

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 (Na_2 , Cs_2).

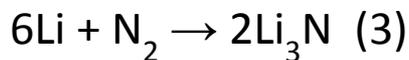
Химические и физические свойства меняются с↑ размера и массы атома.

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 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 Li_2O . (остальные (M_2O_2) и надпероксиды (MO_2)).
- Гидроксид лития существенно менее растворим в воде, чем гидроксиды других ЩЭ.
- Растворимость различных литиевых солей заметно отличается от растворимости солей других ЩЭ.

LiF мало растворим, LiCl , LiBr , LiI хорошо растворимы, в том числе в спирте и ацетоне, плохо растворимы Li_3PO_4 , Li_2CO_3 .

Сульфат лития (Li_2SO_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: α (25°C) кубическая объемноцентрированная и β (-133°C) кубическая гранецентрированная
- Плотность лития $0,5534\text{г/см}^3$ – самый легкий металл
- Нормальный потенциал лития ϕ^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, CO_2** – при нагревании

Водород - 500-800°C

Азот – при комнатной температуре Li_3N

Разбавленные кислоты – бурно → соли + 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)

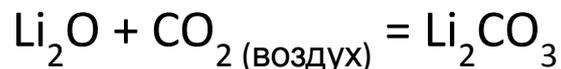
Металлы (кроме железа) – образует сплавы, за счет интерметаллидов или областей твердых растворов

Органические соединения, их галогенпроизводные – металорг.

Химия соединений лития

Соединения с кислородом

Li_2O – бесцветное кристаллическое в-во (гранецентрированная кубическая решетка – типа флюорита) $T_{\text{пл}}$ - 1570°C; $T_{\text{кип}}$ - 2600°C



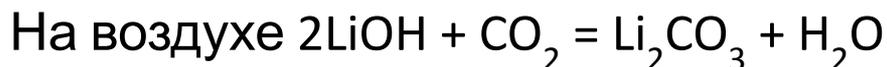
В присутствии оксида лития корродируют практически все металлы кроме платины, никеля, золота - ниже 1000°C

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

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 $2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$



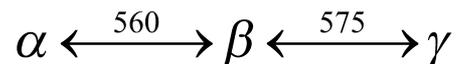
Получение: $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$; $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{LiOH} + \text{BaSO}_4 \downarrow$

-Электролиз 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

Li_2SO_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 MLiSO_4 (M – Na^+ , K^+ , NH_4^+)

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

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

LiNO_3 – бесцветное кристаллическое в-во ($t_{\text{пл}} 254^\circ\text{C}$)

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

-при $t > 600^\circ\text{C}$ $\text{LiNO}_3 = \text{O}_2 + \text{NO}/\text{NO}_2$

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

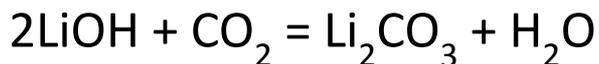
Применение высаливатель при экстракции

Химия соединений лития

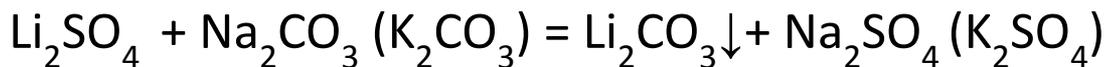
LiCO_3 бесцветное кристаллическое в-во ($t_{\text{пл}} 254^\circ\text{C}$). Одно из важнейших в технологии лития

- Растворимость не высокая 1,33г/100г H_2O (Na_2CO_3 - 21,5г/100г H_2O ; K_2CO_3 - 110,5г/100г H_2O) коэффициент растворимости отрицательный
- В водных р-рах гидролизуется
- Li_2CO_3 (суспензия) + CO_2 + H_2O = 2LiHCO_3 (раствор) \rightarrow нагрев 90°C \rightarrow Li_2CO_3 (суспензия) + CO_2 + H_2O
- $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

Получение



В промышленности (90°C)



Химия соединений лития

Li_3PO_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

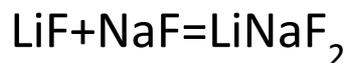
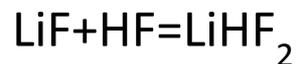
Химия соединений лития

Соединения лития с неметаллами

Галогениды

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

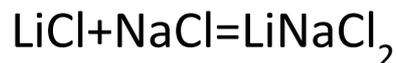
Растворимость 1,5г/л в воде, хорошо растворим в H_2SO_4 , HNO_3



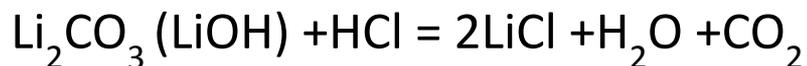
Применение – выделение из маточных растворов, присадка к электролиту при получении алюминия

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

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



Получение

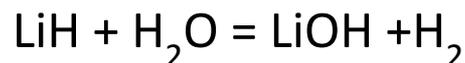


Химия соединений лития

Гидриды лития

LiH -бесцветное кристаллическое вещество, обладает высокой электропроводностью.

Электролиз в расплаве к – литий; а – H₂



Можно использовать как источник водорода, в 1 кг – 2,8м³ водорода

LiAlH₄ алюмогидрид лития, бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворим в органических растворителях

Используют в качестве растворителя в органическом синтезе

LiBH₄ боргидрид лития, белое кристаллическое вещество

Используют в качестве источника водорода, в 1кг – 4,1м³ водорода.