Используют в качестве источника водорода, в 1кг – 4,1м<sup>3</sup> водорода.